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

МАЙОРОВ ПАВЕЛ АНДРЕЕВИЧ

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

1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Асабина Елена Анатольевна, кандидат химических наук, доцент

Нижний Новгород – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.
ВВЕДЕНИЕ4
ГЛАВА 1. Фосфаты каркасного строения, включающие d-переходные
металлы IVB группы и элементы в степени окисления +213
1.1. Строение соединений структурных типов NaZr ₂ (PO ₄) ₃ (NZP) и
Sc ₂ (WO ₄) ₃ (SW)13
1.2. Известные фосфаты d-переходных металлов IVB группы и элементов в
степени окисления +218
1.3. Физико-химические свойства фосфатов с каркасами ${[L_2(PO_4)_3]^{p-}}_{3\infty}$,
включающих элементы в степени окисления +2
1.3.1. Теплофизические характеристики
1.3.2. Каталитические характеристики
1.3.3. Другие свойства и перспективы применения
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть
2.1 Объекты исследования
2.2 Методика синтеза и реактивы
2.3 Методы исследования и аппаратура46
2.3.1. Рентгенография
2.3.2. ИК-спектроскопия
2.3.3. Электронная микроскопия и микрозондовый анализ
2.3.4. Электронный парамагнитный резонанс
2.3.5. Измерения теплоемкости и температуропроводности
2.3.6. Исследование каталитических свойств
ГЛАВА 3. Синтез и комплексное исследование каркасных фосфатов,
включающих цирконий и металлы в степени окисления +256
3.1. Системы M _{0.5+x} M' _x Zr _{2-x} (PO ₄) ₃ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn)56
3.2. Системы $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; M' – Ni, Mg,
Cu, Co, Mn)64
3.3. Общие закономерности фазообразования в рядах M _{0.5+x} M' _x Zr _{2-x} (PO ₄) ₃ 74

ГЛАВА 4. Физико-химические свойства каркасных фосфатов, включающи	IX
цирконий и металлы в степени окисления +2	.78
4.1. Теплофизические характеристики	.78
4.1.1. Тепловое расширение	.78
4.1.2. Теплоемкость, фазовые переходы и термодинамические свойства	82
4.1.3. Температуропроводность и теплопроводность	.90
4.2. Каталитические характеристики	93
4.2.1. Поверхность и пористая структура катализаторов	93
4.2.2. Конверсия этанола на двойных фосфатах M _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	
(M – Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb)	.95
4.2.2. Конверсия этанола на тройных фосфатах M _{0.5+x} Ni _x Zr _{2-x} (PO ₄) ₃	
(M – Mn, Ca)	.99
ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	107
Приложение	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Семейство сложных неорганических фосфатов co 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 материалов с низким значением среднего разработки коэффициента малой анизотропии представляют теплового расширения при его 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)·10⁻⁶ K⁻¹ в

интервале температур 273–1273 К). 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 происходит которой изменение температуры изделии при В 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 октаэдротетраэдрическими 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 кислотно-основные свойства поверхности (например, ионов Zr⁴⁺ и O²⁻), и кристаллографических позиций возможность заселения элементами переменной степени окисления, способными к окислительновосстановительным 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 физикохимическое 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 $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (299 К) и $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (286 К) впервые обнаружены полиморфные переходы, связанные с изменением позиционной упорядоченности катионов свинца в полостях NZPструктуры. Определены фундаментальные характеристики этих веществ: структурные данные, теплоемкость и стандартные термодинамические функции в широком интервале температур. Рассчитана стандартная энтропия образования $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при T = 298.15 К.
- Выявлено влияние размерного фактора на коэффициенты теплового расширения в ряду фосфатов состава $MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (x = 0.5): Ca $Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3, PbCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3. Влияние заселенности полостей на тепловое расширение фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 проиллюстрировано для систем $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M Cd, Sr). На основании концентрационных зависимостей осевых термических коэффициентов линейного расширения ряда $Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ 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 M_{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

работа Проведена комплексная исследованию фазо-ПО 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, Ва). Полученные сведения о концентрационно-температурных пределах реализации твердых растворов каркасного строения в изученных системах могут быть полезны создании материалов при 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 расширения, обуславливающая теплового изотропные деформации керамики при действии перепадов температур и, следовательно, повышающая ее устойчивость к микрорастрескиванию. Температуро- и теплопроводность изученных фосфатных керамик оказались ниже, чем у распространенного материала, применяемого футеровки широко для теплоограждающих конструкций высокотемпературных печей,

стабилизированного диоксида В промышленного циркония. 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 концентрационнотемпературных полях реализации новых фосфатов NZP– и SW–структуры, образующихся в рядах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba);

– результаты структурного исследования сложных фосфатов $CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$, $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$, $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ при T = 298.15 K, а также $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ 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 (Иваново, 2021), международной научной конференции алсорбентов» «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 Metallurgical Engineering, Журнале and неорганической химии, Неорганические материалы 13 сборниках И тезисы докладов В 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 физико-химических методов исследования с использованием оборудования: порошковой современного рентгенографии (включая Ритвельда И съемки исследования методом В широком интервале температур), ИК-спектроскопии, электронной микроскопии И микрозондового анализа, электронного парамагнитного резонанса, метода лазерной вспышки измерения температуропроводности, адиабатической дифференциально-сканирующей вакуумной калориметрии, И 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.

<u>Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности</u>

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.

<u>Благодарности</u>

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 Часть работы. экспериментов проведена выполнения автором В ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов» (г. Москва), BO ΦΓΑΟΥ «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 В.И. Петькова, А.И. Пылинину, благодарит A.M. 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).

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

1.1. Строение соединений структурных типов NaZr₂(PO₄)₃ (NZP) и Sc₂(WO₄)₃ (SW)

Фосфат натрия-дициркония NaZr₂(PO₄)₃ (NZP) является наиболее известным членом обширного семейства соединений и твердых растворов, также именуемого NASICON. Кристаллическая структура этого соединения (а также его синтетических аналогов, содержащих Ti и Ge вместо Zr) впервые определена с помощью рентгенографических данных в 1968 г. Хагманом и Кьеркегардом [1]. Через 23 года в Югославии [2] изучена кристаллическая структура минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ (с примесями Na, Rb, Mn, Fe и Hf), который оказался природным аналогом фосфата натрия-дициркония и других изоструктурных ему соединений.

Структура типа NZP [3] характеризуется трехмерной топологией с ${[L_2(TO_4)_3]^{p-}}_{3\infty}$, образованным каркасом состава октаэдрами LO₆ и L – структурообразующий TO_4 (здесь октаэдрически тетраэдрами координированный катион, а Т – катион с тетраэдрической координацией). Эти полиэдры объединены общими атомами кислорода и образуют бесконечные колонки, направленные параллельно друг другу (вдоль кристаллографической оси $\overline{3}$, оси *с* элементарной ячейки).

B общем виде структура NZP-соединений описывается кристаллохимической формулой $\mathbf{M1}_{0\to1}^{[6]}\mathbf{M2}_{0\to3}^{[8]}\{[\mathbf{L}_2(\mathbf{TO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ [4], где верхние индексы показывают координационное число катиона В соответствующей кристаллографической позиции, нижние – заселенность позиции. Каркас содержит трехмерные полости, образующиеся в местах каналов, пронизывающих структуру. Катионы, пересечения сквозных расположенные в полостях, нейтрализуют заряд каркаса р. Существует два типа полостей (позиции M1 и M2), различающихся по форме и размерам (Рис. 1) и доступных для внедрения катионов. Позиция М1 расположена в

центре полости, заключенной между треугольными гранями двух соседних октаэдров LO_{6} . При рассмотрении в направлении оси *с* ячейки эта полость представляет собой искаженную тригональную антипризму. В проекции на плоскость *ab* позиция **M1** находится внутри треугольника, вершинами которого являются позиции **M2**, окруженные, в свою очередь, восемью атомами кислорода. Таким образом, на одну полость **M1** в структуре NZP приходится три полости **M2** большего размера. Различная координация катионов, занимающих полости **M1** и **M2**, обуславливает различные диапазоны их возможных размеров.



Рис. 1. Фрагмент структуры NaZr₂(PO₄)₃, пр. гр. $R\bar{3}c$.

В зависимости от заряда каркаса оба типа полостей NZP-структуры могут быть полностью или частично заселены катионами или же оставаться вакантными. В частности, согласно [1], родоначальник семейства фосфат натрия-дициркония NaZr₂(PO₄)₃ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\overline{3}c$ (Z = 6) и параметрами ячейки a = 8.8045(2) Å, c = 22.7585(9) Å. В его структуре позиция **M1** представляет собой удлиненную антипризму с расстоянием 2.6 Å от ее центра до шести ближайших атомов кислорода, а позиция **M2** окружена восемью атомами кислорода на расстояниях от ~2.5-2.9 Å и еще двумя атомами на расстоянии ~3.3 Å. При нормальных условиях наблюдается практически полное

заселение ионами натрия позиций **M1**, а позиции **M2** – вакантны. В случае же фосфата пентанатрия-гафния Na₅Hf(PO₄)₃ (пр. гр. *R*32, Z = 6, a = 9.15600(6), c = 22.2514(2) Å) по данным [5] в структуре полностью заселены оба типа полостей, причем катион в позиции **M1** окружен шестью ближайшими атомами кислорода на ~2.3–2.8 Å, а в **M2** – восемью ближайшими на расстояниях ~2.5–2.9 Å. Различные варианты заселения катионами каркаса и полостей могут приводить к искажению NZP-ячейки по сравнению с пространственной группой $R\bar{3}c$ родоначальника семейства вплоть до триклинной симметрии (например, LiZr₂(PO₄)₃ кристаллизуется в пр. гр. $C\bar{1}$, Z = 4 [6]).

В целом. сочетание жесткой ковалентной постройки каркаса ${[L_2(TO_4)_3]^{p-}}_{3\infty}$ и набора полостей, способных быть заселенными или вакантными, обуславливают широкий диапазон ионных замещений в NZPструктуре при сохранении ее устойчивости. Так, в NZP-полости могут входить катионы в степенях окисления от +1 до +4 с радиусами (по Шеннону) от 0.69 до 1.67 Å. Каркас структуры в известных NZP-соединениях предпочтительно заселяют относительно небольшие высокозарядные ионы, но в наиболее общем случае это могут быть катионы в степенях окисления от +1 до +5 с радиусом 0.53–1.02 Å: Nb⁺⁵, Ta⁺⁵, Ti⁺⁴, Zr⁺⁴, Hf⁺⁴, Ge⁺⁴, Sn⁺⁴⁺, Mo⁺⁴, U⁺⁴, Sc⁺⁴, Y⁺³, V⁺³, Cr⁺³, Fe⁺³, Al⁺³, Ga⁺³, In⁺³, Ti⁺³, Mg⁺², Mn⁺², Cu⁺², Co⁺², Ni⁺², Zn⁺², Na⁺ и др. Большая часть соединений NZP-строения содержит в качестве анионообразующего тетраэдрически координированного элемента фосфор. И хотя в литературе известны также представители NZP-семейства, в которых Р⁺⁵ частично или полностью замещен на Si⁺⁴, Ge⁺⁴, As⁺⁵, V⁺⁵, S⁺⁶ и др., в исследовании внимание сфокусировано более настоящем на распространенных и устойчивых фосфатах каркасного строения.

Вольфрамат скандия Sc₂(WO₄)₃ (SW) также является родоначальником структурного типа большого количества соединений, в том числе фосфатов. Структура вольфрамата скандия впервые изучена С. Абрахамсом и Дж. Бернштейном в 1966 г. [7]. К типу SW относятся некоторые сложные

фосфаты d-переходных металлов IV группы, а также вольфраматы и молибдаты металлов в степени окисления +3 с небольшим ионным радиусом [8].

Состав всевозможных соединений структуры вольфрамата скандия в целом отражается формулой $M_nL_2(TO_4)_3$, где M – позиция катиона в полостях структуры с координационным числом 4 или 5, а n для известных SW-соединений принимает целые или дробные значения в интервале от 0 до 3, хотя теоретически возможное количество доступных для заселения катионами позиций в полостях намного больше.

Структурный тип вольфрамата скандия топологически близок к типу NZP (Рис. 2). Сам $Sc_2(WO_4)_3$, а также его синтетические аналоги $Sc_2(MoO_4)_3$, $Al_2(WO_4)_3$, $Lu_2(WO_4)_3$ и $Y_2(WO_4)_3$ кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой *Рпса*, на их кристаллографическую элементарную ячейку приходится четыре формульных единицы (Z = 4). Каркас структуры родоначальника SW-семейства образован группировками из двух октаэдров ScO₆, соединяющих вершины трех тетраэдров WO₄. Каждый такой октаэдр связан с шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр – с четырьмя октаэдрами. В NZP-структуры, отличие OT колонки октаэдро-тетраэдрических каркасобразующих группировок ориентированы поочередно двух В непересекающихся направлениях, параллельных осям $\overline{3}$.



Рис. 2. Фрагмент структуры Sc₂(WO₄)₃, пр. гр. *Рпса*.

Небольшие по размеру полости между колонками полиэдров связаны между собой в объемную сеть каналов. В SW-структуре различают три типа

каналов, неодинаковых по своим геометрическим параметрам: каналы I и II пронизывают каркас вдоль одного из кристаллографических направлений (оси *а* в установке *Pnca*), а каналы III вида имеют вид дендритоподобной ломаной линии, проходящей перпендикулярно им.

В структуре родоначальника семейства Sc₂(WO₄)₃ позиции полостей остаются вакантными, а сечения каналов в наиболее узких местах составляют 1.0 Å для каналов I типа, 1.1 Å для II и 0.9 Å для III типа.

Наиболее часто [9-11], структурный тип SW включает сложные фосфаты, содержащие в полостях небольшие катионы в степенях окисления +1, +2 или +3, а в позициях каркаса L – катионы в степени окисления +3 или +4. Область изоморфных замещений и наборов катионов в этом структурном типе заметно уже, чем у NZP-соединений. Внедрение катионов в полости структуры фосфатов SW-типа часто приводит к искажению их ячейки с понижением ее симметрии до моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$, Z = 4). К таким относится, например, низкотемпературная молификация веществам α -Li₃Fe₂(PO₄)₃ [12] или многие фосфаты состава M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ с ионами M²⁺ небольших радиусов (Ni, Co и др. [13-19]. Однако среди фосфатов известны и отдельные представители ромбической модификации, В частности, высокотемпературная модификация γ -Li₃Fe₂(PO₄)₃ (пр. гр. *Pcan*, Z = 4) [20].

Стойкость структур NZP и SW к изменению химического состава, а также температуры и давления, обусловлена их относительно жесткими структурообразующими каркасами с прочными связями внутри полиэдрических группировок и равномерно распределенными полостями, служащими буферами при искажениях каркаса, возникающих при его термических, барических или композиционных деформациях.

Благодаря широкому изоморфизму катионов в кристаллографических позициях NZP и SW-структур, набор возможных составов соединений и твердых растворов становится весьма обширным. Факт, что фосфаты с самыми разными катионными композициями, принадлежат к одному и тому же структурному типу, является предпосылкой для прогнозирования

составов твердых растворов замещения с различными комбинациями катионов, а также для плавного изменения и регулирования их свойств.

1.2. Известные фосфаты d-переходных металлов IVB группы и элементов в степени окисления +2

Среди каркасного строения подробно веществ достаточно охарактеризованы двойные фосфаты, в которых позиции каркаса занимают Ti, Zr или Hf, а позиции полостей – низкозарядные катионы. Двойные фосфаты, включающие в полости металлы в степени окисления +2, интенсивно исследователями перспективных изучались В качестве материалов с регулируемым тепловым расширением. Такие соединения кристаллизуются в структурных типах NZP и SW. Многие из них способны образовывать ряды твердых растворов со сходной структурой.

Известные фосфаты M_{0.5}L₂(PO₄)₃ (М – металл в степени окисления +2, L – Ti, Zr, Hf) приведены в Табл. 1-3.

Bce титансодержащие фосфаты указанного состава являются структурными аналогами NaZr₂(PO₄)₃ (NZP) (Табл. 1). Катионы металла в +2степени занимают окисления В них половину октаэдрически По координированных позиций полостей. результатам исследований большинства рассматриваемых соединений в их структурах происходит упорядоченное чередование занятых и вакантных полостей (M1) внутри колонок полиэдров, ориентированных вдоль оси с ячейки. Это упорядочение приводит к понижению симметрии структуры до пр. гр. $R\bar{3}$ (по сравнению с пр. гр. $R\bar{3}c$ родоначальника семейства).

В ряду $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ увеличение ионного радиуса M^{2+} от никеля к барию приводит к росту длин связей М–О в структуре фосфатов [21-28], высоты занятых катионами полостей и соответствующему возрастанию параметра *с* ячейки.

	$r(M^{2+})^*$,	Температура		8	8	Литера-
Μ	Å	синтеза, К	Пр. гр.	<i>a</i> , A	с, А	тура
Ni	0.69	1023	R3	8.461	20.977	[22]
Mg	0.72	1173	$R\bar{3}c(R\bar{3})$	8.490	20.980	[23, 24]
Cu	0.73	873	RĪ	8.460	21.880	[25]
Zn	0.74	923	$R\bar{3}$	8.457	21.163	[22]
Co	0.745	523 (гидротермальный метод), 1023 (золь-гель)	R3(R32)	8.510	21.035	[26, 27]
Mn	0.83	523 (гидротермальный метод), 1273 (твердофазный)	R3(R3)	8.520	21.090	[27, 28, 29]
Cd	0.95	1123	RĪ	8.456	21.56	[28]
Ca	1.00	1273	$R\bar{3}$	8.368	22.010	[24, 28]
Sr	1.18	1173	RĪ	8.311	22.667	[24, 28]
Pb	1.19	1223	RĪ	8.298	22.700	[28]
Ba	1.35	1200	$R\bar{3}c$	8.342	23.010	[24]

Таблица 1. Известные фосфаты состава M_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ (М – металл в степени окисления +2, структурный тип NZP).

^{*} Радиусы M^{2+} приведены для КЧ 6; $r(Ti^{4+}, KЧ 6) = 0.61$ Å.

Большинство известных титансодержащих фосфатов получено золь-гель методом, и в большинстве случаев фосфаты с более крупными катионами в полостях имели более высокие температуры синтеза. К повышению температуры термообработки приводило использование для синтеза твердофазного метода (например, в случае Mn_{0.5}Ti₂(PO₄)₃). Более низкие температуры наблюдались при получении образцов гидротермальным методом, а также вариацией золь-гель метода – методом Печини.

Строение фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 вида $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (Табл. 2) в значительной степени зависит от размера катиона в степени окисления +2 и его координационных возможностей.

		,						
	$r(\mathbf{M}^{2+})^*,$	Температура	Пр. гр.					
М	Å		(структурный	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	β , °	Лит-ра
		синтеза, к	тип)					
Ni	0.55	923	$P2_l/n$ (SW)	8.840	8.924	12.385	90.53	[19]
Mg	0.57	1073	$P2_1/n$ (SW)	8.895	8.851	12.425	90.60	[30]
Cu	0.57	873	$P2_l/n$ (SW)	8.841	8.925	12.389	90.53	[19]
Co	0.58	973	$P2_l/n$ (SW)	8.840	8.928	12.389	90.54	[19]
Zn	0.60	1073	$P2_l/n$ (SW)	8.842	8.929	12.389	90.54	[19, 30]
Mn	0.66	973	$P2_l/n$ (SW)	8.843	8.931	12.390	90.55	[19, 31]
Cd	0.95	1023	$R\bar{3}$ (NZP)	8.838	-	22.286	-	[32]
Ca	1.00	1173	R3 (NZP)	8.777	-	22.660	-	[33]
Sr	1.18	1173	R3 (NZP)	8.690	-	23.330	-	[34]
Pb	1.33	1023	$R\bar{3}$ (NZP)	8.680	-	23.460	-	[35]
Ba	1.35	1473	<i>R</i> 3, <i>R</i> 3 <i>c</i> (NZP)	8.750	-	23.225	-	[33]

Таблица 2. Известные фосфаты состава M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (М – металл в степени окисления +2).

^{*} Радиусы M^{2+} приведены для КЧ 6 в структуре NZP и для КЧ 4 в структуре SW; $r(Zr^{4+}, KЧ 6) = 0.72$ Å.

Фосфаты такого состава с катионами М небольших ионных радиусов (Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn) относятся к структурному типу вольфрамата скандия и кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. *P*2₁/*n*). Как и в предыдущем случае, большинство рассматриваемых фосфатов получено золь-гель методом синтеза. Образование кристаллических SW-фаз наблюдается при сравнительно невысоких температурах, верхние пределы термической стабильности обычно также невысоки (не более 1273 К).

Фосфаты циркония с достаточно крупными ионами M – Cd, Ca, Sr, Pb, Ва кристаллизуются в тригональной сингонии и являются структурными аналогами фосфата натрия-дициркония. Приводимые в литературе температуры синтеза и пределы термической стабильности NZP-фаз обычно заметно выше, чем для изоформульных SW-фосфатов.

Литературные данные о фосфатах, каркас которых образован катионами Hf^{4+} , а полости включают катионы в степени окисления +2, очень ограничены (Табл. 3), вероятно, вследствие дороговизны гафнийсодержащих реактивов. Однако имеющиеся сведения позволяют сделать заключение, что близость ионных радиусов циркония и гафния приводит к аналогичным закономерностям структурообразования для $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $M_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$. В частности, фосфат $Cu_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$ с небольшим по радиусу катионом в полостях кристаллизуется в SW-типе структуры, а фосфаты, включающие в полости крупные катионы Cd, Ca и Sr – в NZP-типе. Наблюдаются искажения ячеек и тенденция роста температуры синтеза с радиусом иона в полостях, аналогичные цирконийсодержащим фосфатам.

Из сопоставления известных данных о титан-, цирконий- и гафнийсодержащих фосфатах $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$ видно, что их строение напрямую зависит от размерного фактора. Влияние размера ионов особенно заметно для фосфатов, включающих в полости структуры небольшие ионы Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn. Для них с ростом радиуса каркасообразующего катиона от $r(Ti^{4+}) = 0.61$ Å до $r(Hf^{4+}) = 0.71$ Å и $r(Zr^{4+}) = 0.72$ Å происходит изменение структурного типа и симметрии элементарной ячейки фосфатов $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$.

По-видимому, оптимальные условия для формирования структуры SW реализуются в случае, когда средний ионный радиус катионов в полостях не превышает таковой для каркасообразующих ионов. Если размер катиона M^{2+} становится больше размера катионов L^{4+} , то формируется структура NZP.

Таблица 3. Известные фосфаты состава M_{0.5}Hf₂(PO₄)₃ (М – металл в степени окисления +2).

	$r(M^{2+})^*$	Температура	Пр. гр.					
Μ	λ (IVI),		(структурный	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	$\beta, ^{\circ}$	Лит-ра
	A	синтеза, к	тип)					
Cu	0.57	1023	$P2_1/n$ (SW)	8.850	8.972	21.770	123.90	[36]
Cd	0.95	1073	R3 (NZP)	8.840	-	22.180	-	[36]
Ca	1.00	1173	R3 (NZP)	8.740	-	22.620	-	[36, 37]
Sr	1.18	1473	$R\bar{3}$ (NZP)	8.658	-	23.290	-	[36, 37]

^{*} Радиусы M^{2+} приведены для КЧ 6 в структуре NZP и для КЧ 4 в структуре SW; $r(Hf^{4+}, KЧ 6) = 0.71$ Å.

Все приведенные в Табл. 2 и 3 SW-фосфаты кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/n$, тогда как симметрия изоформульных им NZP-фосфатов (Табл. 1-3) может быть различной. Отдельные представители, согласно структурным данным, кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$, подобно родоначальнику семейства NaZr₂(PO₄)₃. В большинстве же случаев частичное заполнение катионами полостей структуры типа **M**1 (а не полное, как в NaZr₂(PO₄)₃) приводит к некоторому искажению симметрии ячейки, причем наиболее распространенной среди NZP-фосфатов состава $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$ является пр. гр. $R\bar{3}$.

Изо- и гетеровалентные изоморфные замещения ионов в структурах типов SW и NZP могут происходить как в самом каркасе, так и в его полостях. В [38-39] изучены ряды фосфатов Mn_{0.5-x}M_xTi₂(PO₄)₃ (M – Co, Ca;

Табл. 4) NZP-типа, включающие в полости структуры разносортные металлы +2.Некоторое В степени окисления различие ионных радиусов взаимозамещающихся ионов (Co²⁺ и Mn²⁺; Mn²⁺ и Ca²⁺) в изученных системах делает возможным образование непрерывных твердых растворов в пределах $0 \le x \le 0.5$. Симметрия ячейки при таких замещениях остается неизменной. В обоих рядах наблюдается монотонное увеличение высоты ячейки с с увеличением радиуса замещающего катиона, а ее ширина а зависит от соответствующих структурных деформаций (происходит разворот И скручивание колонок полиэдров, в результате чего параметр а может уменьшаться).

Таблица 4. Кристаллографические характеристики фосфатов $Mn_{0.5-x}M_xTi_2(PO_4)_3$ с M – Co, Ca (структурный тип NZP, пр. гр. $R\bar{3}$).

Состав	a, Å	<i>c</i> , Å
Co _{0.5} Ti ₂ (PO ₄) ₃	8.492	20.900
$Mn_{0.25}Co_{0.25}Ti_2(PO_4)_3$	8.497	20.971
$Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	8.510	21.026
$Mn_{0.25}Ca_{0.25}Ti_2(PO_4)_3$	8.425	21.576
$Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	8.376	22.026

Согласно [40], образование твердого раствора NZP-структуры возможно и при более сильном различии радиусов ионов M^{2+} в ее полостях в ряду $Ca_{0.5-x}Mg_xTi_2(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.5$). Однако по данным этой работы крайние члены этой системы кристаллизуются в различных пространственных группах ($R\bar{3}c$ для фосфата Mg, $R\bar{3}$ – для Ca; Табл. 1). В результате при постепенной замене Ca²⁺ на Mg²⁺ на рентгенограммах фосфатов постепенно уменьшаются, а затем исчезают отражения с индексами (0 0 3), (1 0 1) и (3 0 3), присутствующие для фосфатов пространственной группы $R\bar{3}$, но запрещенные в $R\bar{3}c$. Все параметры ячеек фосфатов уменьшаются с ростом *x* в соответствии с уменьшением среднего радиуса катиона в полостях структуры.

Изовалентные замещения ионов в полостях NZP-каркаса цирконийсодержащих фосфатов изучены в системе $Ca_{0.5-x}Mg_xZr_2(PO_4)_3$ $(0 \le x \le 0.2)$ [41, 42] и в рядах, приведенных в Табл. 5. Поскольку ноны M²⁺ малых радиусов дестабилизируют NZP-структуру, в ряду Cd-Co-содержащих фосфатов получен ограниченный твердый раствор, а в Ca-содержащих системах – непрерывные. Во всех рассмотренных рядах наблюдалось увеличение параметра *с* и уменьшение параметра *а* ячейки с ростом среднего радиуса катионов, занимающих полости структуры.

 Таблица
 5.
 Кристаллографические
 характеристики
 фосфатов

 M_{0.5-x}M'_xZr₂(PO₄)₃ (структурный тип NZP).

x	Пр. гр.	a, Å	<i>c</i> , Å	Лит-ра
0.25	RĪ	8.838	22.286	[32]
0.125	RĪ	8.776	22.873	[43]
0.25		8.757	23.035	
0.325		8.752	23.098	
0.125	RĪ	8.753	22.999	[43]
0.25		8.744	23.134	
0.325		8.749	23.098	
	x 0.25 0.125 0.25 0.325 0.125 0.25 0.325	xПр. гр.0.25R30.125R30.250.3250.125R30.250.3250.3250.325	xПр. гр. a , Å0.25 $R\bar{3}$ 8.8380.125 $R\bar{3}$ 8.7760.25 $R\bar{3}$ 8.7570.3258.7520.125 $R\bar{3}$ 8.7530.25 $R\bar{3}$ 8.7440.3258.749	xПр. гр.a, Åc, Å 0.25 $R\bar{3}$ 8.838 22.286 0.125 $R\bar{3}$ 8.776 22.873 0.25 $R\bar{3}$ 8.757 23.035 0.325 8.752 23.098 0.125 $R\bar{3}$ 8.753 22.999 0.25 8.744 23.134 0.325 8.749 23.098

Рост заселенности полостей катионами M^{2+} возможен за счет гетеровалентных замещений ионов L^{4+} в каркасе структуры фосфатов $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$ на ионы меньшего заряда. В [44-46] подробно изучено фазообразование в рядах фосфатов общей формулы $M_{0.5(1+x)}R_xL_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Ca, Sr, Cd, Pb, Ba; R – Al, Cr, Fe; L – Ti, Zr), где катион в степени окисления +3 участвует в образовании каркаса SW- или NZP-структуры. В этих системах получены ограниченные твердые растворы.

При этом фосфаты с небольшими (относительно каркасобразующего иона) катионами в полостях характеризуются SW-структурой, а со сравнительно крупными – относятся к NZP-типу.

Таким образом, в литературе хорошо изучены SW- и NZP-фосфаты, включающие в полости структуры металлы в степени окисления +2, а в каркас – катионы в степени окисления +4 и +3. Данные же о фосфатах, где катионы в степени окисления +2 совместно с высокозарядными катионами образуют каркас структуры, носят фрагментарный характер. В NZP-типе кристаллизуются соединения и твердые растворы состава $[M_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3]$ (M - Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn) [47], $Na_{1+2x}[Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$ $(0 \le x \le 1)$ [48], $Li_{2.6}Na_{0.4}[NiZr(PO_4)_3]$ [49], $Na_3[MZr(PO_4)_3]$ (M - Zn, Mn) [50] (в квадратных скобках показаны каркасы).

Сведения о фазообразовании сложных фосфатов, включающих катионы в степени окисления +2 одновременно в каркас и полости структур типа NZP и вольфрамата скандия, в литературе еще более отрывочны. Имеются данные о существовании фосфатов SW-типа $Mg_{0.5+x}[Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$ ($0 \le x \le 1.0$) [51], а также NZP-фосфатов M[Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃] (M - Ca, Sr) [52], $Cd_{0.5+x}[Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$ [53], $Ca_{0.5+x}[Zn_xE_{2-x}(PO_4)_3]$ ($E - Ti, Zr; 0 \le x \le 0.5$) [52, 54], $Ca[Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3]$ [55].

Известные фосфаты со значительным содержанием катионов М²⁺ составов MZr(PO₄)₂ (M – Ca, Sr, Ba) [56] и M_{3.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃ (M – Sr, Ba) [57] относятся к иным структурным разновидностям. Фосфат CaZr(PO₄)₂, синтезированный осадительным методом, кристаллизовался в моноклинной сингонии. Полученный твердофазным методом BaZr(PO₄)₂ описан как аналог минерала явапаита KFe(SO₄)₂ (моноклинная сингония, пр. гр. C2/m). Соединения вида MZr(PO₄)₂, где M – Ca, Sr, Ba, являющиеся продуктами ионного обмена водорода дигидрофосфата циркония на ионы щелочноземельных металлов из водных растворов соответствующих солей и дальнейшей дегидратации образовавшихся кристаллогидратов, характеризовались слоистым мотивом структуры. Фосфаты Sr_{3.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃ и Ва_{3.5}Zr_{0.5}(PO₄)₃ кристаллизовались в структурном типе минерала эвлитина (кубическая сингония, пр. гр. $I\bar{4}3d$). Следует отметить, что для получения двойных фосфатов циркония и щелочноземельных металлов в виде однофазных продуктов требовалось использование высоких температур (1273–1673 K).

В целом, особенности строения NZP- и SW-фосфатов обуславливают большое разнообразие возможных заместителей в каркасе и полостях (часто с образованием широких рядов твердых растворов) при сохранении исходного структурного мотива. Каркасные фосфаты, включающие металлы в степени окисления +2, представляют интерес как материалы с повышенными теплофизическими характеристиками (в частности, малым тепловым расширением). Поэтому для научных и практических целей является важным выявление корреляций между строением и свойствами в системах двойных и более сложных фосфатов.

Однако сведения о роли катионов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов ограничены. Имеются широкие нереализованные возможности синтеза, изучения строения и свойств новых фосфатов металлов в степени окисления +2 и +4 с различными ионными радиусами. При этом, согласно изученным литературным данным, среди каркасобразующих элементов именно цирконий обеспечивал наиболее широкие возможности адаптации структуры фосфата к катионному составу. Состав возможных SW-И NZP-цирконийсодержащих фосфатов, включающих металлы в степени окисления +2 одновременно в позиции каркаса и полостей структуры, может быть спрогнозирован в виде формулы $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$ (M, M' – металлы в степени окисления +2).

Необходимым аспектом при изучении фосфатов каркасного строения является исследование влияния катионного состава на структурные особенности. Исходя из кристаллохимических принципов, изоморфное замещение циркония на металл в степени окисления +2 возможно в широких пределах, если ионные радиусы взаимозамещающихся элементов

сопоставимы друг с другом. Таким образом, широкие ряды твердых растворов могут быть спрогнозированы в системах, где относительная разность радиусов каркасобразующих ионов Zr^{4+} и M'^{2+} не превышает 15% (Табл. 6). Принимая во внимание размерный фактор, в качестве каркасобразующих элементов в рядах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ могут быть предложены M' - Ni, Mg, Cu, Co, Mn.

Таблица 6. Геометрический параметр возможности изоморфного замещения Zr⁴⁺ на M²⁺ в октаэдрически координированных позициях каркаса [21].

M ²⁺	Be	Ni	Mg	Cu	Co	Mn	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
$\Delta r/r_{\rm min}, \%$	60	4	0	1	3	15	32	39	64	65	88

1.3. Физико-химические свойства фосфатов с каркасами {[L₂(PO₄)₃]^{p-}}_{3∞}, включающих элементы в степени окисления +2

1.3.1. Теплофизические характеристики

Изоморфная смесимость и различные варианты распределения катионов металлов в ортофосфатах со структурными каркасами вида $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ обуславливают возможности регулирования их полезных физико-химических свойств. Гибкость и прочность каркасной постройки обуславливается объединением по вершинам LO_6 -октаэдров и PO_4-тетраэдров в структуре. Такие особенности строения обуславливают высокую стабильность каркасных фосфатов к действию экстремальных факторов окружающей среды, в частности, высоких температур и тепловых ударов (Табл. 7 [58, 59]).

Способность керамических материалов выдерживать тепловые удары напрямую связана с их *тепловым расширением*, которое численно можно охарактеризовать с помощью коэффициента термического расширения (относительное приращение значения параметра l при повышении температуры T на один градус): $\alpha_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}$, K⁻¹ [60]. Под l здесь понимается любой линейный или угловой параметр элементарной ячейки, межатомное расстояние или угол связи, объем ячейки, длина изделия и т. п. Тепловое расширение кристаллической решетки и кристаллической структуры соединений изучают методом терморентгенографии, расширение изделий измеряют методом дилатометрии.

Таблица 7. Термическая стабильность фосфатов состава $M_{0.5}L_2(PO_4)_3 (L - Ti, Zr).$

Состав	Температура плавления (разложения), К
Co _{0.5} Ti ₂ (PO ₄) ₃	1023
$Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	953
$Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	1023
$Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	1173
$Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	1641
$Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	1273
$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	1973
$Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	1973
$Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	1973

Под терморентгенографией понимают рентгенографическое исследование моно- и поликристаллов в широком интервале температур. Этот метод является одним из основных экспериментальных методов высокотемпературной кристаллохимии, поскольку позволяет получить прямую информацию о термическом изменении структурных параметров, в первую очередь – расширении кристаллической решетки, а также о преобразовании кристаллической структуры на атомном уровне [60].

Дилатометрией называют метод исследования, основанный на изменении размеров тел в условиях программируемого воздействия температуры или других внешних факторов (давления, электрических и магнитных полей и др.) Результаты дилатометрических исследований позволяют судить о термическом расширении материала, из которого

изготовлен образец, и о происходящих в этом материале фазовых превращениях на основании изменения его длины.

Поскольку специалистов В области теплового расширения неорганических соединений в первую очередь интересует характеристика изменений элементарной ячейки соединений с ростом температуры, большая часть термических исследований каркасных фосфатов выполнена методом терморентгенографии. Так, материалы структурного типа NZP с гексагональной ячейкой характеризуются термическими тремя коэффициентами линейного расширения (ТКЛР): измеренными параллельно (α_c) и перпендикулярно (α_a) главной оси третьего порядка кристалла, и средним коэффициентом теплового линейного расширения: $\alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$. Анизотропия теплового расширения определяется как модуль разности коэффициентов $|\alpha_a - \alpha_c|$.

Основываясь на литературных данных, авторы [58, 61] разработали систему эмпирических закономерностей терморасширения NZP-материалов. Рассмотрим ее на примерах соединений, содержащих полностью и частично заполненные позиции полостей внутри колонок каркасобразующих октаэдров и тетраэдров.

В структуре NZP-фосфатов, описываемых общей формулой $AL_2(PO_4)_3$ (A – щелочной металл; L – Ti, Zr, Hf), полости внутри колонок полиэдров (**M1**) полностью заселены. При нагревании таких соединений ионные связи A–О расширяются намного больше, чем связи L–O и P–O (со значительной долей ковалентной составляющей). Тригональная антипризма вокруг позиции катиона металла A^+ увеличивается в размерах и удлиняет колонку каркасобразующих полиэдров вдоль кристаллографической оси c ($\alpha_c > 0$), вследствие чего связанные вершинами октаэдры LO₆ и тетраэдры PO₄ претерпевают развороты, вызывая искажения углов в полиэдрах. При этом расстояние между соседними колонками полиэдров сокращается. В большинстве соединений $AL_2(PO_4)_3$ это уменьшение расстояния между колонками перекрывает эффект от растяжения длин связей L–O и P–O, и в

итоге структура сжимается вдоль оси a ($\alpha_a < 0$). В случае, если в состав NZPфосфата $AL_2(PO_4)_3$ входит достаточно крупный катион A^+ , то октаэдр AO_6 уже при комнатной температуре будет заметно деформирован и вытянут вдоль оси c. В этом случае при нагревании вещества деформации его структуры вдоль осей a и c будут минимальны. Таким образом, фосфаты с крупными катионами в полостях будут характеризоваться малым тепловым расширением.

Значительная часть работ по термокристаллохимии NZP-фосфатов посвящена двойным фосфатам состава M_{0.5}L₂(PO₄)₃ (М – металл в степени окисления +2; L – Ti, Zr, Hf; Табл. 8).

При рассмотрении теплового расширения NZP-фосфатов с наполовину заполненными позициями полостей М1 (внутри колонок полиэдров) необходимо учитывать вклады занятых катионами и вакантных полостей в термические структурные деформации. Вакантные полости при нагревании могут как расширяться, так и сжиматься, поскольку электростатическое притяжение катион-кислород при этом заменяется на O²⁻-O²⁻-контакт, и размер полости зависит от характеристик других структурообразующих катионов (их размеров, зарядов). В результате знак коэффициента α_c может быть различным, а значение α_a будет определяться совокупностью факторов: растяжением длин связей в соединении с ростом температуры, структурными деформациями вдоль оси скоррелированным С И разворотом каркасобразующих полиэдров. В частности, в структурах Cd_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ и $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ вакантные полости расширяются с ростом температуры ($\alpha_c > 0$ и из-за разворота полиздров каркаса $\alpha_a < 0$), а в Ba_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ – сжимаются $(\alpha_c < 0$ и из-за термического роста межатомных расстояний $\alpha_a > 0)$.

Для кристаллов структурного типа SW орторомбической сингонии, помимо перечисленных ТКЛР, вводится дополнительно коэффициент расширения – α_b вдоль оси *b* ячейки, а для моноклинной сингонии еще и коэффициент $\alpha_{\beta} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\beta}{dT}$, характеризующий изменение угла моноклинности β

с ростом температуры. Степень анизотропии для ромбических и моноклинных кристаллов выражается как отношение экстремальных значений коэффициентов теплового расширения ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$).

Таблица 8. Коэффициенты теплового расширения фосфатов с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, включающих элементы в степени окисления +2 и +4 (298–1200 К).

	Коэффициенты теплового						
Состав	pa	сширени	я, $lpha \cdot 10^6$ К	-1	Литература		
	α_a	$lpha_b$	$lpha_c$	$lpha_eta$			
$Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	0.89	-	12.54	-	[24]		
$Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	8.77	-	2.56	-	[24]		
$Sr_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	14.04	-	-1.83	-	[24]		
$Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	3.73	-	1.37	-	[24]		
$Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	-2.3	7.8	0.1	0.2	[62]		
$Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	22	8.5	32	13	[59]		
$Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	-3.5	-	10.2	-	[60]		
$CdMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	-3.2	-	13.9		[53]		
$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	-2.57	-	7.74	-	[37]		
CaNi _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	0.5	-	3.6	-	[64]		
$Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$	-0.7	-	1.1	-	[32, 65]		
Sr _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	2.24	-	2.28	-	[37]		
$Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	5.4	-	-1.8	-	[66]		
$Ca_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$	-3.29	-	7.52	-	[37]		
$Sr_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$	1.66	-	1.67	-	[37]		

Угловые параметры ячейки моноклинных кристаллов не фиксированы симметрией. Вследствие этого, при изменении температуры такие кристаллические структуры подвержены сдвиговым деформациям (то есть относительным сдвигам атомных рядов, сопровождающихся изменением

углов элементарной ячейки), которые по своей природе являются резко анизотропными. По этой причине SW-кристаллы проявляют анизотропные термические деформации вплоть до отрицательного линейного расширения. Так, фосфаты $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (Табл. 8) характеризуются значительным различием коффициентов линейного расширения вдоль кристаллографических осей *a*, *b* и *c* ячейки, причем первый из них относится к среднерасширяющимся соединениям, а второй – к высокорасширяющимся.

Устойчивость керамики к действию перепадов температур определяется комплексом ее характеристик. Если тепловое расширение материала характеризует его деформации при нагревании, то другие важные свойства – теплоемкость и теплопроводность – определяют скорость его нагрева. Под *теплоемкостью* вещества понимают количество теплоты, поглощаемой (выделяемой) им в процессе нагревания (остывания) на 1 К. Молярная теплоемкость C_p^0 , Дж/(моль·К) численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить 1 молю этого вещества для нагревания его на 1 К, удельная теплоемкость приводится в расчете на 1 г вещества [67].

Помимо определения эксплуатационных характеристик NZPматериалов, теплоемкость и термодинамические функции позволяют получить информацию о термодинамике синтеза фосфатов и реакций с их участием.

Поскольку прецизионное определение теплоемкости является трудоемкой операцией, имеющиеся В литературе данные 0 термодинамических свойствах каркасных фосфатов семейств NZP и SW крайне ограничены. В Табл. 9 приведены сведения о теплоемкости каркасных фосфатов металлов в степенях окисления +2 и +4. Большинство измерений теплоемкости проведено в интервале температур от близких к абсолютному нулю (6–8 К) до 600–700 К. Кривые теплоемкости всех приведенных веществ плавно возрастали с ростом температуры, фазовых переходов в изученном интервале температур не наблюдалось. При повышенных температурах

теплоемкость исследованных NZP и SW-фосфатов стремилась к значениям, предсказанным правилом Дюлонга и Пти (~1 Дж/(г·К)).

Состав	Структурный тип	<i>С</i> ⁰ _p (298), Дж/(моль∙К)	Литература
$Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	NZP	295.0	[68]
$Zn_{0.5}Ti_2(PO_{4)3}$	NZP	284.7	[68]
$Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	SW	289.6	[69]
$Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	SW	306.9	[70]
$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	NZP	284.7	[71]
$CaNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	NZP	290.2	[64]
$Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	NZP	282.5	[72]
$Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	NZP	296.4	[73]

Таблица 9. Молярная теплоемкость C_p^0 фосфатов с каркасами { $[L_2(PO_4)_3]^{p-}$ }_{3∞}, включающих элементы в степени окисления +2 и +4 (при 298 К).

Способность веществ проводить характеризует тепло численно коэффициент теплопроводности λ, Вт/(м·К) равный количеству теплоты, проходящему через однородный образец материала единичной длины (1 м) и единичной площади (1 м²) за единицу времени (1 с) при единичной разнице этой температур (1 К). С величиной связан коэффициент температуропроводности определяющий a. скорость изменения (выравнивания) температуры вещества в неравновесных тепловых процессах. Он численно равен отношению теплопроводности к удельной теплоемкости *C*, взятой при постоянном давлении, и плотности материала ρ : $a = \frac{\lambda}{C_{10}}$, мм²/с.

Температуро- и теплопроводность твердых тел обусловлена передачей тепла путем ангармоничных колебаний решетки. Для керамических материалов они определяются как кристаллической, так и керамической структурой (организацией кристаллитов в объеме поликристаллических тел). По отношению к пористым телам применимо понятие эффективной теплопроводности, которая складывается из передачи тепла в конденсированной фазе, передачи тепла через поры и через границы пор с твердым веществом.

Имеющиеся в литературе данные о теплопроводности фосфатных керамик циркония и металлов в степени окисления +2 ограничены публикациями [33, 42, 74-76]: $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Ca_{0.5-x}Mg_xZr_2(PO_4)_3$, $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Ca_{0.45}Li_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, $Ca_{0.45}Zr_{2.025}(PO_4)_3$, $Sr_{0.5-x}K_{2x}Zr_2(PO_4)_3$, $Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Теплопроводность изученных материалов при температурах 298–873 К составляет 0.6–1.4 Вт/(м·К).

Итак, среди теплофизических характеристик каркасных фосфатов металлов в степени окисления +2 и элементов IVB группы к настоящему времени наиболее подробно изучено их тепловое расширение. Построена система закономерностей, позволяющая прогнозировать и регулировать тепловое расширение NZP-материалов. Отметим, что при разработке керамик, устойчивых к тепловым ударам, особый интерес представляет возможность конструирования составов веществ с ультрамалым тепловым расширением и нулевой анизотропией расширения, обладающих как следствие, стойкостью к микрорастрескиванию при перепаде температур. Осуществлять регулирование теплового расширения каркасных фосфатов их структуры к изоморфным замещениям с позволяет способность образованием широких рядов твердых растворов. Например, комбинируя в составе твердого раствора NZP-соединения, для одного из которых выполняется условие $\alpha_a < \alpha_c$, а для другого $\alpha_a > \alpha_c$, можно спрогнозировать состав керамики с минимальной анизотропией теплового расширения.

Что касается теплоемкости и температуропроводности (теплопроводности) рассматриваемых каркасных фосфатов, то имеющиеся сведения об этих свойствах отрывочны и не отличаются систематичностью.

Отметим, что литературные данные по теплофизическим характеристикам преимущественно относятся к фосфатам, включающим металлы в степени окисления +2 в полости структуры. Сведения же об этих

свойствах для фосфатов с каркасом, построенным на элементе в степени окисления +2, почти отсутствуют. Поэтому задачи проведения таких исследований поставлены в настоящей диссертационной работе.

1.3.2. Каталитические характеристики

Перспективной областью применения каркасных фосфатов является использование их в качестве эффективных катализаторов конверсии спиртов и другого органического сырья для получения важных промышленных продуктов: альдегидов, кетонов, олефинов, простых эфиров и др. Широкие пределы изо- и гетеровалентных замещений с сохранением каркасной структуры NZP и SW-фосфатов позволяют значительно влиять на их каталитические свойства.

Об эффективности промышленного катализатора часто судят по выходу данного продукта А (или активности, удельной производительности), то есть количеству продукта, образующегося в единицу времени в расчете на единицу массы катализатора [77]. Другой важной характеристикой катализатора является его селективность S, выражающаяся в том, что катализатор ускоряет реакцию превращения исходного реагента В определенный продукт среди нескольких возможных. Таким образом, под селективностью катализатора понимают долю реагента, превратившегося в целевой продукт.

Гетерогенно-каталитические реакции могут быть описаны двумя типами механизмов: кислотно-основный и окислительно-восстановительный [78, 79].

Кислотно-основный катализ протекает на активных центрах поверхности, способных передавать/принимать протон от реагентов или центрах, способных к химическому взаимодействию с реагентами без разделения пары электронов. В частности, в качестве кислот Льюиса можно рассматривать ионы циркония, титана или других металлов, входящие в состав каркасных фосфатов. Координация этих ионов на поверхности вещества является неполной по сравнению с этими же ионами в объеме

кристалла, в результате чего они способны к взаимодействию с осно́вными центрами, например, атомами кислорода ОН-групп молекул спиртов. Одновременно с этим анионы кислорода в составе фосфатов представляют собой сильные осно́вные центры за счет способности координировать на себя протон. Таким образом, в структурах NZP- и SW-фосфатов координационноненасыщенные ионы металлов и анионы кислорода (например, Zr⁴⁺–O²⁻) образуют пары «кислота Льюиса – основание Брёнстеда» [80].

Окислительно-восстановительный катализ происходит на центрах поверхности, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул. Такими центрами в составе NZP- и SW-фосфатов могут служить ионы переходных металлов, в том числе титана и циркония, некоторых металлов в степени окисления +2.

Каталитические превращения спиртов наиболее часто протекают одним из следующих возможных путей: дегидратация, проходящая с образованием олефина или простого эфира, или дегидрирование, продуктом которого альдегид/кетон [80]. Как правило, является дегидратация спиртов описывается с помощью кислотно-основного механизма. Дегидрирование является окислительно-восстановительным процессом, однако тоже может быть описано через взаимодействие молекулы спирта с парой «кислота Льюиса – основание Брёнстеда», поскольку сильные основные центры могут участвовать в абсорбции атомов водорода и способствовать отщеплению молекул H₂. Общие механизмы этих реакций можно представить в виде схемы, приведенной на Рис. 3, для которой в реакциях дегидратации и дегидрирования участвуют кислотные центры А и основные центры В.

Фосфаты каркасного строения, образованные элементами в степенях окисления +2 и +4, изучены как катализаторы превращения спиртов в работах [81-92]. На процесс каталитической конверсии спирта, степень его превращения и селективность по отношению к различным продуктам реакции напрямую влияют как структура самого спирта, так и состав
фосфата – катализатора, а также используемая методика его получения и предварительной подготовки.



Рис. 3. Механизмы реакций дегидрирования и дегидратации спирта на поверхности катализатора, содержащего кислотные центры A и основные центры B.

Так, например, фосфат Ni_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ (NZP), снтезированный методом Печини, изучен как катализатор конверсии метанола в [81]. Результаты исследования показали, что в изученных условиях преимущественно протекала реакция дегидрирования спирта до формальдегида. Селективность по формальдегиду возрастала с повышением температуры до 663 К до значений 81-83% (при ~80%-ной степени конверсии), а дальнейший рост температуры приводил к ее снижению в результате окисления реагентов. NZP-фосфаты $Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и $Co_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ в той же работе были получены без золь-гель методом применения органических реагентов И характеризовались меньшей площадью поверхности (~1 м²/г по сравнению с ~30 м²/г для никельсодержащего фосфата) и худшими показателями активности и селективности в процессах конверсии метанола. При сравнительно невысоких температурах (до 623 К) на этих катализаторах преимущественно протекала реакция образования диметилового эфира,

однако степень конверсии спирта при этом была невелика. С повышением температуры возрастала селективность медь- и кобальтсодержащих катализаторов по формальдегиду, однако из-за протекающих параллельно реакций дегидратации она не превышала 75% при степени конверсии не более 65-75%. Допирование изученных фосфатов ионами железа в составах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (М – Ni, Cu, Co) во всех случаяз приводило к ухудшению показателей степени конверсии и селективности катализаторов.

Результаты конверсии этанола на NZP-катализаторе Mn_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ показали, что в изученных условиях идут реакции образования этилена, диэтилового эфира и ацетальдегида, доминирующей из которых была реакция дегидрирования спирта до ацетальдегида [82]. При допировании фосфата ионами алюминия (Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃) равновесие смещалось в сторону межмолекулярной дегидратации этанола до диэтилового эфира. Разница в каталитической активности образцов объяснена изменением энергии активации реакции, вызванной искажением PO₄-тетраэдров структуры NZP при добавлении алюминия.

В [83] изучена конверсия метанола в диметиловый эфир на NZP-фосфате Ca_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ и его твердом растворе, включающем хром, состава $Ca_{0.5(1+x)}Cr_{x}Ti_{2-x}(PO_{4})_{3}$. Bo всех рассмотренных случаях образование диметилового эфира протекало при температурах ≤663 К. При бо́льших температурах с заметной селективностью начинал ИДТИ процесс дегидрирования метанола до формальдегида. Изученные в [83] фосфаты расположены в следующий ряд по убыванию каталитической активности:

 $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 > CaCrTi(PO_4)_3 > Ca_{0.75}Cr_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3.$

Изучение дегидратации изобутанола на цирконийсодержащем катализаторе SW-структуры Ni_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ в интервале температур 473–673 К [84] показало, что основным направлением реакции в этих условиях была дегидратация спирта до изобутена (селективность 85-95%), однако общая степень конверсии спирта не превышала 30%. Параллельно с небольшой селективностью шло дегидрирование спирта с образованием изобутаналя.

Обработка поверхности катализатора плазмой аргона или водорода повысила активность катализатора в 2 раза по сравнению с необработанным образцом, не снижая его селективности в реакции образования олефина.

В работе [85] исследована каталитическая активность SW-фосфата $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в реакциях превращения метанола в инертной атмосфере (как было в остальных перечисленных работах) и окислительной атмосфере воздуха. В инертной атмосфере аргона изученный катализатор способствовал протеканию реакции образования диметилового эфира с селективностью, достигающей 95% при 70%-ной степени конверсии метанола. Введение в состав фосфатов железа ($Cu_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$) очень сильно снижало каталитическую активность образцов. В окислительной атмосфере на тех же катализаторах наблюдалось образование формальдегида, причем степень селективность формальдегиду конверсии метанола И по заметно увеличивались с ростом содержания железа в составе образца.

В реакциях конверсии изопропанола на цирконийсодержащих фосфатах со структурой SW вида $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – Ni, Cu, Zn, Co, Mn) [86] в качестве основного продукта реакции получен пропен, а в качестве побочного – ацетон. В ряду катионов в степени окисления +2: Co \rightarrow Ni \rightarrow Mn \rightarrow Cu \rightarrow Zn наблюдался рост каталитической активности и селективности синтеза пропена. Показано, что предварительная обработка кислородом или облучение монохроматическим светом увеличивает каталитическую активность медь- и марганецсодержащих фосфатов.

NZP-фосфаты состава M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (M – Mg, Ca, Ba) [87, 88] изучены в качестве катализаторов превращения метанола в диметиловый эфир, однако в результате использования невысоких температур достигаемая степень конверсии была невелика (не более 22% при 573 К). Установлено, что с увеличением радиуса катиона металла от Mg до Ba в исследованном ряду наблюдалось снижение активности катализатора.

Высокая степень конверсии метанола (до 90%) обнаружена для NZPкатализаторов $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0.5, 1.0) и $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – Ca, Ni) [89] в атмосфере аргона в температурном диапазоне 453–753 К. В области низких температур все катализаторы проявляли высокую селективность по диметиловому эфиру, при повышении температуры равновесие смещалось в сторону образования формальдегида. Селективность образцов по диметиловому эфиру убывала в ряду:

 $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 > Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 \approx Ca_{1.5}NiZr(PO_4)_3 > CaNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3.$ Частичное замещение катионов циркония на никель в каркасе и полостях структуры $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ увеличивало выход формальдегида. Отмечено, что расположение ионов никеля в полостях структуры являлось предпочтительным для протекания реакции дегидрирования спирта [89], что согласуется с заключениями [87, 90-92].

Итак, анализ литературных источников свидетельствует, что, хотя многие каркасные фосфаты, включающие титан, 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. В ряде работ изучен эффект допирования фосфатов катионами в степени окисления +3 на их каталитические свойства, однако до сих пор нет однозначного понимания влияния природы катиона M²⁺ на каталитические характеристики $M_{0.5}Zr_{2}(PO_{4})_{3}$ двойных тройных фосфатов $M_{0.5+r}M'_{r}Zr_{2-r}(PO_{4})_{3}$ И (М, М' – металлы в степени окисления +2) каркасного строения. Не выявлено влияние химического состава и строения фосфатного катализатора на формирование кислотно-основных окислительно-восстановительных И центров, участвующих В каталитических превращениях спирта. Систематическое изучение каталитических свойств фосфатов каркасной структуры и твердых растворов на их основе позволит установить общие закономерности протекания реакций каталитического превращения органических веществ на их поверхности, а также разработать новые перспективные катализаторы получения важнейших крупнотоннажных органических продуктов (альдегидов, эфиров, олефинов и др.).

1.3.3. Другие свойства и перспективы применения

Фосфаты каркасного строения характеризуются устойчивостью к длительному воздействию воды, водных растворов кислот и щелочей, радиации при комнатной и повышенных температурах.

В [93] изучено поведение образцов M_{0.5}L₂(PO₄)₃ (M – Cd, Sr; L – Ti, Zr) при комнатной температуре в 0.1 н. водном растворе серной кислоты, 36%-ном растворе соляной кислоты, 25%-ных растворах гидроксида натрия и аммиака, при длительном контакте с которыми NZP-структура изученных соединений сохраняла высокую устойчивость.

В [94] проведены испытания NZP-фосфата $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в воде в динамическом режиме (аппарат Сокслетта) при 368 К, а также при комнатной температуре в 10% и 65%-ных водных растворах азотной кислоты, 25%-ном растворе аммиака и 0.1М растворе ЭДТА. Изученный образец проявил устойчивость к действию воды и агрессивных сред, а скорость выщелачивания кадмия из него в динамическом режиме составила 10^{-7} г/(см²·сут). Помимо этого, фосфат оказался стоек к воздействию γ -излучения при дозах до 10^7 Гр.

Согласно [95], скорость выщелачивания стронция из образца $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в деионизованной воде не превышала 10^{-6} г/(см²·сут), в 1.5M растворе соляной кислоты – 10^{-3} г/(см²·сут), а в 1M растворе аммиака – 10^{-6} г/(см²·сут) (результаты относятся к температуре 433 К, исследования проведены в автоклавах).

Влияние облучения ионами Li³⁺ (с энергией 50 MэB) на структуру и тепловое расширение NZP-фосфатов Ca_{0.5-x}Sr_xZr₂(PO₄)₃ (0 $\leq x \leq 0.5$) исследовано в [96]. Обнаружено, что облучение ионами высокой энергии вызывает аморфизацию керамики, степень которой зависит от соотношения замещения Ca/Sr. При этом образец состава с x = 0.25 был охарактеризован как радиационно-устойчивый материал. Аналогичные результаты получены в [97] при облучении порошка фосфата Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr₂(PO₄)₃ ионами Xe²⁶⁺ с флюенсами более 10¹³ ион/см².

Высокая радиационная и гидролитическая стабильность каркасных фосфатов, их стойкость к действию высоких температур, малое тепловое расширение позволяют надеяться на успех в разработке на основе этих веществ керамических минералоподобных матриц для иммобилизации промышленных отходов, содержащих токсичные, в том числе радиоактивные металлы. В частности, отходы металлургии, производств химических источников тока и красящих веществ содержат такие элементы, как кадмий и свинец. Жидкие отходы высокого уровня активности, образующиеся при утилизации отработавшего ядерного топлива, включают радиоизотопы стронция, а также ряд элементов, входящих в состав конструкционных материалов (например, ¹¹³Cd используется в качестве поглотителя нейтронов, свинец – для радиационной защиты в реакторах). Широкие возможности изоморфизма катионов в каркасной структуре позволяют адаптировать катионный состав соединения к заданному составу отходов.

Однако, учитывая тенденции развития современной химической промышленности, главной перспективой применения каркасных фосфатов, включающих металлы в степени окисления +2 и элементы IVB группы, попрежнему является их использование в качестве материалов, устойчивых к тепловым ударам, в том числе катализаторов, применяемых при повышенных Для разработки требуемыми температурах. целей материалов с характеристиками представляет важность выявление корреляций между строением и свойствами в системах двойных и более сложных фосфатов. В ЭТИМ настоящей работе поставлены связи с В задачи изучения закономерностей структурообразования фосфатов В рядах состава $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$ (М, М' – металлы в степени окисления +2), а также теплофизических экспериментального исследования (тепловое ИХ расширение, теплоемкость, температуро-И теплопроводность) И каталитических свойств.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

Двойные и тройные фосфаты вида $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$ (M, M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) синтезированы с использованием золь-гель метода. Образцы охарактеризованы методами рентгенографии (в том числе в интервале температур), инфракрасной (ИК) спектроскопии, широком электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа. Их теплофизические свойства методами адиабатической вакуумной И дифференциальной изучены сканирующей калориметрии, a также методом вспышки измерения температуропроводности. Исследована каталитическая активность представителей синтезированных фосфатов в реакциях риформинга этанола.

2.2. Методика синтеза и реактивы

Золь-гель метод синтеза неорганических веществ включает в себя этапы растворения исходных реагентов (в водной или органической среде) и медленного смешения полученных растворов для формирования золя [98]. За этим следует этап гелеобразования, при котором золь переходит в гель. Далее реакционную смесь подвергают высушиванию для удаления растворителя и (если необходимо формирование поликристаллического образца) кристаллизации посредством подходящей термической обработки. Образование золя с последующим переходом в гель для цирконий-фосфатных систем хорошо изучено в [99].

Из-за глубокой диффузии прекурсоров и высокой реакционной способности высушенного геля кристаллизация синтезируемого продукта может происходить при температурах на несколько сотен градусов ниже температур, требуемых для традиционного твердофазного синтеза из смешанных оксидов. Поэтому в настоящей работе для синтеза фосфатов

 $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) использован золь-гель метод.

Исходные реагенты, взятые для получения целевых фосфатов, приведены в Табл. 10. Фазовый состав и чистоту твердых реактивов дополнительно подтверждали рентгенографическим методом.

Таблица 10. Список использованных реактивов.

Реактив	Квалификация (содержание основного	
	химического вещества, %)	
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ХЧ (99%)	
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ЧДА (99.0%)	
CuO	ЧДА (99.0%)	
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	ЧДА (99.0%)	
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ЧДА (99%)	
CdO	ХЧ (99.5%)	
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	ХЧ (99.0%)	
$Sr(NO_3)_2$	ЧДА (99.5%)	
$Pb(NO_3)_2$	ХЧ (99.5%)	
$Ba(NO_3)_2$	ХЧ (99.5%)	
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	ХЧ (99.9%)	
NH ₄ H ₂ PO ₄	ХЧ (99.5%)	
HCl (раствор)	ХЧ (35-38%)	
HNO ₃ (раствор)	ХЧ (65%)	

Перед проведением синтеза оксиды металлов в степени окисления +2 растворяли в небольшом количестве соляной или азотной кислоты и доводили до объема мерной колбы дистиллированной водой.

Для приготовления растворов из солей металлов в степени окисления +2 и дигидрофосфата аммония их растворяли в дистиллированной воде. Раствор оксихлорида циркония готовили растворением навески ZrOCl₂·8H₂O в подкисленной HCl (для предотвращения гидролиза) дистиллированной воде. Концентрация полученного раствора уточнялась гравиметрически с переводом соли в стабильную оксидную форму [100].

При синтезе (Рис. 4) к стехиометрической смеси растворов солей металлов медленно при перемешивании добавляли раствор дигидрофосфата аммония. Реакционную смесь сушили при 363 К, затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при 873–1473 К. Фазовый состав реакционной смеси после каждой стадии отжига контролировали рентгенографически.



Рис. 4. Схема синтеза изученных фосфатов.

2.3. Методы исследования и аппаратура

2.3.1. Рентгенография

Рентгенография – это метод исследования кристаллических фаз, основанный на дифракции рентгеновских лучей от систем плоских атомных сеток кристалла. Длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями в кристалле, и при прохождении рентгеновских лучей через кристаллическое вещество возникает дифракционная картина.

При падении пучка рентгеновских монохроматических лучей на вращаемый поликристаллический образец дифракционные максимумы наблюдаются при соблюдении условия Вульфа-Брэгга:

$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$,

где n – порядок отражения, λ - длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние данной системы плоскостей, θ – угол падения лучей. Однотипные серии плоскостей с одним и тем же *d*, несмотря на их различную ориентировку в пространстве, будут отражать лучи под одинаковыми углами по отношению к первичному пучку. Получаемая при съемке дифракционная картина является индивидуальной для каждого идентифицировать кристаллического вещества, что позволяет рентгенографическим методом индивидуальные вещества и компоненты механических смесей. По рентгенограмме поликристаллического образца можно определить индексы Миллера (hkl) атомных плоскостей и рассчитать параметры элементарной ячейки соединения. Таким образом, рентгенофазовый позволяет проводить идентификацию анализ кристаллических веществ, определять фазовый состав смесей и рассчитывать некоторые кристаллографические характеристики соединений и твердых растворов (параметры их ячеек, рентгенографическую плотность).

Рентеноструктурный анализ позволяет получать сведения и строении кристаллов. Его разновидностью является метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда), который дает возможность производить уточнение структуры соединения по данным порошковой дифрактометрии. В основе

метода лежит расчет дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий с учетом их асимметрии и фонового рассеивания рентгеновского излучения. Количественными критериями качества уточнений являются факторы достоверности:

1) весовой профильный фактор

$$R_{wp} = \left[\frac{\Sigma w_i [y_{i \ni \kappa c \pi} - y_{i p a c 4}]^2}{\Sigma w_i [y_{i \ni \kappa c \pi}]^2}\right]^{\frac{1}{2}},$$

1

где $w_i = 1/\sigma_i$, σ_i – стандартное отклонение при измерении в точке *i*, *y* – интенсивность;

2) профильный фактор

$$R_p = \frac{\sum |y_{i \ni \kappa c \pi} - y_{i p a c 4}|}{\sum y_{i \ni \kappa c \pi}}.$$

В настоящей работе рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD–6000. Для проведения рентгенофазового анализа порошковые рентгенограммы записывали в CuK_{α}-фильтрованном излучении с длиной волны $\lambda = 1.54178$ Å в диапазоне углов 2 θ от 10 до 60° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 1°/мин при температуре 298 К. Фазовый анализ и индицирование рентгенограмм синтезированных веществ проведены на основании сравнения полученных данных с известными из литературы рентгенограммами фосфатов аналогичного строения.

Рентгенограммы для структурных исследований записывали в интервале 20 от 10 до 110° с экспозицией 12 с в точке. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили с помощью программы RIETAN-97. Аппроксимирование профилей пиков осуществлялось с помощью модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV).

Для исследования теплового расширения рентгенограммы фосфатов снимали на том же приборе с использованием приставок ТТК 450 Anton Paar (в интервале температур 173–473 К) и HA-1001 Shimadzu (293–1073 К).

2.3.2. ИК-спектроскопия

Поглощение веществом инфракрасного (ИК) излучения происходит за счет колебаний атомов в молекулах [101]. Колебания подразделяются на валентные (при которых изменяются расстояния между атомами) и деформационные (изменяются углы между связями).

Переходы различными колебательными между состояниями В молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК-области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны. ИК-спектры поглощения чаще всего представляют графически в виде зависимостей степени пропускания (отношение интенсивности прошедшего через образец излучения к интенсивности падающего излучения) от волнового числа. Число полос поглощения в ИК-спектре, их положение, ширина и форма, величина поглощения определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества и зависят от его агрегатного состояния, температуры, давления и др. Поэтому ИК-спектры можно использовать с целью идентификации веществ, анализа их функционального состава (например, присутствия атомных группировок PO₄³⁻, P₂O₇²⁻) и выявления искажений в кристаллической структуре соединений.

В настоящем исследовании спектры поглощения были записаны на спектрофотометре FTIR-8400S с приставкой ATR. Образцы фосфатов приготовлены для съемки прессованием в форме цилиндров с KBr. Запись ИК-спектров производилась в диапазоне волновых чисел 400-1400 см⁻¹ при температуре 298 К.

2.3.3. Электронная микроскопия и микрозондовый анализ

Под электронной микроскопией понимают совокупность методов исследования микроструктур тел, их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъемах тел электрических и магнитных полей, приборов, выполняемых С помощью электронных микроскопов _ электронный использующих пучок для получения увеличенного

изображения. Электронные микроскопы позволяют получать изображения объектов с увеличением до 10⁶ раз.

Основными электронных микроскопов видами являются просвечивающий (трансмиссионный) и растровый (сканирующий). В просвечивающем электронном микроскопе для формирования изображения используется высокоэнергетический электронный пучок, который проходит через образец. Неоднородное поглощение электронов разными участками образца дает двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока. Таким образом, прошедший через образец электронный пучок несет информацию о структуре образца. Одним из вариантов метода является просвечивающая электронная микроскопия особенностью которой высокого разрешения, является использование специальной оптики, позволяющей получать изображение отдельных плоскостей кристаллической решетки.

В основе растровой (или сканирующей) электронной микроскопии лежит сканирование поверхности образца тонко сфокусированным пучком электронов (электронным зондом) и детектирование возникающего при этом широкого спектра излучений. Этот метод предназначен для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, а также информации о его составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев.

Метод электронного микрозондового анализа заключается в регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего при бомбардировке образца пучком ускоренных электронов, что позволяет определить качественный и количественный элементный состав в точке взаимодействия электронов с веществом.

В настоящей работе образцы исследованы на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки), пространственное разрешение достигало 1 нм. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным

спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением. Образцы для съемки запрессовывали в шашки из полимерного материала и полировали, анализу подвергалась горизонтальная запрессованная поверхность образца. Для расчета составов использовался алгоритм PAP коррекции.

2.3.4. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – это метод исследования парамагнитных веществ, основанный на явлении резонансного поглощения электромагнитного излучения веществом, помещенным в постоянное магнитное поле. Объектами его исследования могут быть органические и неорганические вещества, содержащие неспаренные электроны, в том числе соединения переходных металлов.

В настоящей работе метод ЭПР использован для подтверждения степени окисления ионов марганца, входящих в состав изученных сложных фосфатов.

Ион Mn^{2+} имеет конфигурацию электронной оболочки $3d^5$. На Рис. 5 представлено расщепление основного терма иона Mn^{2+} магнитным полем (эффект Зеемана). Стрелками указаны разрешенные переходы между уровнями. Число подуровней равно числу возможных ориентаций атомного момента [102], однако из-за ограничения разрешения прибора в область регистрации попадает только переход между уровнями $-\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2}$.

Сверхтонкая структура спектра ЭПР появляется вследствие взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов (μ_s) с магнитным моментом ядра. Спин ядра марганца I = 5/2, т. е. под действием внешнего магнитного поля магнитный момент ядра принимает 2I + 1 = 6 различных направлений. В этом поле магнитный момент μ_s имеет шесть возможных значений энергии, и каждый электронный зеемановский подуровень (из приведенных на Рис. 5) расщепляется на шесть подуровней сверхтонкой структуры (Рис. 6) [102].



Рис. 5. Расщепление основного терма иона Mn²⁺ магнитным полем. Здесь *M_J* – магнитное квантовое число атома/иона, *µ*₀ – магнетон Бора, *H* – напряженность внешнего магнитного поля, *g_J* – фактор Ланде (фактор спектроскопического расщепления электронной оболочки, являющийся характеристикой данной парамагнитной частицы).



Рис. 6. Сверхтонкое расщепление электронных зеемановских подуровней иона Mn²⁺ с квантовыми числами $M_J = \frac{1}{2}$ и $M_J = -\frac{1}{2}$ и переходы между ними. Здесь M_I – ядерный момент во время электронного перехода, v – частота высокочастотного электромагнитного поля.

Таким образом, в спектре ЭПР соединения, содержащего ионы Mn²⁺, должно наблюдаться 6 линий.

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

2.3.5. Измерения теплоемкости и температуропроводности

Теплоемкость в области температур 8–300 К измерена с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3.07 [103] по методике, опубликованной в [104]. В качестве хладагентов применяли жидкий гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 40 кПа при комнатной температуре сухим гелием. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения теплоемкости эталонного образца меди особой чистоты, синтетического корунда и бензойной кислоты марки К–3. 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; измерять температуры фазовых превращений с точностью до 0.01 К и их энтальпии с погрешностью 0.2%. При измерениях теплоемкость изучаемого образца составляла 40–50% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Теплоемкость фосфатов в интервале температур 195–660 К изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени. Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках системы в один момент времени. Все ДСК имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другую – ячейку сравнения – помещают либо пустой тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном (инертным в заданном диапазоне условий веществом, по теплофизическим свойствам близким к образцу).

Для измерений использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix [105, 106]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления н-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Аппаратура и методика измерений позволяли измерять температуры фазовых превращений с погрешностью не более 0.5 К, энтальпий переходов – 1%. Теплоемкость изученных фосфатов определяли методом отношений («Ratio method» [106]). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Измерения проводились при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона. Погрешность определения теплоемкости указанным методом не превышала 2%.

Исследование температуропроводности выполнено на керамических образцах фосфатов, полученных путем прессования порошков с последующим отжигом при температурах 873-973 К. Керамики для исследований представляли собой диски толщиной ~12.7 мм и высотой 1-2 мм. Плотность готовых образцов оценивали в процентах от теоретической (рентгенографической) рассчитанной формуле: плотности, ПО $\rho = \frac{1.66 \cdot Z \cdot M}{V}$ (г/см³), где Z – число формульных единиц в элементарной ячейке, M – молярная масса вещества (г/моль), V – объем элементарной ячейки (Å³). Измерения проведены методом лазерной вспышки, который является наиболее способов экспрессным ИЗ известных определения температуропроводности (метод горячей охранной зоны, метод греющих плит, метод горячей проволоки и др.).

При исследовании методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом. В результате происходит изменение температуры верхней поверхности образца, которое регистрируют с помощью инфракрасного детектора. Математический анализ изменения температуры со временем (в адиабатических условиях) позволяет рассчитать температуроводность (a, MM^2/c):

$$a = 0.1388 \cdot l^2 / t_{0.5}$$

где *l* – толщина образца (в миллиметрах), *t*_{0.5} – время (в секундах) достижения 50% значения от максимальной температуры.

Исследование температуропроводности изучаемых фосфатов проводили в температурном интервале 298–473 К на приборе LFA447 NanoFlash. Погрешность измерения не превышала 2%.

Теплопроводность образцов (λ, Вт/(м·К)) рассчитывали по формуле:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p^0,$$

где a – температуроводность, $\rho = m/V$ – плотность, C_p^0 – удельная теплоемкость.

2.3.6. Исследование каталитических свойств

Все изученные фосфатные катализаторы предварительно 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.

Изучение каталитических свойств фосфатов в реакциях риформинга этанола проводили на установке проточного типа с последующим газохроматографическим анализом продуктов. Гелий, выступающий в роли газа-носителя, со скоростью 1.2–1.5 л/ч поступал в термостатированные при комнатной температуре барботеры с этанолом, предотвращающие пересыщение паров спирта в потоке гелия. Затем пары спирта в потоке газаносителя подавали из барботеров в стеклянный реактор с порошком катализатора.

Реактор представлял собой изогнутую U-образную трубку с утолщением в виде ампулы с пористой стеклянной пластиной (фильтром Шотта), на которую насыпали навеску катализатора массой 0.3 г. Такое

малое количество катализатора позволяло равномерно распределить его по поверхности фильтра и исключить диффузионные ограничения в процессе превращения спирта.

Продукты реакции анализировались на газовом хроматографе Хроматэк–Кристалл 5000, с пламенно–ионизационным детектором и детектором по теплопроводности с насадочной колонкой, заполненной Порапаком Q.

Перед началом каждого опыта проводилась сухая термообработка образца катализатора в токе гелия при 673 К в течение 40 мин. 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.

Степень конверсии этанола ($W_{C_2H_5OH}$, %), селективность катализаторов по отношению к различным (*i*) продуктам (S_i , %), выход продуктов (A_i , ммоль/(ч·г)) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$W_{C_2H_5OH} = \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{\varphi_0} \cdot 100\%$$
$$S_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_0 - \varphi_1} \cdot 100\%,$$
$$A_i = \frac{F \cdot W_{C_2H_5OH} \cdot S_i}{m},$$

где φ_0 — начальная концентрация этанола, φ_1 — финальная концентрация этанола, φ_i — концентрация *i*—того продукта риформинга, *F* — скорость подачи этанола (ммоль/ч), *m* — масса катализатора (г).

Энергии активации в реакциях образования продуктов конверсии $(E_{a,i}, \kappa Дж/моль)$ рассчитывались из графических линейных зависимостей, построенных в координатах Аррениуса $lnA_i - 1/T$ (T – температура, K) и описанных уравнением вида y = ax + b, по формуле:

$$E_{a,i} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{R},$$

где *R* – универсальная газовая постоянная.

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

3.1. Системы M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn)

Фосфаты, включающие в полости структуры небольшие по размеру катионы в степени окисления +2 (Со, Мп), согласно рентгенографическим данным (Рис. 6*a* и *б*; Рис. 1*a*, 2*a*, 3*a* Приложения), кристаллизовались в структуре SW-типа.



Рис. 6. Рентгенограммы реакционной смеси для синтеза образца состава MnNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, отожженной при различных температурах (*a*).
Рентгенограммы (б) и ИК-спектры (в) фосфатов Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9). Знаком → обозначены примеси.

Температуры синтеза фосфатов Co_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ составили 973–1023 К, полученные образцы были термически устойчивы до 1023–1273 К. В большинстве кобальтсодержащих рядов пределы твердых растворов были довольно небольшими. В системах с M' – Ni, Mg, Cu монофазные образцы получены при $0 \le x \le 0.1$, а твердый раствор состава $Co_{0.5+x}Co_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (x > 0) в изученных условиях синтеза в заметных пределах не образуется. Наиболее широкие пределы изоморфной смесимости для кобальтсдержащих фосфатов наблюдались в ряду $Co_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.5$).

Фосфаты $Mn_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ кристаллизовались в SW-структуре при 923–973 К и были устойчивы до температур не ниже 1123–1173 К. В марганецсодержащих рядах фосфатов с M' – Ni²⁺ ($0 \le x \le 0.7$; Рис. 6) и Mg²⁺ ($0 \le x \le 1.0$) наблюдались сравнительно широкие области образования твердых растворов, что, вероятно, можно объяснить оптимальным для SW-структуры соотношением размеров катионов, занимающих ее полости и каркас. С увеличением ионного радиуса металла M' пределы твердых растворов сужались до $0 \le x \le 0.2$ для фосфатов $Mn_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, а в ряду $Mn_{0.5+x}Co_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ заметная область смешения отсутствовала.

Рентгенограммы всех монофазных фосфатов, полученных в рядах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn) (Рис. 66; Рис. 1*a*, 2*a*, 3*a* Приложения), 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 М и М' (кобальта, марганца, никеля, магния и меди).

Результаты ИК-спектроскопии образцов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn) (Рис. 6*в*; Рис. 1*б*, 2*б*, 3*б* Приложения) подтверждают данные рентгенографии об образовании в рассматриваемых рядах ортофосфатов структурного типа SW с пр. гр. $P2_1/n$. В их спектрах проявились валентные и деформационные колебания PO₄-группировок (искаженных по сравнению с симметрией идеального тетраэдра) и отсутствовали колебания возможных аморфных примесей пирофосфатов (в области 700–800 см⁻¹).

Максимально возможное количество полос колебаний, наблюдаемых в различных областях ИК-спектров, определяется с помощью факторгруппового анализа. Изолированный ион PO43- с симметрией правильного тетраэдра имеет четыре типа колебаний: А₁ (валентное симметричное колебание), вырожденное колебание E дважды (деформационное симметричное колебание) и два трижды вырожденных колебания F_2 (валентное асимметричное и деформационное асимметричное колебания). В элементарной ячейке SW-структуры фосфата с пр. гр. P2₁/n атомы P общем занимают три типа позиций в положении, а симметрия РО₄-группировок понижается до C₁. В результате число разрешенных РО4-колебаний для такого фосфата увеличивается, и в его ИК-спектре $c M^{-1}$). 6 полос валентных симметричных (1000 - 900)возможно 12 деформационных симметричных (≤ 500 см⁻¹) и по 18 полос валентных (1280–1000 см⁻¹) и деформационных асимметричных (650–500 см⁻¹) колебаний. Однако наблюдаемое на Рис. 66 и Рис. 16, 26, 36 Приложения число полос колебаний в ИК-спектрах фосфатов меньше теоретического вследствие их наложения и перекрытия, что довольно типично для спектральной картины фосфатов такого строения [107].

Однородность полученных образцов подтверждена данными электронной микроскопии и микрозондового анализа. На Рис. 7. приведен снимок поверхности образца теоретического состава Mn₁Ni_{0.5}Zr_{1.5}P₃O₁₂. Его химический состав по результатам элементного анализа соответствовал теоретическому в пределах погрешности метода (Табл. 11).



10 мкм Рис. 7. Результаты электронной микроскопии образца $Mn_1Ni_{0.5}Zr_{1.5}P_3O_{12}$.

Номер точки	n(Mn)	n(Ni)	n(Zr)	n(P)
1	0.98	0.48	1.48	3.03
2	1.01	0.50	1.54	2.97
3	1.03	0.48	1.49	3.05
4	0.97	0.51	1.53	2.96
5	1.03	0.49	1.54	3.05
6	0.97	0.49	1.53	3.07
7	0.97	0.51	1.51	2.98
Средний	0.99(3)	0.49(1)	1.52(2)	3.02(4)
состав				

Таблица 11. Результаты электронного микрозондового анализа образца Mn₁Ni_{0.5}Zr_{1.5}P₃O₁₂.*

* Данные о содержании элементов в формульной единице приведены в расчете на 12 атомов кислорода.

Для подтверждения степени окисления ионов и координационного окружения ионов марганца в структуре синтезированных фосфатов снят ЭПР-спектр $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (Рис. 8). Как было описано В экспериментальной части, в сверхтонкой структуре спектра иона Mn²⁺ должно наблюдаться расщепление сигнала на 6 линий. Однако из-за значительного содержания марганца в составе изученного вещества возникло наложение и перекрытие этих спектральных линий, и в результате его ЭПРспектр представлял собой один уширенный сигнал высокой интенсивности. Среднее значение *g*-фактора (1.996)при комнатной температуре соответствует ионам марганца в степени окисления +2, находящимся в тетраэдрическом кислородном окружении (1.995–2.000), что подтверждает заселение ионами Mn²⁺ позиций полостей SW-структуры изученного фосфата.



Рис. 8. Спектр ЭПР фосфата MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ при 298 К.

 M^{2+} M'^{2+} и Для выявления распределения катионов В кристаллографических позициях SW-структуры проведено исследование тройных фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃ строения И $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ Ритвельда методом по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходной модели во всех рассмотренных случаях использовали координаты атомов В структуре соединения $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (SW, пр. гр. $P2_1/n$) [32]. Во всех случаях было достигнуто хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм (Рис. 4 Приложения). Основные полученные результаты уточнения приведены в Табл. 12 и Табл. 1–3 Приложения.

В структурах соединений типа вольфрамата скандия имеется два типа октаэдрически координированных каркасных позиций. Согласно результатам уточнения, в структурах исследованных фосфатов один из них заселен катионами Zr^{4+} , а в другом статистически распределяются катионы Zr^{4+} и небольшого (сопоставимого с Zr^{4+} по размерам) металла в степени окисления +2 (Ni²⁺, Mg²⁺ или Co²⁺). При этом в структуре CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ каркас образован октаэдрами ZrO₆ и (Co/Zr)O₆ (совместно с PO₄-тетраэдрами), а в полостях находятся катионы Co²⁺ и Mn²⁺. Позиции полостей в структурах 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⁺.

Состав	$CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	$Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$	$MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$
Пр. гр.	$P2_{1}/n$		
Ζ		4	
Интервал 2 <i>0</i> , °	10–90	10-94	10–90
<i>a</i> , Å	8.8319(12)	8.8317(13)	8.847(3)
b, Å	8.9664(11)	8.9350(11)	8.970(3)
<i>c</i> , Å	12.441(2)	12.489(2)	12.453(4)
β , °	90.20(2)	90.03(3)	90.47(2)
<i>V</i> , Å ³	985.2(2)	985.6(2)	988.2(5)
Число			
отражений	792	889	795
Общее число			
уточняемых			
параметров	98	98	98
$R_{\rm wp}, R_{\rm p}, \%$	2.17, 1.52	3.87, 3.01	7.33, 5.18

Таблица 12. Условия съемки и результаты уточнения кристаллических структур фосфатов M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Mn).

Фрагменты структур изученных SW-фосфатов показаны на Рис. 9. В каркасах их структур можно выделить обособленные группировки из двух разных типов октаэдров (ZrO₆ и смешанного типа) и трех PO₄-тетраэдров. Колонки октаэдро-тетраэдрических группировок ориентированы поочередно в двух непересекающихся направлениях. Оставшиеся катионы металлов частично заселяют небольшие тетраэдрически координированные полости между колонками полиэдров.



Рис. 9. Фрагменты кристаллических структур фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*a*), Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄) (*б*), MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*в*).

Значения межатомных расстояний (Табл. 13; Табл. 4, 5 Приложения) в координационных полиэдрах, формирующих кристаллические структуры изученных веществ, согласуются с литературными данными [17, 21, 32, 46, 54, 81, фосфатов 108–111] для других каркасного строения. В низкосимметричных моноклинных структурах наблюдается достаточно заметная деформация каркасобразующих полиэдров. Так, например, в структуре Mn_{1,2}Ni_{0,7}Zr_{1,3}(PO₄)₃ (Табл. 13) разброс межатомных расстояний в октаэдрах ZrO_6 и (Ni/Zr)O₆ находится в интервале от 1.96 до 2.15 Å, а диапазон длин связей Р–О в РО₄-тетраэдрах составляет от 1.46 до 1.60 Å.

Таким образом, результаты структурного исследования свидетельствуют о том, что в изученных фосфатах катионы металлов в степени окисления +2 занимают позиции как каркаса, так и полостей SW-структуры.

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Zr(1)–O(8)	1.962(9)	P(1)-O(2)	1.460(12)
Zr(1)–O(5)	2.038(8)	P(1)-O(3)	1.476(13)
Zr(1)–O(3)	2.043(9)	P(1)–O(1)	1.506(12)
Zr(1)–O(10)	2.123(8)	P(1)–O(4)	1.561(11)
Zr(1)–O(11)	2.139(11)	P(2)–O(7)	1.479(9)
Zr(1)–O(1)	2.140(8)	P(2)–O(6)	1.516(13)
Ni/Zr(2)–O(6)	2.010(11)	P(2)–O(8)	1.571(11)
Ni/Zr(2)–O(4)	2.042(9)	P(2)–O(5)	1.579(9)
Ni/Zr(2)–O(2)	2.057(9)	P(3)-O(10)	1.461(9)
Ni/Zr(2)–O(12)	2.111(12)	P(3)–O(9)	1.501(10)
Ni/Zr(2)–O(7)	2.150(9)	P(3)–O(11)	1.548(13)
Ni/Zr(2)–O(9)	2.152(9)	P(3)-O(12)	1.597(11)

Таблица 13. Основные межатомные расстояния в каркасобразующих полиэдрах структуры фосфата Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃.

По результатам индицирования рентгенограмм рассчитаны кристаллографические характеристики фосфатов $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn) (Рис. 10). Их концентрационные зависимости в значительной мере определялись радиусом ионов, замещающих Zr⁴⁺ в позициях каркаса. Так, при введении в каркас SW-структуры наименьших по размеру (среди рассматриваемых) ионов Ni²⁺ (Рис. 10*a*) наблюдалось уменьшение всех линейных (a, b, c) и углового (β) параметра ячейки. Если же ионы Zr⁴⁺ замещаются на сопоставимые с ними по размеру катионы Mg²⁺ одновременно с ростом заселенности структурных полостей ионами Mn²⁺, происходит увеличение размера ячейки в направлении оси а, хотя оставшиеся линейные параметры при этом уменьшаются вследствие структурных искажений (Рис. 10б).



Рис. 10. Зависимость параметров ячеек фосфатов $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3(a)$, $Mn_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3(\delta)$ от химического состава x.

3.2. Системы M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn)

Согласно результатам рентгенографии (Рис. 11*а* и *б*; Рис. 5-10*а* Приложения), в перечисленных рядах получены фосфаты структурного типа NZP. На рентгенограммах образцов, отожженных при низких температурах, помимо рефлексов целевой фазы, присутствовали рефлексы пирофосфата циркония, который при дальнейшем отжиге реагировал с образованием NZP-фосфата. Остальные промежуточные фазы, присутствующие в образцах при низких температурах, по-видимому, были аморфны.

Температура синтеза образцов $Cd_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ составила 923–973 К при термической устойчивости не ниже 1173–1273 К. Наибольшие области образования твердых растворов NZP-типа ($0 \le x \le 0.6$) наблюдались при внедрении в каркас структуры катионов Mg^{2+} . В системах с M' – Со, Мп монофазные образцы получены в интервале значений $0 \le x \le 0.3$,

в ряду с Ni – при $0 \le x \le 0.2$, а для M' – Си твердые растворы в заметных пределах не образовывались.

В рядах фосфатов Ca_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M' – Ni, Cu, Co), включающих средние по размеру ионы Ca²⁺, наблюдалось образование твердых растворов NZP-строения при 973–1073 K, устойчивых до 1073–1373 K, в интервалах составов $0 \le x \le 1.0$ для M' – Co и $0 \le x \le 0.4$ для M' – Ni, Cu.

Фосфаты Sr_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO₄)₃ получены при 1023–1223 К и оставались устойчивыми до температур 1223–1473 К. В системах Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃, Sr_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO₄)₃ и Sr_{0.5+x}Co_xZr_{2-x}(PO₄)₃ монофазные фосфаты получены в интервале значений $0 \le x \le 0.5$. При вхождении в структуру катионов Ni²⁺ и Mn²⁺, радиусы которых значительно отличаются от каркасообразующего катиона Zr⁴⁺, наблюдалось сужение пределов образования твердых растворов до $0 \le x \le 0.4$ и $0 \le x \le 0.3$, соответственно.



Рис. 11. Рентгенограммы реакционной смеси для синтеза образца состава $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$, отожженной при различных температурах (*a*). Рентгенограммы (б) и ИК-спектры (*в*) фосфатов $Sr_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7). Знаком \checkmark обозначены примеси.

Температура синтеза свинецсодержащих фосфатов $Pb_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ была невысока (873–973 К, устойчивость образцов достигала 1473 К). Наибольшие пределы реализации NZP-структуры составили $0 \le x \le 0.7$ для систем $Pb_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Pb_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$. Твердые растворы состава $Pb_{0.5+x}Co_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ кристаллизовались при $0 \le x \le 0.6$, а фосфаты с M' – Ni, $Cu - при \ 0 \le x \le 0.5$.

В рядах фосфатов $Ba_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn), содержащих крупные катионы бария, твердые растворы в заметных пределах не были получены. Крайний член этих систем $Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0) синтезирован при 1473 К и кристаллизуется в NZP-структуре. Верхний предел его термической устойчивости, согласно литературным данным [58], составляет 1973 К. Образцы составов $BaM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (x = 0.5) (Рис. 11 Приложения), полученные при 1373–1473 К, согласно рентгенографическим данным, представляли собой смеси NZP-фазы и фосфата – структурного аналога $Ba_{1.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (=BaZr(PO_4)_2) [56], принадлежащего к типу явапаита (КFe(SO₄)₂, пр. гр. C2/m, Z = 2). Согласно [56], структура кристалла диортофосфата бария-циркония состоит из трех видов полиэдров – BaO₁₀, PO₄ и ZrO₆. Первые два полиэдра делят грани, формируя двумерные плоскости параллельно оси *z*. Эти плоскости соединяются посредством двух атомов кислорода с октаэдрами ZrO₆, формируя тем самым трехмерную структуру. Образцы систем Ba_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ в интервале значений $0.5 < x \le 2.0$ представляли собой смеси фаз типов NZP, явапаита и фосфатов бария и элемента М'.

Рентгенограммы всех полученных NZP-фосфатов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn) (Рис. 11*б*; Рис. 5-10*а* Приложения) проиндицированы в тригональной сингонии с пр. гр. $R\overline{3}$. Образцы составов с *x* за пределами образования твердых растворов представляли собой смеси фаз граничных сложных фосфатов, пирофосфата циркония и фосфатов металлов в степени окисления +2.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают принадлежность исследованных индивидуальных соединений и твердых растворов к классу ортофосфатов NZP-строения (Рис. 11*в*; Рис. 5-10б Приложения). Правилами отбора в ИК-спектрах NZP-фаз с пр. гр. $R\overline{3}$ разрешено по 6 полос валентных и деформационных ассиметричных колебаний, 2 полосы валентных и 4 деформационных симметричных колебаний. Из-за наложения близко расположенных полос колебаний в рассматриваемых ИК-спектрах NZPфосфатов проявилось 4-6 полос по валентных асимметричных (1270–1050 см⁻¹), 2 четко выраженных полосы валентных симметричных (1050–950 см⁻¹), 2–3 полосы деформационных асимметричных (660–500 см⁻¹) колебаний. Полосы в области 450–400 см⁻¹ относятся к деформационным симметричным колебаниям.

Отметим, что, согласно литературным данным известные двойные NZPфосфаты циркония и металлов в степени окисления +2 (состава $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$) могут кристаллизоваться в пр. гр. $R\bar{3}$ или $R\bar{3}c$. Основное различие между рассматриваемыми структурными разновидностями состоит в том, что в структуре веществ с пр. гр. $R\bar{3}c$ катионы в полостях занимают один тип позиций (M1) внутри колонок каркасобразующих полиэдров, а в структуре с пр. гр. $R\bar{3}$ эти же позиции расщепляются на два неэквивалентных типа (для фосфатов M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ позиции одного типа заняты, а второго – остаются вакантными). На два типа будут разделены и позиции катионов, образующих октаэдры каркаса, окружающие эти два вида полостей. Полученные в настоящей работе результаты рентгенографического ИК-И спектроскопического исследования свидетельствуют о кристаллизации всех синтезированных NZP-фосфатов в пр. гр. R3. На это указывает появление дополнительных (по сравнению с пр. гр. $R\bar{3}c$) рефлексов на рентгенограммах образцов (например, рефлексы (0 0 3) и (1 0 1) в интервале углов 2θ 12–13°), а также полос в ИК-спектрах (например, двух полос валентных симметричных колебаний вместо одной для $R\bar{3}c$). Сохранение пр. гр. $R\bar{3}$ при изменении состава фосфатов, по-видимому, связано с упорядочением катионов в

структурных позициях, то есть с предпочтительным заселением катионами в степени окисления +2 одного из двух типов октаэдрических позиций каркаса.

Согласно данным электронной микроскопии (Рис. 12; Рис. 12, 13, 14, 15 Приложения) и микрозондового анализа (Табл. 14; Табл. 6–9 Приложения), синтезированные образцы M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (в пределах однофазных составов) были гомогенны, а их состав соответствовал теоретическим.



Рис. 12. Результаты электронной микроскопии образца Sr₁Cu_{0.5}Zr_{1.5}P₃O₁₂.

Таблица 14. Результаты электронного микрозондового анализа образца $Sr_1Cu_{0.5}Zr_{1.5}P_3O_{12}$.*

Номер точки	n(Sr)	n(Cu)	n(Zr)	n(P)
1	0.99	0.48	1.46	3.07
2	0.97	0.47	1.51	3.03
3	1.02	0.51	1.45	2.98
4	0.96	0.48	1.48	3.04
5	0.95	0.49	1.47	3.03
6	0.99	0.49	1.49	3.01
Средний состав	0.98(3)	0.49(1)	1.48(2)	3.03(3)

*Данные о содержании элементов в формульной единице приведены в расчете на 12 атомов кислорода.

Степень окисления марганца в структурах синтезированных фосфатов подтверждена методом спектроскопии ЭПР. Для того чтобы получить картину удовлетворительного разрешения, исследования спектральную образцов проведены для с малым содержанием марганца: $Cd_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (x = 0.05), $Ca_{0.53}Mn_{0.03}Zr_{1.97}(PO_4)_3$ (x = 0.03). $Ca_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (x = 0.05), $Sr_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (x = 0.05). Снятые ЭПР-спектры (Рис. 13; Рис. 16, 17, 18 Приложения) представляли собой наложение двух секстетов от компонент g_{xy} и g_z , возникающих вследствие аксиальной симметрии g-тензора для ионов марганца, занимаюших октаэдрически координированные позиции в NZP-структуре тригональной сингонии. Значения компонент g-фактора (2.000 и 2.002) соответствовали ионам Mn²⁺ в октаэдрическом кислородном окружении.



Рис. 13. Спектр ЭПР фосфата Ca_{0.53}Mn_{0.03}Zr_{1.97}(PO₄)₃ (x = 0.03).

Исследование кристаллической структуры тройных NZP-фосфатов, включающих разносортные катионы в степени окисления +2, проведено на примере веществ 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 (Табл. 15, 16; Табл. 10–13 Приложения, Рис. 19, 20 Приложения). В качестве исходных моделей использованы структурные данные для фосфатов Cd_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ [32] и Sr_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ [112].

$CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	$SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	
$R\overline{3}$		
6		
10–110		
8.7677(3)	8.7053(4)	
22.715(2)	23.3048(7)	
1512.23(4)	1529.5(10)	
429	437	
46	47	
3.13, 2.19	7.65, 5.59	
	CaCo _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃ <i>R</i> (6 10– 8.7677(3) 22.715(2) 1512.23(4) 429 46 3.13, 2.19	

Таблица 15. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфатов MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃.

Таблица 16. Условия съемки и результаты уточнения кристаллических структур фосфатов Sr_{0.9}M'_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (M' – Ni, Cu).

Состав	Sr _{0.9} Ni _{0.4} Zr _{1.6} (PO ₄) ₃	Sr _{0.9} Cu _{0.4} Zr _{1.6} (PO ₄) ₃	
Пр. гр.	$R\overline{3}$		
Z	6		
Интервал 2 <i>0</i> , °	10-110		
<i>a</i> , Å	8.6902(5)	8.6926(4)	
<i>c</i> , Å	23.3392(10)	23.3547(9)	
<i>V</i> , Å ³	1526.42(13)	1528.27(12)	
Число отражений	435	434	
Общее число уточняемых			
параметров	56	51	
$R_{\scriptscriptstyle W\!p},R_p,\%$	7.19, 5.22	7.26, 5.24	

В структурах NZP-соединений с пр. гр. $R\bar{3}$ имеется два типа октаэдрически координированных каркасных позиций. Результаты уточнения методом Ритвельда свидетельствуют, что в изученных фосфатах одна из них заселена катионами Zr⁴⁺, а в другой статистически распределяются катионы Zr⁴⁺ и элемента в степени окисления +2. Фрагменты из двух типов октаэдров и трех тетраэдров PO₄ образуют колонки вдоль оси $\bar{3}$ (оси *с* элементарной ячейки), формирующие каркас структуры (Puc. 14). При этом можно выделить два структурно близких вида октаэдрически координированных позиций полостей (3*a* и 3*b*) внутри колонок полиэдров, образованных треугольными гранями полиэдров ZrO₆ или (M'/Zr)O₆, а также третий вид позиций полостей (**M2**, 18*f*) с координационным числом 8, расположенных между колонками. При уточнении их заселенностей предполагали, что все эти типы позиций могут быть заняты одинаковыми или разносортными катионами в степени окисления +2.



Рис. 14. Фрагменты кристаллических структур фосфатов $CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (*a*) и SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*b*).

В структурах фосфатов $CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$, SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (Рис. 14) наблюдалась картина распределения катионов, характерная для веществ NZP-типа: более крупные катионы занимали полости структуры внутри колонок полиэдров, катионы меньшего радиуса встраивались в каркас. Косвенно данные о распределении катионов можно подтвердить результатами расчета межатомных расстояний в каркасобразующих полиэдрах (Табл. 17, 18), значения которых были типичны для фосфатов NZP-строения [43, 52, 54].

Таблица 17. Основные межатомные расстояния в каркасобразующих полиэдрах структуры фосфата CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃.

d, Å
1.880(6)
2.091(6)
1.895(2)
2.059(6)
1.585(8)
1.604(3)
1.535(2)
1.577(7)

В ряду фосфатов, включающих в полости NZP-структуры одинаковые катионы (Sr²⁺), прослеживается четкая взаимосвязь между размерами полиэдров и каркасообразующих ионов M'²⁺ (Табл. 18). С ростом $r(M'^{2+})$ от 0.69 Å (Ni²⁺) до 0.72 Å (Mg²⁺) и 0.73 Å (Cu²⁺) наблюдается увеличение средней длины связи в октаэдрах (M'/Zr)O₆ (2.055 \rightarrow 2.088 \rightarrow 2.219 Å) и уменьшение в тетраэдрах PO₄ (1.553 \rightarrow 1.539 \rightarrow 1.520 Å).
	<i>d</i> , Å				
CDASD	Sr _{0.9} Ni _{0.4} Zr _{1.6} (PO ₄) ₃	SrMg _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	Sr _{0.9} Cu _{0.4} Zr _{1.6} (PO ₄) ₃		
M'/Zr–O(1) (×3)	2.080(13)	1.962(8)	2.189(14)		
M'/Zr–O(3) (×3)	2.030(12)	2.213(10)	2.248(18)		
Zr–O(2) (×3)	1.995(7)	2.179(7)	2.068(18)		
Zr–O(4) (×3)	2.225(8)	2.204(9)	2.076(12)		
P–O(1)	1.559(18)	1.496(12)	1.513(18)		
P–O(2)	1.572(16)	1.542(12)	1.554(24)		
P–O(3)	1.638(9)	1.606(4)	1.536(15)		
P–O(4)	1.442(15)	1.513(6)	1.478(20)		

Таблица 18. Основные межатомные расстояния в каркасобразующих полиэдрах структуры фосфатов Sr_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M' – Ni, Mg, Cu).

Итак, согласно результатам проведенного исследования, в структурах NZP-фосфатов также наблюдается распределение катионов в степени окисления +2 в позициях как каркаса, так и полостей. Концентрационные зависимости кристаллографических характеристик NZP-твердых растворов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ для рядов с различными M^{2+} , M'^{2+} имели вид, приведенный на Рис. 15*a*, *б* или *в*.

В системах, где в каркас и полости NZP-структуры входят катионы сравнительно небольшого размера ($Cd_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, Рис. 15*a*), рост заселенности полостей (типа **M1**) приводит к небольшому сжатию ячейки вдоль оси *с* с ростом *x* вследствие замены электростатического отталкивания ионов кислорода в вакантной полости на притяжение «небольшой катион – кислород» в заполненной. Ширина ячейки *a* растет с увеличением заселенности полостей структуры.

При увеличении размера катионов, заселяющих полости структуры (например, до Sr^{2+} в $Sr_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, Рис. 15*б*), высота ячейки *с* тоже начинает расти с ростом содержания этих ионов.

Введение в NZP-полости еще более крупных катионов M^{2+} (например, Pb^{2+} в $Pb_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, Рис. 15*в*) 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.



Рис. 15. Зависимость параметров ячеек фосфатов $Cd_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (*a*), $Sr_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (*б*) и $Pb_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (*b*) от химического состава *x*.

3.3. Общие закономерности фазообразования в рядах M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃

В целом, фазообразование в изученных системах зависело от нескольких факторов. Рассматриваемые фосфаты (Табл. 19) содержали в октаэдрически координированных позициях каркаса ионы циркония и металла в степени окисления +2. При этом, согласно классической теории изоморфизма [113], твердые растворы могут образовываться в заметных пределах в случае, если разница ионных радиусов катионов, занимающих одинаковые позиции, не превышает 15%, что и соблюдалось во всех предполагаемых рядах твердых растворов.

0.5 1	x 2x(1)5		
$M(r, A)^*$	M' (<i>r</i> , Å)	Пределы х	Структурный тип
	Ni (0.69)	$0 \le x \le 0.1$	
	Mg (0.72)	$0 \le x \le 1.0$	
Co (0.58)	Cu (0.73)	$0 \le x \le 0.1$	SW
	Co (0.745)	x = 0	
	Mn (0.83)	$0 \le x \le 0.5$	
	Ni	$0 \le x \le 0.7$	
$M_{p}(0.66)$	Mg	$0 \le x \le 1.0$	SW
$\operatorname{Will}\left(0.00\right)$	Cu	$0 \le x \le 0.2$	5 W
	Co	x = 0	
	Ni	$0 \le x \le 0.2$	
	Mg	$0 \le x \le 0.6$	
Cd (0.95)	Cu	x = 0	NZP
	Co	$0 \le x \le 0.3$	
	Mn	$0 \le x \le 0.3$	
	Ni	$0 \le x \le 0.4$	
	Mg	$0 \le x \le 1.0$	
Ca (1.00)	Cu	$0 \le x \le 0.4$	NZP
	Co	$0 \le x \le 1.0$	
	Mn	$0 \le x \le 1.0$	
	Ni	$0 \le x \le 0.4$	
	Mg	$0 \le x \le 0.5$	
Sr (1.18)	Cu	$0 \le x \le 0.5$	NZP
	Co	$0 \le x \le 0.5$	
	Mn	$0 \le x \le 0.3$	
	Ni	$0 \le x \le 0.5$	
	Mg	$0 \le x \le 0.7$	
Pb (1.19)	Cu	$0 \le x \le 0.5$	NZP
	Co	$0 \le x \le 0.6$	
	Mn	$0 \le x \le 0.7$	
Ba (1.35)	Ni, Mg, Cu, Co, Mn	x = 0	NZP
*			

Таблица 19. Концентрационные пределы существования твердых растворов в системах M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃.

* ионный радиус катиона металла с координационным числом, соответствующим данной структурной позиции.

Однако размерный фактор – не единственный параметр, определяющий возможность изоморфных замещений. Помимо него, нужно учитывать близость электронного строения, электроотрицательностей, зарядов взаимозамещаемых ионов, а главное – особенности структуры соединений.

В приведенных рядах каркасных фосфатов наблюдается достаточно общая тенденция (Табл. 19): 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 (пределы твердых растворов шире) в случае фосфатов, включающих в полости более крупные ионы марганца, соизмеримые по размеру с каркасобразующими ионами.

В результате плотной упаковки колонок полиэдров структура SW низкой толерантностью К изоморфным характеризуется довольно замещениям в каркасе, поскольку введение катиона в степени окисления +2 в каркас дестабилизировало структуру. Исключение составляют ряды, в которых цирконий замещен на магний. Вероятной причиной этого является близость не только радиусов, но и электроотрицательностей замещаемых ионов [114]: разность электроотрицательностей Zr⁴⁺ и Mg²⁺ по Л. Полингу составляет 0.02, а Zr^{4+} и остальных M'^{2+} – от 0.22 до 0.58. Помимо этого, для марганецсодержащих фосфатов достаточно широкие пределы твердых растворов получены при введении в каркас ионов никеля, поскольку это приводит к уменьшению среднего размера каркасобразующих ионов, а следовательно, увеличению соотношения размеров ионов в полостях (M²⁺) и каркасе структуры (M'²⁺/Zr⁴⁺). Среди кобальтсодержащих фосфатов твердые растворы в заметных пределах получены также в ряду Co_{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 Co^{2+}) 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 большинстве твердых растворов В систем. Однако В рядах $Ca_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$ (М' – Ni, Cu) смесимости Zr⁴⁺и M'^{2+} может препятствовать ян-теллеровское искажение медь- и никельсодержащих октаэдров. Дальнейшее увеличение радиуса иона в полостях до размеров Sr^{2+} 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 достаточно общая для NZP-соединений 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 NZP-полости 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

4.1.1. Тепловое расширение

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.

В настоящей работе для изучения теплофизических характеристик выбраны фосфаты NZP-строения (с гексагональной ячейкой) ввиду их бо́льших перспектив для создания материалов с малым тепловым расширением и низкой анизотропией расширения (по сравнению с моноклинными SW-фосфатами). Прогностический механизм теплового расширения до сих пор относительно подробно был разработан только для NZP-фосфатов со щелочными металлами $AL_2(PO_4)_3$ (A – щелочной металл; L – Ti, Zr, Hf) с полным заполнением полостей **M1** внутри колонок полиэдров и NZP-фосфатов $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$ (M – металл в степени окисления +2), где полости **M1** заполнены наполовину. Представляло интерес выявить влияние размерного фактора на ТКЛР NZP-фосфатов, в структуре которых полости **M1** полностью заняты катионами в степени окисления +2.

Для этой цели методом терморентгенографии изучены образцы фосфатов состава $MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (x = 0.5): Ca $Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (298–1073 K), SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (173–473 K), PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (298–1073 K), PbCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (173–473 K).

Результаты проведенного исследования показывают, что закономерности поведения при нагревании NZP-фосфатов с полным заполнением **M1**-полостей катионами различной природы оказываются

сходными. Как это типично для таких веществ, с ростом температуры для всех изученных в настоящей работе фосфатов наблюдалось увеличение параметра ячейки с (Рис. 16; Рис. 21 Приложения). Сопутствующий этому скоррелированный поворот октаэдров и тетраэдров каркаса уменьшал расширение структуры вдоль оси *а*, что в ряде случаев может приводить к сжатию структуры в этом направлении. Этот эффект и проявился для фосфата $CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, включающего В полости NZP-структуры сравнительно небольшие катионы, для которого наблюдалось уменьшение параметра а при увеличении температуры (Рис. 16а.). Для фосфатов с крупными катионами в полостях (SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ и PbCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃) ширина ячейки *a* с ростом температуры увеличивалась (Рис. 16б).



Рис. 16. Температурные зависимости параметров ячеек фосфатов Са $Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3(a)$ и PbMg $_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3(b)$.

Температурные зависимости параметров ячеек исследованных фосфатов описываются линейными функциями, например, для PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃:

$$a(T) = 2 \cdot 10^{-5} T + 8.7076,$$

 $c(T) = 6 \cdot 10^{-5} T + 23.475.$

Коэффициенты теплового расширения тройных NZP-фосфатов в изученных интервалах температур приведены в Табл. 20.

Таблица 20. Коэффициенты теплового расширения NZP-фосфатов $MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (*x* = 0.5).

Состав	Коэффициенты теплового расширения ·10 ⁶ , К ⁻¹				
Cociab	α_a	$lpha_c$	$lpha_{av}$	анизотропия $ \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	

Все перечисленные образцы относятся к среднерасширяющимся материалам (средний ТКЛР находится в интервале от 2 до 8·10⁻⁶ К⁻¹), однако сами значения осевых ТКЛР и анизотропии у них сильно различаются в зависимости от состава. Наиболее значительны термические деформации и φocφaτa CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ анизотропия расширения co 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 линейных ТКЛР и, следовательно, α_{av} , влияет также и каркасобразующий катион. Из сравнения фосфатам данных по $PbM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M' – Mg, Cu) видно, что введение в каркас ионов меди усиливает структурные деформации при нагревании (возможно, вследствие ян-теллеровского искажения медьсодержащих полиэдров). Значения линейных коэффициентов теплового расширения PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ близки к малорасширяющимся соединениям.

Влияние заселенности полостей на тепловое расширение NZPфосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 охарактеризовано для систем $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr). Фосфаты указанных составов в широком интервале значений *x* исследованы методом терморентгенографии в интервале температур 173–473 К (Рис. 17; Рис. 22, 23 Приложения).



Рис. 17. Зависимость ТКЛР $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, от химического состава *x*. M - Cd(a) и Sr (δ).

Ряды фосфатов, включающие в полости структуры катионы различного размера, характеризовались различным характером термических деформаций. Для крайнего члена ряда $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0) при нагревании наблюдалось значительное расширение структуры вдоль оси с 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 коэффициента теплового расширения $\alpha_{av} = 0.88 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, однако анизотропия его расширения достаточно велика ($|\alpha_a - \alpha_c| = 9.42 \cdot 10^{-6} \text{ °K}^{-1}$). В системе $Cd_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с ростом х постепенное заполнение полостей структуры небольшими катионами лишь незначительно увеличивало оба значения осевых ТКЛР фосфатов до α_a = -1.02·10⁻⁶ K⁻¹, α_c = 10.80·10⁻⁶ K⁻¹ (при α_{av} = 2.92·10⁻⁶ K⁻¹ и $|\alpha_a - \alpha_c| = 11.82 \cdot 10^{-6} \, {}^{\circ}\mathrm{K}^{-1}$) для $\mathrm{Cd}_{1.1}\mathrm{Mg}_{0.6}\mathrm{Zr}_{1.4}(\mathrm{PO}_4)_3$ (x = 0.6).

Для фосфата $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0) наблюдалось увеличение обоих параметров ячейки *а* и *с* с ростом температуры ($\alpha_a = 4.60 \cdot 10^{-6}$ 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 ($|\alpha_a - \alpha_c| = 3.75 \cdot 10^{-6} \, {}^{\circ}\mathrm{K}^{-1}$). Как видно из Рис. 176 и Табл. 14 Приложения, в ряду Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ с ростом x наблюдалось увеличение коэффициента α_c и уменьшение α_a . 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 достигается нулевая анизотропия расширения. Коэффициенты теплового расширения ближайшего к этой точке изученного фосфата Sr_{0.7}Mg_{0.2}Zr_{1.8}(PO₄)₃ (x = 0.2) составили: $\alpha_a = 3.73 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_c = 4.28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \ \alpha_{av} = 3.92 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \ |\alpha_a - \alpha_c| = 0.55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$

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.

4.1.2. Теплоемкость, фазовые переходы и термодинамические свойства

Изучена температурная зависимость теплоемкости NZP-фосфатов $Pb_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0, 0.5). Теплоемкость фосфата $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ измерена с помощью адиабатической вакуумной (8–300 К, получено 110 экспериментальных значений C_p^o) и дифференциальной сканирующей калориметрии (195–660 К). Теплоемкость $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области 195–660 К.

Экспериментальные значения C_p^o обоих фосфатов сглаживали с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы

среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p^o = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Например, теплоемкость $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (C_p^o , Дж/(моль·К)) можно описать зависимостями:

– в интервале температур 8–20 К

 $lnC_{p}^{o} = 5.518527 + 24.74717 \cdot ln(T/30) + 92.14430 \cdot [ln(T/30)]^{2} + 184.9730 \cdot [ln(T/30)]^{3} + 196.7086 \cdot [ln(T/30)]^{4} + 106.4614 \cdot [ln(T/30)]^{5} + 230.3970 \cdot [ln(T/30)]^{6};$

– в области 20–50 К

 $C_p^o = 26.42048 + 45.29058 \cdot ln(T/30) + 31.49051 \cdot [ln(T/30)]^2 - 4.823553 \cdot [ln(T/30)]^3 - 2.324907 \cdot [ln(T/30)]^4 + 1.513020 \cdot [ln(T/30)]^5 + 3.097185 \cdot [ln(T/30)]^6;$

– при 50–80 К

 $C_p^o = 375.9106 - 3267.399 \cdot ln(T/30) + 12817.11 \cdot [ln(T/30)]^2 - 25702.30 \cdot [ln(T/30)]^3 + 28313.25 \cdot [ln(T/30)]^4 - 16203.82 \cdot [ln(T/30)]^5 + 3773.261 \cdot [ln(T/30)]^6;$

– в интервале 80–150 K

 $C_p^o = -890.1582 + 1588.630 \cdot (T/30) - 1102.190 \cdot (T/30)^2 + 409.6157 \cdot (T/30)^3 - 1102.190 \cdot (T/30)^2 + 100.000 \cdot (T/30)^2 - 100.00$

 $-83.89098 \cdot (T/30)^4 + 8.984215 \cdot (T/30)^5 - 0.3939832 \cdot (T/30)^6;$

– при 150–300 К

 $C_p^o = -9971.374 + 9698.560 \cdot (T/30) - 3877.457 \cdot (T/30)^2 + 825.8579 \cdot (T/30)^3 - 98.45857 \cdot (T/30)^4 + 6.225879 \cdot (T/30)^5 - 0.1631033 \cdot (T/30)^6.$

Все экспериментальные точки C_p^o и сглаженная кривая для $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ приведены на Рис. 18.



Рис. 18. Температурная зависимость теплоемкости Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃.

Согласно данным ДСК, изученный фосфат претерпевает обратимый фазовый переход в интервале 256–426 К. По термодинамической классификации фазовых переходов Мак-Каллафа его можно отнести к переходам G-типа. Отметим, что при измерениях теплоемкости этого же образца $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в адиабатическом калориметре, переход не проявлялся вплоть до 300 К, что, вероятно, связано с его неравновесным характером (он не проявляется в условиях съемки, близких к равновесным).

Для изучения природы рассмотренного фазового превращения проведено структурное исследование $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при температурах 173 и 473 К с помощью метода Ритвельда по данным порошковой рентгенографии (Табл. 21; Рис. 24 Приложения). В качестве исходных данных для уточнения структуры при указанных температурах использовали координаты атомов в структуре фосфата Cu_{0.5}Mn_{0.25}Zr₂(PO₄)₃ (NZP, пр. гр. $R\bar{3}$, [115]). Координаты атомов в уточненных моделях приведены в Табл. 15 Приложения.

Т, К	173	473	
Пространственная группа	RĪ		
Z	6		
Интервал 2 <i>0</i> , °	10-	80	
<i>a</i> , Å	8.7009(4)	8.6996(16)	
<i>c</i> , Å	23.4822(11)	23.479(3)	
<i>V</i> , Å ³	1539.57(13)	1538.9(4)	
Число отражений	295 301		
Общее число уточняемых		I	
параметров	51	1	
$R_{wp}, R_p, \%$	3.47, 2.75 3.48, 2.7		

Таблица 21. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)_{3.}

Обе полиморфные модификации $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ относятся к NZP-типу структуры, и в обоих случаях уточнение проведено в рамках пр. гр. $R\bar{3}$, которая характеризуется расщеплением кристаллографических **M1**-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 [116, 117] позиции полостей одного типа (3a или 3b) заняты катионами M^{2+} , а другой тип остается вакантным. При этом катионы M²⁺ характеризуются октаэдрическим окружением с шестью связями металл-кислород одинаковой длины. Однако в случае $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ катионы Pb^{2+} , занимающие полости структуры, обладают стереоактивной 6s² электронной парой, как правило, приводящей к искажению свинец-кислородных полиэдров [118, 119]. Степень их искажения в известных свинецсодержащих соединениях зависит от температуры и структурных особенностей веществ. Вследствие этого, Pb^{2+} оказываются ионы смещены центров октаэдрически ИЗ

координированных полостей (разупорядочены), и симметрия их позиций понижается до 18*f*.

Фрагмент кристаллической структуры $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при T = 173 К представлен на Рис. 19*а*.



Рис. 19. Структура Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃: фрагмент кристаллической структуры при 173 К (*a*) и искажение октаэдров PbO₆ при 173 К и 473 К (*б*).

NZP-каркас этого соединения образован октаэдрами ZrO₆ и тетраэдрами РО₄. Фрагменты из двух октаэдров и трех тетраэдров формируют колонки вдоль кристаллографической оси с. Половина полостей внутри этих колонок занята ионами Pb²⁺, смещенными из центра полостей вследствие небольшого Значения разупорядочения. межатомных расстояний (Табл. 22) В координационных полиэдрах, формирующих кристаллическую структуру обеих изученного соединения при температурах, согласуются с литературными данными для других фосфатов NZP-строения [115, 120].

CBase	d, Å			
СБИЗБ	173 K	473 K		
Pb-O(3)	2.41(3)	2.62(2)		
Pb-O(3')	2.43 (6)	2.70(5)		
Pb-O(3")	2.53(4)	2.72(8)		
Pb-O(3"')	2.59 (5)	2.90(7)		
Pb-O(3"")	2.68(6)	2.92(5)		
Pb-O(3""")	2.70(3)	2.99(6)		
Zr(1)–O(1) (×3)	1.894(21)	1.922(23)		
Zr(1)–O(3) (×3)	2.250(19)	2.012(17)		
Zr(1)–O(4) (×3)	1.974(23)	2.141(19)		
Zr(1)–O(2) (×3)	2.107(27)	2.252(19)		
P-O(3)	1.413(21)	1.426(17)		
P–O(2)	1.443(29)	1.436(12)		
P–O(4)	1.535 (26)	1.599(25)		
P–O(1)	1.636(27)	1.699(27)		

Таблица 22. Основные межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃.

Результаты уточнения структуры $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при температурах 173 и 473 К показали, что с повышением температуры наблюдается увеличение степени разупорядочения катионов свинца, сопровождающееся бо́льшим искажением октаэдров PbO_6 (Рис. 19*б*, Табл. 22). Таким образом, полиморфные переходы на кривых теплоемкости изученных фосфатов обусловлены ростом позиционной разупорядоченности катионов свинца в полостях NZP-структуры.

Температурная зависимость теплоемкости PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ в области 195–660 К (Рис. 20) имеет схожий характер с рассмотренной выше для Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃. Для этого соединения также наблюдался полиморфный фазовый переход, однако он имел место при более низких температурах

(255–315 К), а скачок теплоемкости в этом интервале оказался менее выраженным. Такое термическое поведение $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ может быть объяснено тем, что в его структуре катионы Pb^{2+} полностью заселяют **M1**-полости внутри колонок каркасобразующих полиэдров и, следовательно, возможности структурных деформаций за счет смещения этих ионов более ограничены.



Рис. 20. Температурная зависимость теплоемкости PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃.

За исключением областей переходов, теплоемкость обоих фосфатов не имеет особенностей и плавно возрастает во всем изученном интервале температур. Для расчета термодинамических функций фосфата $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ температурную зависимость его теплоемкости экстраполировали к 0 К по функции Дебая: $C_p^0 = nD(\theta_D/T)$, где D – символ функции Дебая, n = 3 и $\theta_D = 88.4$ К – подобранные параметры. С указанными параметрами это уравнение описывает экспериментальные значения C_p^0 в области 8–12 К с погрешностью 2.4%. Полагали, что при T < 8 К рассматриваемое уравнение воспроизводит значения C_p^0 с той же погрешностью. Данные низкотемпературной (30–50 К) теплоемкости обработаны с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов [121, 122]. Значение фрактальной размерности D [123, 124] в мультифрактальной модели служит опосредованной характеристикой топологии строения твердых тел и позволяет судить о геометрическом характере структуры: в случае тел цепной структуры D = 1, слоистой – 2, пространственной – 3. Допуская без заметной погрешности, что при T < 50 К величина $C_p^0 = C_V^0$, и используя экспериментальные данные о теплоемкости, для изученного фосфата Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ получили значение D = 3 с погрешностью 1.0%, что соответствует пространственной (каркасной) структуре этого соединения.

Значения энтальпий $[H^0(T) - H^0(0)]$ и энтропий $S^0(T)$ для $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(lnT)$, функции Гиббса $[G^0(T) - H^0(0)] -$ по энтальпиям и энтропиям соединений при соответствующих температурах. Сглаженные с помощью полиномов значения теплоемкости образцов $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, а также термодинамические функции $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ приведены в Табл. 16 и 17 Приложения.

Теплоемкость изученных фосфатов при высоких температурах приближалась 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 $S^{0}(Pb_{0.5}Zr_{2}(PO_{4})_{3}, \kappa, 298.15 \text{ K}) = 328.2(1.0) Дж/(моль·K) (Табл. 17 Приложения) и соответствующих простых веществ [125, 126]:$

рассчитана стандартная энтропия образования изученного соединения $\Delta_f S^0(Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3, \kappa, 298.15 \text{ K}) = -1136.4(1.3) Дж/(моль·K). Полученная величина соответствует процессу:$

0.5Pb(к) + 2Zr(к) + 3P(к, белый) + 6O₂(г) = Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (к).

4.1.3. Температуропроводность и теплопроводность

Температуропроводность керамических образцов NZP-фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr, Pb; x = 0, 0.5) измерена методом вспышки в интервале температур 298-473 К. Относительная плотность всех изученных керамик (по сравнению с ее теоретическими значениями) составила 84-86%.

Температурные зависимости температуропроводности фосфатов приведены на Рис. 21. Видно, что для изученных образцов наблюдалось монотонное уменьшение коэффициента температуропроводности с ростом температуры, что можно объяснить, исходя из теоретических закономерностей переноса тепла в твердых телах.

Для большинства неметаллических твердых тел температуро- и теплопроводность обусловлена главным образом упругими колебаниями решетки [127]. Из теории Дебая следует, что возбужденное состояние решетки можно представить как идеальный газ фононов, свободно движущийся в объеме кристалла. Вычисление средней длины свободного пробега фонона представляет собой сложную задачу, поскольку она зависит от того, на чем происходит рассеяние фононов: на других фононах, на дефектах структуры или на внешних гранях образца. Однако теоретический анализ приводит к тому, что при достаточно высоких температурах средняя длина свободного пробега фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре [127], поэтому коэффициенты температуро- и теплопроводности

неметаллических твердых тел также должны уменьшаться с ростом температуры. При этом, как правило, для реальных керамик ИХ линейный температурные зависимости носят практически характер [128, 129].



Рис. 21. Температурная зависимость температуропроводности фосфатов Cd_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (1), CdMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (2), Sr_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (3), SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (4), Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (5), PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (6).

Граничные значения температуропроводности и рассчитанные при T = 473 К значения теплопроводности NZP-керамик $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ приведены в Табл. 23. Для расчета теплопроводности образцов с M – Cd и Sr их теплоемкость оценивали по правилу Дюлонга и Пти.

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
$CdMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	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

Таблица 23. Температуро- и теплопроводность керамик NZP-фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr, Pb; x = 0, 0.5).

Из Рис. 21 и Табл. 23 можно проследить тенденцию увеличения температуро- и теплопроводности NZP-керамик $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ 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 быть обусловлены разупорядочением катионов свинца, 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 исследованных фосфатов хорошо согласуются с литературными данными о теплопроводности других NZPкерамик (0.6–1.4 Вт/(м·К) при температурах 298–873 К [33, 42, 74-76]). Температуро- и теплопроводность изученных каркасных фосфатов циркония металлов в степени окисления +2 ниже, чем у промышленного И ZrO_2 = 0.82 MM^2/c . стабилизированного диоксида циркония *(a* $\lambda = 1.60$ Вт/(м·К) при 473 К [130, 131]) – известного огнеупора, являющегося, керамикообразующим частности, главным компонентом В теплоограждающих конструкций высокотемпературных печей.

Высокая термическая устойчивость изученных керамик на основе каркасных фосфатов в сочетании с их малым тепловым расширением (при его низкой анизотропии), а также низкой температуро- и теплопроводностью позволяют рассматривать их как перспективные высокостойкие теплоизоляторы и огнеупорные материалы, превосходящие известные керамики по способности противостоять тепловым ударам.

4.2. Каталитические характеристики

4.2.1. Поверхность и пористая структура катализаторов

Перед проведением каталитических испытаний удельная поверхность порошков каркасных фосфатов охарактеризована методом адсорбции азота (методом БЭТ). На Рис. 22 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для катализаторов M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ с М – Мп (SW-тип структуры) и Ca (NZP).

Согласно полученным результатам, удельная площадь поверхности изученных катализаторов варьировалась от 14 до 32 м²/г, а удельный объем пор в этих образцах составлял от 0.03 до 0.11 мл/г (Табл. 24). Прослеживалась тенденция уменьшения площади поверхности фосфатов $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с ростом значения *x*, наиболее четко проявившаяся для фосфатов SW-строения. Это можно объяснить небольшим понижением температуры синтеза целевого фосфата при введении в его состав ионадопанта (никеля) [120], что в случае отжига всего ряда фосфатов при одинаковой температуре приводит к улучшенному спеканию фосфатов с большим значением *x*.



Рис. 22. Изотермы адсорбции-сорбции азота (*a*) и распределения пор по размерам (*б*) катализаторов M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ с M – Mn: *x* = 0 (*1*), 0.3 (*2*), 0.5 (*3*); M – Ca: *x* = 0 (*4*), 0.2 (*5*), 0.4 (*6*).
Здесь V_{adc.} – объем адсорбированного азота, *P*/*P*₀ – относительное давление,

 ΔV – дифференциальный объем азота, d_{nop} – диаметр пор.

Таблица 24. Удельная площадь поверхности (*S_{yd}*) и параметры пористой структуры (удельный объем пор *V_{nop}* и средний диаметр пор *d_{nop}*) катализаторов M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃.

М	x	$S_{y\partial.}, \mathrm{M}^2/\Gamma$	$V_{nop}, \mathrm{cm}^3/\Gamma$	d_{nop} , нм
	0	32	0.11	14.2
Mn	0.3	18	0.04	9.0
	0.5	14	0.03	8.5
	0	25	0.11	17.9
Ca	0.2	17	0.09	20.8
	0.4	17	0.10	23.6

Все приведенные на Рис. 22а кривые адсорбции-десорбции азота характеризовались петлями гистерезиса Н3-типа [132], проявляющейся для многих веществ с мезопористой структурой, однако общий вид этих изотерм фосфатов SWи NZP-типов был различным. Гистерезис ДЛЯ для марганецсодержащих SW-образцов (кривые l-3) был менее выраженным, что коррелирует с более широким распределением размеров пор в них, показанным Рис. 22б. Для кальцийсодержащих NZP-фосфатов на (кривые 4-6 на Рис. 22a.) петли гистерезиса видны более четко и проявились при средних значениях относительных давлений. Эти образцы характеризовались более узкими распределениями мезопор среднего размера с четко выраженными максимумами на кривых распределения, причем положения этих максимумов с ростом x от 0 до 0.4 сдвигались в сторону больших значений. Различия параметров пористой структуры изученных катализаторов вероятно связаны с различной степенью спекания образцов в процессе их синтеза.

4.2.2. Конверсия этанола на двойных фосфатах $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb)

Для изучения влияния химической природы катионов, образующих каркасный фосфат, на его каталитические характеристики проведено исследование каталитической активности двойных фосфатов M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ структурных типов SW (M – Mg, Co, Mn) и NZP (M – Cd, Ca, Sr, Pb).

Каталитическая активность фосфатов изучена в реакциях риформинга этанола в инертной атмосфере в интервале температур от 523 до 673 К. 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

$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2.$

Проверка стабильности работы катализаторов проводилась в двух сериях независимых экспериментов, каждый раз в режимах нагрева и Ha полученных температурных охлаждения. зависимостях степени конверсии этанола и селективности катализаторов по отношению к продуктам реакций не наблюдалось гистерезиса. Как видно из Табл. 25, получено хорошее совпадение всех экспериментальных данных, относящихся к одной температуре, ЧТО свидетельствует о высокой стабильности изученных катализаторов условиях проведения В эксперимента.

Таблица 25. Каталитические характеристики фосфата $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при 653 К, полученные в двух сериях экспериментов с одним и тем же образцом.

	Эксп	еримент №	$W_{C_2H_5OH},$	$_{H}$, S , %		
			%	Ацетальдегид	Диэтиловый	Этилен
					эфир	
	1	Нагрев	29	53	35	12
1	1	Охлаждение	32	53	36	11
	2	Нагрев	30	55	33	12
Z	Охлаждение	30	54	35	11	

Температурные зависимости степени конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ показаны на Рис. 23. Для всех исследованных образцов наблюдалось увеличение степени конверсии с ростом температуры, и лишь для $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ кривая приближалась к насыщению при высоких температурах. Из графических зависимостей селективностей продуктов конверсии от температуры (Рис. 24, 25) видно, что в большинстве рассмотренных случаев преимущественно шла реакция дегидрирования этанола с образованием ацетальдегида.



Рис. 23. Температурные зависимости степени конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ структурных типов SW (*a*) и NZP (*б*).



Рис. 24. Температурные зависимости селективности продуктов конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ с M – Mg (*a*), Co (*б*), Mn (*в*).



Рис. 25. Температурные зависимости селективности продуктов конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5}$ Zr₂(PO₄)₃ с M – Cd (*a*), Ca (*б*), Sr (*в*), Pb (*г*).

Конверсия этанола на фосфатах $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ SW-строения (Рис. 23*a*) возрастала с уменьшением радиуса катиона M^{2+} от Mn до Mg, однако селективность катализаторов по ацетальдегиду (Рис. 24) при этом уменьшалась из-за возрастания роли конкурирующей реакции образования этилена. Ввиду совокупности этих факторов, наиболее перспективным из изученных 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 (Рис. 24*б*) и селективности по ацетальдегиду (Рис. 25) отличался фосфат Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ ($W_{C_2H_5OH} = 70\%$, $S_{CH_3CHO} = 78\%$ при 673 K).

Согласно исследования фазообразования результатам В рядах $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$ (М, М' – металлы в степени окисления +2), приведенным в главе 3, катионы Mn²⁺ и Ca²⁺ за счет своих оптимальных размеров и электронного строения оказывают стабилизирующее влияние на SW- и NZPструктуры. По-видимому, каркасные фосфаты с большей структурной стабильностью характеризуются И лучшими каталитическими характеристиками, прежде всего, показателями селективности.

4.2.2. Конверсия этанола на тройных фосфатах M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Mn, Ca)

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}(PO₄)₃ с M – Mn (SW) и Ca (NZP).

Для марганецсодержаших SW-катализаторов варьирование состава твердого раствора *x* практически не влияло на степень конверсии этанола (Puc. 26*a*), однако заметно меняло направление процесса (Puc. 27*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+} .



Рис. 26. Температурные зависимости степени конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с M – Mn (*a*), Ca (*б*).



Рис. 27. Температурные зависимости селективности продуктов конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с M - Mn(a), Ca (δ).

Степень конверсии спирта на кальцийсодержащих NZP-катализаторах снижалась с ростом x (Рис. 26 δ), что преимущественно связано с уменьшением количества этанола, превращаемого в ацетальдегид (Рис. 27 δ). Если увеличение x обуславливает снижение количества каталитических центров дегидрирования в составе фосфатов Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃, то, вероятно, такими центрами могут являться ионы Zr⁴⁺, а ионы Ca²⁺ и Ni²⁺ не участвуют в процессе синтеза альдегида.

Совокупность каталитическому исследованию данных ПО рассматриваемых фосфатных систем позволяет заключить, что образование ацетальдегида из этанола происходит на активных центрах, образованных катионами Zr⁴⁺ и Mn²⁺ (а также соседними ионами кислорода [80]). 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 (Табл. 26) хорошо согласуются с литературными данными по дегидратации метанола на других NZPкатализаторах (85-130 кДж/моль [90]) и свидетельствуют о различной природе активных центров протекания этих реакций.

Таблица 26. Энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для реакций синтеза продуктов конверсии этанола на катализаторах M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃.

		<i>Е</i> _{<i>a</i>} , кДж/моль / предэкспоненциальный множитель			
М	x	для продукта			
		CH ₃ CHO	$C_2H_5OC_2H_5$	C_2H_4	
	0	75 / 19	79 / 20	130 / 28	
Mn	0.3	88 / 22	53 / 14	136 / 28	
	0.5	79 / 20	53 / 14	125 / 26	
	0	62 / 18	65 / 17	105 / 23	
Ca	0.2	81 / 21	63 / 16	147 / 31	
	0.4	89 / 22	61 / 16	131 / 29	

Ha рассмотренных катализаторах максимальной энергией всех активации (и минимальным выходом продукта) характеризовался процесс образования Реакция этилена. межмолекулярной дегидратации В большинстве случаев характеризовалась наименьшей энергией активации, однако и число активных центров протекания этой реакции (согласно предэкспоненциального множителя) было значению наименьшим ПО сравнению с остальными процессами.

Помимо элементного состава, на протекание процессов конверсии могут влиять характеристики поверхности катализаторов. Зависимости выхода основного продукта конверсии – ацетальдегида – от площади поверхности образцов и параметров их пористой структуры проиллюстрированы на Рис. 28. По-видимому, при конверсии на каркасных фосфатах выход альдегида уменьшается с ростом размеров пор в образце катализатора из-за возрастания вероятности протекания побочных процессов дегидратации этанола.



Рис. 28. Зависимости выхода ацетальдегида (673 К) на катализаторах М_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (М – Мп, Са) от площади поверхности образцов (*a*) и среднего диаметра их пор (*б*).

B целом, результаты исследования каталитических характеристик сложных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2свидетельствуют о том, что лучшей селективностью по ацетальдегиду характеризовались катализаторы $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с M – Mn (x = 0.3, 0.5) и Са (x = 0): $S_{CH_2CHO} = 78-81\%$ 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 Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ является селективным катализатором синтеза ацетальдегида, по значению выхода (55% при 673 К) превосходящим исследованные для этой цели цеолитные катализаторы ([133], Табл. 27), но уступающим катализаторам на основе благородных металлов (однако на них в большинстве случаев ацетальдегиду сопутствовал диэтиловый эфир [134]).

Состав катализатора / Т, К	$S_{CH_3CHO}, \%$	$A_{CH_3CHO}, \%$	Литература
Ca _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃ / 673	78	55	Настоящая работа
$Mn_{0.8}Ni_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3 / 673$	81	34	Настоящая работа
$MnNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3 / 673$	81	33	Настоящая работа
Mg-клиноптилолит / 723	9	7	[133]
K-MgO/SiO ₂ / 723	43	23	[133]
2%Au/MCM-41 / 673	90	86	[134]
1%Au/SiO ₂ /723	90	63	[134]
8%Mo-1%CeO _x /SnO ₂ / 543	30	30	[134]

Таблица 27. Характеристики катализаторов дегидрирования этанола.

Устойчивость NZP-структуры к действию высоких температур, тепловых ударов и агрессивных сред в сочетании с относительно небольшой производства $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ стоимостью делает этот материал конкурентоспособным по сравнению с катализаторами известными получения ацетальдегида.

выводы

- 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 концентрационнотемпературные 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 $CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (SW), $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$ (SW), $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (SW), $CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (NZP), $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ (NZP), $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (NZP), $Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ (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 $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$: тепловое расширение, теплоемкость, температуро- и теплопроводность. Результаты структурного исследования $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (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 $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M - Mn, I)Ca) фосфатов модельной реакции риформинга В этанола. Проиллюстрирована степени конверсии зависимость 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Hagman, L.–O. The Crystal Structure of NaM₂^{IV}(PO4)3; Me^{IV} = Ge, Ti, Zr /
 L.–O. Hagman, P. Kierkegaard // Acta Chemica Scandinavica. – 1968. – V. 22. –
 P. 1822–1832.

Broconfield M.E., Foored E.E., Sutlex S.J. et. al. // American Mineralogist.
 - 1993. - V. 76. - P. 653-656.

3. Hong, H.Y.-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ / Hong, H.Y.-P. // Materials Research Bulletin. – 1976. – V. 11. – No 2. – P. 173-182.

4. Alamo J. Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton / Jaime Alamo // Solid State Ionics. – 1993. – V. 63–65. – P. 547-561.

5. Асабина Е.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Нижний Новгород. 2006. 138 с.

 Catti M., Stramare S., Ibberson R. // Solid State Ionics. – 1999. – V. 123. – № 1-4. – P. 173-180.

7. Abrachams S.C. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. II. Diamagnetic $Sc_2(WO_4)_3$ / Abrachams S.C., Bernstein J.L. // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 45. – P. 2745–2752.

Ефремов В.А. О структурах с корундоподобными каркасами {[M₂(ЭО₄)₃]^{p-}}_{3∞}; строение молибдата скандия. / Ефремов В.А., Лазоряк Б.И., Трунов В.К. // Кристаллография. – 1981. – Т. 26. – № 1.– С. 72-80.

9. Орлова А.И. Изоморфизм в фосфатах NZP-подобного строения и радиохимические проблемы / Орлова А.И. // Радиохимия. – 2002. – Т.44. – № 5. – С. 385-403.

Сигарев С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом [M₂P₃O₁₂]_{3∞} кристаллическая структура и физические свойства. Литийпроводящие фосфаты / Сигарев С.Е. // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – № 4. – С. 1055-1085.

11. Perret R. Etudes cristallochimiques des monophosphates triples $M_2^{I}M^{III}M^{IV}(PO_4)_3$ ($M^{I} \equiv Na, K; M^{III} \equiv Cr, Fe, Ga, Rh; M^{IV} \equiv Ti, Sn, Zr, Hf$) / Perret R. // Journal of Less-Common Metals. – 1988. – V. 144. – N_2 2. – P. 195-200.

Максимов Б. А. Кристаллическая структура моноклинной модификации Li₃Fe₂(PO₄)₃. / Максимов Б. А., Мурадян Л. А., Генкина Е. А., Симонов В.И. // Доклады АН СССР. – 1986. – Т. 288. – № 3. – С. 634-638.

13. M. Kinoshita. The Reactions of the $(ZrO)_2P_2O_7$ -NiO System and the ZrP_2O_7 -NiO System / M. Kinoshita, S. Baba, A. Kishioka, et al. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1978. - V. 51. - No 4. - P. 1233-1234.

14. A. E. Jazouli. / The Nasicon-like copper(II) zirconium phosphate $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ and related compounds. / A. E. Jazouli, M. Alami, R. Brochu et al. // Jornal of Solid State Chemistry. – 1987. – V. 71. – P. 444–450.

15. I. Bussereau. Synthesis and properties of a new variety of $Cu_{0.5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$ obtained by a sol-gel technique. / I. Bussereau, R. Olazcuaga, G. Le Flem et al. // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1989. – V. 26. – No 4. – P. 383-399.

16. S. Ikeda. Solid electrolytes with multivalent cation conduction (2) zinc ion conduction in Zn-Zr-PO₄ system. / S. Ikeda, Y. Kanbayashi, K. Nomura et al. // Solid State Ionics. -1990. - V. 40-41. - P. 79-82.

17. A. Jouanneaux. 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 et al. // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1991. – V. 28. – N_{2} 3-4. – P. 683-699.

18. K. Nomura. Framework structure, phase transition and ionic conductivity of $MgZr_4(PO_4)_6$ and $ZnZr_4(PO_4)_6$. / K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1992. – V.326. – P. 351-356.

19. V. I. Pet'kov. Synthesis and Structure of Zirconium and 3d-Transition Metal Phosphates $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / V. I. Pet'kov,
A. I. Orlova, G. I. Dorokhova, and Ya. V. Fedotova. // Crystallography Reports. –
2000. – V. 45. – №. 1. – P. 30–34.

20. Bykov A.V. Superionic conductors $Li_3M_2(PO_4)_3$ (M = Fe, Sc, Cr): synthesis, structure and electrophysical properties. / Bykov A.V., Chirkin A.P., Demyanets L.N. et al. // Solid State Ionics. – 1990. – V. 38. – No 1-2. – P. 31-52. 21. R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – A32. – P. 751-767.

22. Asabina E.A. Synthesis and structure of the phosphates $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_{3.}$ / Asabina E.A., Glukhova I.O., Pet'kov V.I. et al. // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – V. 87. – Nº 4. – P. 684-689.

23. Koji Makino. Electrochemical insertion of magnesium to $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_{3.}$ / Koji Makino, Yasushi Katayama, Takashi Miura, Tomiya Kishi // Journal of Power Sources. – 2001. – V. 99. – P. 66-69.

24. C.Y. Huang. Thermal expansion behaviour of $M'Ti_2P_3O_{12}$ (M' – Li, Na, K, Cs) and $M''Ti_4P_6O_{24}$ (M'' = Mg, Ca, Sr, Ba) compounds. / C.Y. Huang, D.K. Agrawal, H.A. McKinstry. // Journal of materials Science. – 1995. – V. 30. – P. 3509-3514.

25. A.E. Jazouli. The Nasicon-like Copper Titanium Phosphate $Cu_{0.50}Ti_2(P0_4)_{3.}$ / A.E. Jazouli, J.L. Soubeyroux, J.M. Dance, G. Le Flem // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – V. 65. – P. 351-355.

26. R. Olazcuaga. 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. // Journal of Solid State Chemistry.
– 1999. – V. 143.– P. 224-229.

27. Rachid Essehli. Hydrothermal synthesis, structural and physico-chemical characterizations of two Nasicon phosphates: $M_{0.5}{}^{II}Ti_2(PO_4)_3$ (M = Mn, Co). / Rachid Essehli, Brahim El Bali, S. Benmokhtar, Karla Fejfarova, Michal Dusek // Materials Research Bulletin. – 2009. – V. 44. – P. 1502–1510.

28. AA. El Jazouli. Crystallochemistry and structural study of some nasicon-like Phosphates. / AA. El Jazouli, A. El Bouar, H. Fakrene, A. Housni, M. Lamire, I. Mansour, R. Olazcuaga, G. Le Flem. // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – V. 262-263. – P. 49-53.

29. A. Aatiq. Structural and lithium intercalation studies of $Mn_{(0.5+x)}Ca_xTi_2(PO_4)_3$ phases ($0 \le x \le 0.5$). / A. Aatiq, M. Me'ne'trier, A. El Jazouli, C. Delmas. // Solid State Ionics. – 2002. – V. 150. – P. 391–405.

30. Katsuhiro Nomura. Framework structure, phase transition and ionic conductivity of $MgZr_4(PO_4)_6$ and $ZnZr_4(PO_4)_6$. / Katsuhiro Nomura, Shoichiro Ikeda, Kaname Ito and Hisahiko Einaga. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1992. – V. 326. – P. 351-356.

31. Abraham Clearfield. The Phases Formed by Heating Mn(II) and Zn(II) Exchanged s-Zirconium Phosphate. / Abraham Clearfield and Sung Pill Pack. // Materials Research Bulletin. – 1983. – V. 18. – P. 1343-1352.

32. R. Brochu. Crystal chemistry and thermal expansion of $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ and $Cd_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ ceramics. / R. Brochu, M. El-Yacoubi, M. Louer, A. Serghini, M. Alami and D. Louer. // Mateaids Research Bulletin. – 1997. – V. 32. – No. 1. – P. 15-23.

33. 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.

34. Toshitaka Ota. Low thermal expansion and low thermal expansion anisotropy ceramic of $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ system. / Toshitaka Ota, Ping Jin, Iwao Yamai. // Journal of Materials Science. – 1989. – V. 24. – P. 4239-4245.

35. K. Nomura. Ionic conduction behavior in zirconium phosphate framework /
K. Nomura, S. Ikeda, K. Ito and H. Einaga. // Solid State lonics. – 1993. – V. 61.
– P. 293-301.

36. Mahfoud Ziyad. Synthesis and properties of a new copper(II)-hafnium phosphate $Cu_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$. / Mahfoud Ziyad, Rachid Ahmamouch, Mohamed

Rouimi, Slimane Gharbage, Jacques C. Ve'drine. // Solid State Ionics. – 1998. – V. 110. – P. 311–318.

37. K.V. Govindan Kutty. Thermal expansion studies on the Sodium Zirconium Phosphate family of compounds $A_{1/2}M_2(PO_4)_3$: effect of interstitial and framework cations. / K.V. Govindan Kutty, R. Asuvathraman, R. Sridharan. // Journal of Material Science. – 1998. – V. 33. – P. 4007–4013.

38. C. Vidal-Abarca. Electrochemical performance of the lithium insertion in $Mn_{0.5-x}Co_xTi_2(PO_4)_3/C$ composites (x = 0, 0.25, and 0.5) as electrode material for lithium batteries. / C. Vidal-Abarca, P. Lavela, G. Ortiz, J.L. Tirado. // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 77. – P. 150–156.

39. A. Aatiq. Structural and lithium intercalation studies of $Mn_{(0.5-x)}Ca_xTi_2(PO_4)_3$ phases ($0 \le x \le 0.50$). / A. Aatiq, M. Menetrier, A. El Jazouli, C. Delmas. // Solid State Ionics. – 2002. – V. 150. – P. 391–405.

40. C. Vidal-Abarca. Influence of composition modification on $Ca_{0.5-x}Mg_xTi_2(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.50$) nanoparticles as electrodes for lithium batteries. / C. Vidal-Abarca, M.J. Arago' n, P. Lavela, J.L. Tirado. // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 49. – P. 566–571.

41. Dean-Mo Liu. Thermal expansion of porous (Ca_{1-x} Mg_x)Zr₄(PO₄)₆ ceramics.
/ Dean-Mo Liu, Jesse J., Brown Jr. // Materials Chemistry and Physics. - 1993. - V. 33. - P. 43-49.

42. Dean-Mo Liu. Thermal diffusivity of porous $(Ca_{1-x}Mg_x)Zr_4(PO_4)_6$ ceramic. // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 36. – P. 350-353.

43. Chourasia Rashmi. Synthesis and crystal structure of nanocrystalline phase: $Ca_{1-x}M_xZr_4P_6O_{24}$ (M = Sr, Ba and x = 0.0-1.0). / Rashmi Chourasia, Shrivastava O.P. // Solid State Sciences. - 2011. - V. 13. - P. 444-454.

44. Glukhova I.O. Synthesis, phase formation, crystal structure of $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ phosphates, M – transition metals in +2 oxidation state. / Glukhova I.O., Asabina E.A., Pet'kov V.I., Butrina O.V., Kovalyskii A.M. // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2019. – V. 194. – No 4-6. – P. 554-555.

45. Elena Asabina. Synthesis and crystal structure of phosphates $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Zr, Hf). / Elena Asabina, Irina Glukhova, Olga Butrina, Vladimir Pet'kov, Andrey Kovalysky // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 741. – P. 1229–1234.

46. Глухова И.О. Фазообразование, структура и тепловое расширение фосфатов М_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (M = Mn, Zn). / Глухова И.О., Асабина Е.А., Петьков В.И., Боровикова Е.Ю., Ковальский А.М. // Журнал неорганической химии. – 2016. – № 6. – С. 717-723.

47. V. I. Pet'kov. Synthesis and characterization of $M_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3$ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu or Zn) compounds with the sodium zirconium phosphate framework structure. / V. I. Pet'kov, A. I. Orlova, M. V. Sukhanov, M. V. Zharinova, V. S. Kurazhkovskaya. // Journal of Materials Science Letterrs. – 2002. – V. 21. – P. 513-516.

48. C. Jager. Studies of the Structure of Mixed Crystals of the System $Na_{1+2x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ by ³¹P-MAS –NMR. / C. Jager, S. Barth, A. Feltz, G. Scheler. // Physica Status Solidi. – V. 102. – P. 791-802.

49. Chakir M. Synthesis, crystal structure and spectroscopy properties of $Na_3AZr(PO_4)_3$ (A = Mg, Ni) and $Li_{2.6}Na_{0.4}NiZr(PO_4)_3$ phosphates. / Chakir M., El Jazouli, Abdelaziz, Waal, D. // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 1883-1891.

50. A. Feltz, S. Barth, M. Andratschke, Ch. Jager // Journal of Less-Common Metals. – 1998. – V. 137. – P. 43-54.

51. Orlova A.I. Complex mineral-like zirconium orthophosphates as perspective material for immobilization of radionucleides into ceramics. / Orlova A.I., Trubach I.G., Orlova V.A. // Journal of the Institute of Experimental Mineralogy (IEM). 2001. V. 10(1). P. 156.

52. M.V. Sukhanov. Synthesis, Structure and Thermophysical Properties of Phosphates $MNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M = Mg, Ca, Sr). / M.V. Sukhanov, I.A. Schelokov, V.I. Pet'kov et al. Synthesis. // Eurasian Chemico-Technolgical Journal. – 2010. – V. 12. – P. 241-245.

53. E. A. Asabina. Synthesis and study of $Cd_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Mg, Co, Mn) phosphates / E. A. Asabina, V. E. Shatunov, V. I. Pet'kov, E. Yu. Borovikova & A. M. Kovalskii. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V.61. – P. 811–816.

54. V. I. Pet'kov. Phosphates having the NaZr₂(PO₄₎₃ structure and containing titanium (or zirconium) and elements in oxidation degree 2+ (calcium or zinc). / V. I. Pet'kov, E. V. Zhilkin, E. A. Asabina, E. Yu. Borovikova. // Rusian Journal of Inorganic Chemistry. –2014. – V. 59. – P. 1087-1093.

55. Maria Orlova. Temperature induced phase transition of $CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ phosphate. / Maria Orlova, Lukas Perfler, Martina Tribus, Petr Salnikov, Benoit Glorieux, Albina Orlova. // Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – V. 235. – P. 36–42.

56. K. Fukuda. Crystal structure, phase transition and anisotropic thermal expansion of barium zirconium diorthophosphate, $BaZr(PO_4)_2$ / K. Fukuda, A. Moriyama, T. Iwata. // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178. – P. 2144-2151.

57. Lin Qin. New self-activated eulytite-type compounds of $M_7Zr(PO_4)_6$ (M = Ca, Sr, Ba) / Lin Qin, Donglei Wei, Yanlin Huang, Sun Il Kim, Young Moon Yu, Hyo Jin Seo. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 574. – P. 305-309.

58. Петьков В. И. Теплофизические свойства NZP-керамики. / Петьков В.
И., Асабина Е. А. // Стекло и керамика. – 2004. – № 7. – С. 23-29.

59. Глухова И.О. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Нижний Новгород. 2020.

B.E. Scheetz. Sodium zirconium phosphate (NZP) as a host structure for nuclear waste immobilization: A review. / B.E. Scheetz, D.K. Agrawal, E. Breval, R. Roy // Waste Management. – 1994. – V.14. – P. 489-505.

61. Бубнова Р. С. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического

расширения: учебное пособие / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. // СПб. – С.-Петерб. гос. ун-т. – 2013.– 143 с.

62. Петьков В.И. Кристаллохимический подход к прогнозированию теплового расширения соединений со структурой фосфата натриядициркония. / Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. – № 10. – С. 1177-1188.

63. E. R. Gobechiya. Crystal structure of the double magnesium zirconium orthophosphate at temperatures of 298 and 1023 K. / E. R. Gobechiya, M. V. Sukhanov, V. I. Pet'kov, and Yu. K. Kabalov Crystallography Reports. – 2008. – Vol. 53. – № 1. – P. 53–59.

64. Петьков, В. И. Стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата CaNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ в интервале от *T*→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.

65. Santosh Y. Limaye. Synthesis, sintering and thermal expansion of $Ca_{1-x}Sr_xZr_4P_6O_{12}$ - an ultra-low thermal expansion ceramic system / Santosh Y. Limaye, Dinesh K. Agrawal, Rustum Roy // Journal Of Materials Science. – 1991. – V. 26. – P. 93–98.

66. Limaye, S. Y. Synthesis and Thermal Expansion of $MZr_4P_6O_{24}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) / S. Y. Limaye, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry // Journal of American Ceramic Society. – 1987. – V. 70. – No 10. – P. 232–236.

67. К.С. Краснов. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. // под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. шк. – 1995. – С. 512.

68. Irina O. Glukhova. Heat capacity and thermodynamic functions of the NZPstructured phosphates $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Ni, Zn). / Irina O. Glukhova, Elena A. Asabina, Vladimir I. Pet'kov, Alexey V. Markin, Semen S. Sologubov, Natalia N. Smirnova, Andrey M. Kovalskii // Thermochimica Acta. – 2020. – V. 686.

69. Петьков, В. И. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до

664 К / В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, М. В. Суханов,
H. Н. Смирнова // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – № 11. –
C. 1932–1937.

70. 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. $- N_{2} 2$. - P. 1453-1463.

71. Петьков, В. И. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ 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.

72. Петьков, В. И. Термодинамические свойства кристаллического фосфата Sr_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ в области от *T*→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.

73. Pet'kov, V. I. Thermodynamic properties of crystalline phosphate $Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ 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.

74. 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.

75. 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. – $N_{2}5.$ – P. 836.

76. 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.

77. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: пер. с англ.М.: Мир. – 1984. – С. 520.

78. Поварова Е. И. Диссертация на соискание ученой степени кандидата. химических наук. Нижний Новгород. – 2016.

79. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. – 2004. – 679 с.
80. 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. – № 6. – Р. 997–1009.

81. E. A. Asabina. Synthesis and Catalytic Properties of $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Co, Ni, Cu; $0 \le x \le 2$) for Methanol Conversion Reactions. / E. A. Asabina, N. V. Orekhova, M. M. Ermilova, V. I. Pet'kov, I. O. Glukhova, N. A. Zhilyaeva, and A. B. Yaroslavtsev. // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51. – No 8. – P. 793–798.

82. Akhmedova L.S. Acidic properties of $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ catalysts: effect on ethanol dehydration activity / Akhmedova L.S., Pylinina A.I., Abrosimova S.M., Glukhova I.O., Asabina E.A., Knyazeva E.I., Petykov V.I., Fionov Y.A., Osaulenko D.A., Sokolova E.A. // Fifth International scientific conference «Advances in synthesis and complexing». Book of abstracts. Moscow, Russia. – 22-26 April 2019. RUDN. Volume 2. 201 p. 2019. P. 145.

83. V. I. Pet'kov. Phosphates $M^{2+}_{0.5(1+x)}Cr_xTi_{2-x}(PO_4)_3$: Synthesis, Structure,and Catalytic Properties / V. I. Pet'kov, I. A. Shchelokov, V. S. Kurazhkovskaya, N. V. Orekhova, M. M. Ermilova, and G. F. Tereshchenko. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – V. 53. – No 7. – P. 993-999.

84. M. N. Danilova. Reactions of Isobutanol over a NASICON-Type Ni-Containing Catalyst Activated by Plasma Treatments / M. N. Danilova, A. I. Pylinina, E. M. Kasatkin, I. G. Bratchikova, I. I. Mikhalenko, and V. D. Yagodovskii // Kinetics and Catalysis. -2015. -V. 56. -N 4. -P. 476-479.

85. Shchelokov, I. Synthesis, surface properties and catalytic activity of phosphates $Cu_{0.5(1+y)}Fe_yZr_{2-y}(PO_4)_3$ in ethanol conversion. / Shchelokov I., Asabina E., Sukhanov M., Ermilova M., Orekhova N., Pet'kov V., and Tereshchenko G. // Solid State Science. $-2008. - V. 10. - N_{2} 4. - P. 513-517.$

86. С.Н. Йенеалем. Каталитическая активность и селективность превращений изопропанола на двойных фосфатах циркония и 3d-переходных металлах. / С.Н. Йенеалем, С.Г. Гульянова, Т.К. Чехлова, М.М. Ермилова, А.И. Орлова, В.И. Петьков, А.Г. Тимакин // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 12. – С. 2273-2276.

87. 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 госуниверситета. – 2007. – № 1. – С. 89–94.

88. V. I. Pet'kov. Development and Synthesis of Bulk and Membrane Catalysts
Based on Framework Phosphates and Molybdates / V. I. Pet'kov, M. V. Sukhanov,
M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, and G. F. Tereshchenko // Russian Journal of
Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 10. – P. 1731-1741.

89. 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. Tereschenko. //
Phosphorus Research Bulletin. – 2005. – V. 19. – P. 90–98.

90. 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, Г. Ф. Терещенко. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 4. – С. 622–626.

91. Ziyad, M. Activity in hydrotreatment processes of Ni–Mo loaded zirconium phosphate $Zr_3(PO_4)_4$ / M. Ziyad, M. Rouimi, J. – L. Portefaix // Applied Catalysis A: General. – 1999. –V. 183. – No 1. – P. 93–105. \

92. 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.

93. E. A. Asabina. Study of Exchange Processes on Framework Phosphates of NZP Type. / E. A. Asabina, A. A. Lukutsov, and V. I. Pet'kov // Russian Journal of Applied Chemistry. $-2012. - V. 85. - N_{\odot} 6. - P. 867-871.$

94. A. A. Lukuttsov. Scientific Foundations of Development of New Chemically and Radiation-Resistan Cd-containing Crystalline Materials. / A. A. Lukuttsov, M. L. Spiridonova, N. A. Kulagina, A. I. Orlova, V. I. Pet'kov, and I. A. Kulikov // Russian Journal of Applied Chemistry. $-2004. - V. 77. - N_{\odot} 8. - P. 1232-1238.$

95. Susumu Nakayama. Immobilization of strontium by crystalline zirconium phosphate. /Susumu Nakayama, Katsuhiko Itoh // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – P. 1047–1052.

96. B. Angadi. 50 MeV Li³⁺ Irradiation Effects on the Thermal Expansion of $Ca_{1-x}Sr_xZr_4P_6O_{24}$. / B. Angadi, V. M. Jali, M. T. Lagare, N. S. Kini, A. M. Umarji, R. Kumar, S. K. Arora and D. Kanjilal. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2002. – V. 187. – No 1. – P. 87-94.

97. A. Orlova, V.Y. Volgutov, D. Mikhailov, D. Bykov, V. Skuratov,V. Chuvil'deev, A. Nokhrin, M. Boldin, N. Sakharov.

98. Charles D.E. Lakeman. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics / Charles D.E. Lakeman and David A. Payne // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 38. - P. 305-324.

99. Петьков В.И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. № 7. Т. 81. 2012. С. 606-637.

100. Laszlo, E. Chapter 26 – Titanium – Ti – 47 • 90. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Gravimetric Analysis. – Editor(s): E., Laszlo. – Pergamon, 1965. – V. 7. – P. 459–473.

101. Larkin P.J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. // Elsevier, 2011. — 230 p.

102. М.М. Зарипов. Лабораторный практикум магнитная радиоспектроскопия: учеб. пособие для вузов / М.М. Зарипов, М.В. Еремин,

А.В. Дуглав, В.В. Изотов, И.Н. Куркин. // КПФУ Физический факультет. – 2004.

103. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Сорокин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – Т. 6. – С. 195.

104. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1997. – V. 29. – P. 623.

105. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential scanning calorimetry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – 299 p.

106. Drebushchak V.A. Calibration coefficient of a heat-flow DSC; Part II. Optimal calibration procedure // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – $2005. - V. 79. - N \ge 1. - P. 213-218.$

107. Pet'kov V.I., Lavrenov D.A., Sukhanov M.V., Kovalyskii A.M., Borovikova E.Yu. Sol–Gel Synthesis and Structure Formation of Manganese Zirconium (Titanium) Phosphates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. $-2019. - V. 64. - N_{2} 2. - P. 170-178.$

108. Senbhagaraman S. Structural refinement using high-resolution powder X-ray diffraction data of $Ca_{0.5}Ti_2P_3O_{12}$, a low-thermal-expansion material / Senbhagaraman S. and Row, Guru T.N. and Umarji, A.M. // Journal of Materials Chemistry. – 1993. – V. 3. – N \circ 3. – P. 309-314.

109. Петьков В.И. Получение фосфатов со структурой NaZr₂(PO₄)₃, содержащих титан (цирконий) и элементы в степени окисления 2+ (Ca, Zn) // Петьков В.И., Жилкин Е.В., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю. // Журнал неорганической химии. – 2014. – № 10. – С. 1322.

110. Асабина Е.А. Синтез и структура фосфатов М_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ / Глухова И.О., Петьков В.И., Боровикова Е.Ю., Ковальский А.Н. // Журнал общей химии. – 2017. – № 4. – С. 550-555.

111. Izumi F. // The Rietveld Method / Ed. Young R.A. Ch. 13. N.Y.: Oxford University Press, 1993.

112. Fisher W. Crystal structure of $Ca_{1-x}Sr_x(PO_4)_6$ ($0 \le x \le 1$)./ Fisher W., Singheiser L., Basu D., Dasgupta A. // Powder Diffraction. – 2004. – V. 19. – P. 153-156.

113. В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия / МГУ. – 1987. – С. 275.

114. Ed. D. R. Lide – Taylor & Francis / CRS Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition // CRS Press, 2007. – P. 9.77.

115. Mouline A. Structural and Luminescent Properties of a Nasicon-Type Phosphate $Cu_{0.5}^{I}Mn_{0.25}^{II}Zr_2(PO_4)_{3.}$ / Mouline A., Alami M., Brochu R. et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 152. – P. 453-459.

116. Pet'kov V. I. Synthesis and crystal chemical characteristics of the structure of $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ phosphates. /Pet'kov V. I., Kurazhkovskaya V. S., Orlova A. I., Spiridonova M. L. // Crystallography Reports. – 2002. – V. 47. – P. 736-743.

117. Петьков В.И., Куражковская В.С., Орлова А.И., Спиридонова М.Л. // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 802.

118. 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.

119. Larregola S.A. Effect of the Pb^{2+} 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.

120. Asabina E. 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). / Asabina E., Pet'kov V., Mayorov P. et al. // Pure and Applied Chemistry. – 2017. – V. 89. – P. 523-533.

121. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 310. – С. 145.

122. Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань. – 1996. – С. 200.

123. Тарасов В.В. // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24. –№ 1. – С. 111.

124. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журнал физической химии. – 1965. –
Т. 39. – № 8. – С. 2077.

125. CODATA key values for thermodynamics / Eds. J.D. Cox, D.D. Wagman,V.A. Medvedev. New York, - 1984.

126. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, – 1965–1981.

127. Гуртов В. А. Физика твердого тела для инженеров: учеб. пособие / Гуртов В. А., Осауленко Р. Н. - Издание 2-е, доп. - Москва: Техносфера, 2012.
- 560 с.

128. Ш. М. Исмаилов, З. А. Исаев, С. М. Оракова, Х. Ш. Яхьяева. Теплопроводность тройных соединений CuGaTe₂ и CuInTe₂ в области температур 300–800 К // Теплофизика высоких температур. – 2019. – Т. 57. – № 6. – С. 852-856.

129. Г. Г. Гаджиев, Тепловые и упругие свойства керамики на основе оксида цинка при высоких температурах. ТВТ. – 2003. – Т. 41. – Вып. 6. – С. 877–881.

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

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

132. K.S.W. Sing The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nanoporous Adsorbents / K.S.W. Sing, R.T. Williams // Adsorption Science & Technology – 2004. – V. 22. – P. 774.

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

134. 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.



Рис. 1. Рентгенограммы (*a*) и ИК-спектры (б) фосфатов $Co_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.4 (*4*), 0.5 (*5*), 0.6 (6). Знаком \checkmark обозначены примеси.



Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Co_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3). Знаком \checkmark обозначены примеси.



Рис. 3. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Mn_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3). . Знаком \checkmark обозначены примеси.



Рис. 4. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (3) и штрих(4)рентгенограммы фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*a*) и Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃ (*b*) и MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*b*). Штрихами показаны положения Брегговских рефлексов.



Рис. 5. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Cd_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4). Знаком 4 обозначены примеси.



Рис. 6. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Cd_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 1.0 (9), 2.0 (10). Знаком \checkmark обозначены примеси.



Рис. 7. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Ca_{0.5+x}Co_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3).



Рис. 8. Рентгенограммы фосфатов $Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.5 (4). 126



Рис. 9. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Pb_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1.0 (7). Знаком \checkmark обозначены примеси.



Рис. 10. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Pb_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7). Знаком \checkmark -обозначены примеси.



Рис. 11. Рентгенограммы фосфатов $Ba_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: x = 0 (1), 0.5 (2). Знаком «+» обозначена фаза структурного типа NZP, знаком «*» – фаза типа явапаита.



Рис. 12. Результаты электронной микроскопии образца Cd₁Mg_{0.5}Zr_{1.5}P₃O₁₂.



Рис. 13. Результаты электронной микроскопии образца Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}P₃O₁₂.



Рис. 14. Результаты электронной микроскопии образца Pb_{0.5}Zr₂P₃O₁₂.



10 мкм Рис. 15. Результаты электронной микроскопии образца SrMg_{0.5}Zr_{1.5}P₃O₁₂.







Рис. 17. Спектр ЭПР фосфата $Ca_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (x = 0.05).



Рис. 18. Спектр ЭПР фосфата $Sr_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (x = 0.05).



Рис. 19. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (3) и штрих(4) - рентгенограммы фосфатов CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*a*), SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*б*). Штрихами показаны положения Брегговских рефлексов.



Рис. 20. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (3) и штрих(4) - рентгенограммы фосфатов $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3(a)$, $Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3(b)$. Штрихами показаны положения Брегговских рефлексов.



Рис. 21. Температурные зависимости параметров ячейки фосфата $SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.







Рис. 23. Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)$ (*a*), $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (*б*).



Рис. 24. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (3) и штрих(4)-рентгенограммы фосфата Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ при температурах 173 К (а), 473 К (б). Штрихами показаны положения Брегговских рефлексов.

Таблица	1.	Координаты	И	изотропные	тепловые	параметры	атомов	В
структуре	e Co	$Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)$)3.					

Атом	Позиция	x	У	Z	$B, Å^2$
Co/Mn*	4 <i>e</i>	0.7096(6)	0.2206(7)	0.1701(3)	2.7(8)
Co/Zr**	4 <i>e</i>	0.253(2)	0.0317(11)	0.1222(9)	1.2(5)
Zr	4 <i>e</i>	0.7459(19)	0.0275(9)	0.3868(7)	1.9(7)
P(1)	4 <i>e</i>	0.4601(3)	0.2555(8)	0.5029(3)	2.9(2)
P(2)	4 <i>e</i>	0.3971(5)	0.3795(6)	0.1431(7)	2.5(5)
P(3)	4 <i>e</i>	0.8872(4)	0.3964(7)	0.3559(8)	2.0(6)
O(1)	4 <i>e</i>	0.5709(8)	0.3312(8)	0.5764(7)	2.9(9)
O(2)	4 <i>e</i>	0.3538(3)	0.1723(3)	0.5687(5)	2.4(4)
O(3)	4 <i>e</i>	0.3822(8)	0.3570(7)	0.4258(6)	1.9(8)
O(4)	4 <i>e</i>	0.5592(4)	0.1480(4)	0.4344(3)	2.2(2)
O(5)	4 <i>e</i>	0.3758(2)	0.2094(8)	0.1684(2)	1.0(4)
O(6)	4 <i>e</i>	0.3463(2)	0.4246(6)	0.0320(5)	1.6(7)
O(7)	4 <i>e</i>	0.5598(7)	0.4034(5)	0.1628(5)	2.3(2)
O(8)	4 <i>e</i>	0.3157(3)	0.4829(5)	0.2273(6)	1.8(4)
O(9)	4 <i>e</i>	0.8282(4)	0.2418(2)	0.3359(6)	1.4(5)
O(10)	4 <i>e</i>	0.0516(5)	0.3909(2)	0.3685(4)	1.8(4)
O(11)	4 <i>e</i>	0.8105(7)	0.4482(5)	0.4610(4)	1.9(7)
O(12)	4 <i>e</i>	0.8336(2)	0.5162(4)	0.2648(2)	1.2(4)
	1	1	1	1	1

**Заселенность позиции g(Co) = 0.5, g(Mn) = 0.5. *Заселенность позиции g(Co) = 0.5, g(Zr) = 0.5.

Атом	Позиция	x	У	Ζ	$B, Å^2$
Mn(1)	4e	0.7109(5)	0.2311(4)	0.1705(5)	1.66(5)
$Mn(2)^*$	4e	0.4383(8)	0.1471(6)	0.3134(5)	1.89(7)
Ni/Zr**	4e	0.7462(6)	0.0288(5)	0.3906(7)	1.33(5)
Zr	4e	0.2521(4)	0.0258(5)	0.1269(3)	1.12(5)
P(1)	<i>4e</i>	0.4597(7)	0.2561(8)	0.5033(8)	2.97(8)
P(2)	<i>4e</i>	0.3974(7)	0.3802(6)	0.1427(8)	2.04(7)
P(3)	4e	0.8867(8)	0.3970(7)	0.3564(7)	2.62(9)
O(1)	<i>4e</i>	0.5712(8)	0.3308(7)	0.5772(9)	2.78(11)
O(2)	4e	0.3534(8)	0.1716(9)	0.5693(9)	2.73(10)
O(3)	4e	0.3829(8)	0.3556(9)	0.4262(9)	1.25(8)
O(4)	<i>4e</i>	0.5587(7)	0.1472(8)	0.4351(7)	2.26(11)
O(5)	<i>4e</i>	0.3764(6)	0.2087(7)	0.1692(8)	1.66(9)
O(6)	4e	0.3457(9)	0.4251(6)	0.0315(7)	1.23(8)
O(7)	4e	0.5608(7)	0.4029(9)	0.1631(8)	2.19(10)
O(8)	<i>4e</i>	0.3162(8)	0.4835(9)	0.2267(7)	1.56(9)
O(9)	4e	0.8279(8)	0.2422(8)	0.3354(6)	1.44(9)
O(10)	<i>4e</i>	0.0510(7)	0.3896(8)	0.3691(5)	1.75(10)
O(11)	<i>4e</i>	0.8101(7)	0.4487(6)	0.4616(9)	1.54(8)
O(12)	4e	0.8341(6)	0.5157(6)	0.2683(8)	1.39(9)

Таблица 2. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$.

*Заселенность позиции g(Mn) = 0.2.

**Заселенность позиции g(Ni) = 0.7, g(Zr) = 0.3.

Атом	Позиция	x	У	Ζ	$B, Å^2$
Mn	4 <i>e</i>	0.1694(4)	0.2023(5)	0.7147(5)	2.8(4)
Mg/Zr	4 <i>e</i>	0.3878(5)	0.0407(3)	0.7464(4)	2.2(5)
Zr	4 <i>e</i>	0.1160(3)	0.0227(5)	0.2518(4)	2.4(5)
P(1)	4 <i>e</i>	0.5054(5)	0.2548(3)	0.4630(4)	0.78(9)
P(2)	4 <i>e</i>	0.1479(4)	0.3764(2)	0.3990(5)	1.5(5)
P(3)	4 <i>e</i>	0.3569(4)	0.3972(4)	0.8886(3)	2.0(6)
O(1)	4 <i>e</i>	0.585(2)	0.335(1)	0.562(1)	1.7(4)
O(2)	4 <i>e</i>	0.572(1)	0.171(2)	0.351(2)	2.6(5)
O(3)	4 <i>e</i>	0.424(3)	0.353(1)	0.383(2)	1.4(7)
O(4)	4 <i>e</i>	0.431(2)	0.143(1)	0.556(1)	2.0(5)
O(5)	4 <i>e</i>	0.175(2)	0.219(1)	0.373(2)	1.6(2)
O(6)	4 <i>e</i>	0.036(1)	0.427(1)	0.338(2)	0.65(7)
O(7)	4 <i>e</i>	0.164(2)	0.408(1)	0.565(1)	0.48(5)
O(8)	4 <i>e</i>	0.225(1)	0.484(2)	0.315(2)	3.0(7)
O(9)	4 <i>e</i>	0.332(2)	0.240(1)	0.829(1)	2.9(7)
O(10)	4 <i>e</i>	0.364(1)	0.396(2)	0.051(2)	1.6(7)
O(11)	4 <i>e</i>	0.464(2)	0.445(1)	0.817(3)	2.9(8)
O(12)	4 <i>e</i>	0.271(1)	0.513(1)	0.833(2)	2.9(6)

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

Таблица	4.	Основные	межатомные	расстояния	В	полиэдрах,	образующих
структур	yф	осфата СоМ	$[n_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3]$.				

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Co/Mn–O(2)	2.035(5)	P(1)–O(2)	1.455(6)
Co/Mn–O(12)	2.040(2)	P(1)–O(3)	1.482(3)
Co/Mn–O(7)	2.108(2)	P(1)–O(1)	1.500(2)
Co/Mn–O(9)	2.319(2)	P(1)–O(4)	1.558(3)
Co/Zr–O(5)	2.009(7)	P(2)–O(7)	1.473(2)
Co/Zr–O(8)	2.020(2)	P(2)–O(6)	1.507(5)
Co/Zr-O(3)	2.065(2)	P(2)–O(5)	1.567(6)
Co/Zr–O(11)	2.076(7)	P(2)–O(8)	1.573(2)
Co/Zr-O(1)	2.102(3)	P(3)–O(10)	1.460(7)
Co/Zr–O(10)	2.139(5)	P(3)–O(9)	1.502(5)
Zr-O(12)	2.012(5)	P(3)–O(11)	1.545(3)
Zr–O(6)	2.055(4)	P(3)–O(12)	1.580(6)
Zr–O(4)	2.059(3)		
Zr–O(2)	2.071(6)		
Zr–O(7)	2.138(7)		
Zr–O(9)	2.150(4)		

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Mn–O(12)	1.901(7)	P(1)-O(2)	1.499(3)
Mn–O(2)	2.059(2)	P(1)–O(1)	1.501(3)
Mn–O(7)	2.271(6)	P(1)-O(3)	1.514(2)
Mn–O(11)	2.856(3)	P(1)–O(4)	1.597(5)
Mg/Zr–O(4)	1.995(8)	P(2)–O(5)	1.470(2)
Mg/Zr-O(6)	2.030(3)	P(2)–O(7)	1.507(4)
Mg/Zr-O(9)	2.054(5)	P(2)–O(8)	1.554(5)
Mg/Zr-O(12)	2.107(7)	P(2)–O(6)	1.557(5)
Mg/Zr-O(2)	2.146(2)	P(3)–O(10)	1.438(6)
Mg/Zr-O(7)	2.152(7)	P(3)–O(9)	1.536(2)
Zr–O(3)	1.994(4)	P(3)–O(11)	1.541(5)
Zr–O(11)	2.004(3)	P(3)–O(12)	1.567(3)
Zr–O(10)	2.095(2)		
Zr–O(8)	2.099(5)		
Zr-O(1)	2.141(7)		
Zr-O(5)	2.185(6)		

Таблица 5. Основные межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру фосфата $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

Номер точки	n(Cd)	n(Mg)	n(Zr)	n(P)
1	0.97	0.48	1.54	3.06
2	1.03	0.49	1.53	2.95
3	1.03	0.47	1.49	3.03
4	0.97	0.53	1.53	2.98
5	1.01	0.5	1.48	3.05
6	0.97	0.47	1.54	3.04
7	0.98	0.51	1.51	2.99
Средний состав	0.99(3)	0.49(2)	1.52(2)	3.02(4)

Таблица 6. Результаты электронного микрозондового анализа образца $Cd_1Mg_{0.5}Zr_{1.5}P_3O_{12}$.*

* Данные о содержании элементов в формульной единице приведены в расчете на 12 атомов кислорода.

Таблица 7. Результаты электронного микрозондового анализа образца $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}P_3O_{12}.^{\ast}$

Номер точки	n(Sr)	n(Ni)	n(Zr)	n(P)
1	0.88	0.39	1.56	3.04
2	0.89	0.39	1.57	3.03
3	0.90	0.41	1.63	2.97
4	0.89	0.40	1.56	3.04
5	0.88	0.41	1.62	2.99
6	0.91	0.39	1.57	3.02
Средний состав	0.89(1)	0.40(1)	1.59(3)	3.02(3)

* Данные о содержании элементов в формульной единице приведены в расчете на 12 атомов кислорода.

Номер точки	n(Pb)	n(Zr)	n(P)
1	0.52	2.06	3.02
2	0.48	2.05	2.94
3	0.54	1.95	2.97
4	0.53	2.06	2.96
5	0.5	2.08	2.99
6	0.54	2.03	3.04
7	0.52	1.98	3.03
Средний состав	0.52(2)	2.03(4)	3.03(4)

Таблица 8. Результаты электронного микрозондового анализа образца $Pb_{0.5}Zr_2P_3O_{12}$.*

* Данные о содержании элементов в формульной единице приведены в расчете на 12 атомов кислорода.

Таблица 9. Результаты электронного микрозондового анализа образца $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}P_{3}O_{12}.\,^{*}$

Номер точки	n(Sr)	n(Mg)	n(Zr)	n(P)
1	0.99	0.49	1.45	3.05
2	1.04	0.52	1.49	2.98
3	0.97	0.47	1.48	3.04
4	1.03	0.5	1.47	3.01
5	1.02	0.49	1.46	3.03
Средний состав	1.01	0.49	1.47	3.02

* Данные о содержании элементов в формульной единице приведены в расчете на 12 атомов кислорода.

Атом	Позиция	x	У	Ζ	$B, Å^2$
Ca(1)	3 <i>a</i>	0	0	0	2.1(4)
Ca(2)	3 <i>b</i>	0	0	0.5	3.4(2)
Co/Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.1496(5)	0.49(7)
Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.6412(4)	0.96(3)
P(1)	18 <i>f</i>	0.2853(2)	0.0012(4)	0.2503(3)	0.31(2)
O(1)	18 <i>f</i>	0.1852(2)	-0.0107(7)	0.1891(9)	0.53(4)
O(2)	18 <i>f</i>	0.2103(3)	0.0655(5)	0.5970(5)	0.97(9)
O(3)	18 <i>f</i>	0.1838(2)	0.1870(6)	0.0890(2)	0.91(6)
O(4)	18 <i>f</i>	0.0647(3)	0.8456(3)	0.6941(4)	0.97(5)

Таблица 10. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

Таблица 11. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃.

Атом	Позиция	x	У	Ζ	$B, Å^2$
Sr(1)*	3 <i>a</i>	0	0	0	1.57(6)
$Sr(2)^*$	3 <i>b</i>	0	0	0.5	1.57(6)
Ni/Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.1442(2)	0.52(5)
Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.6513(2)	0.59(5)
P(1)	18 <i>f</i>	0.2840(10)	0.9955(16)	0.2465(5)	1.37(17)
O(1)	18 <i>f</i>	0.1397(3)	0.9239(3)	0.1986(9)	2.93(8)
O(2)	18 <i>f</i>	0.0234(3)	0.8173(3)	0.6962(5)	1.42(5)
O(3)	18 <i>f</i>	0.2087(3)	0.1381(3)	0.0905(8)	2.60(7)
O(4)	18 <i>f</i>	0.8120(3)	0.8022(3)	0.5887(5)	1.79(8)

^{*} Заселенность позиции g(Sr(1)) = 1.0; g(Sr(2)) = 0.8.

Атом	Позиция	x	у	Z	<i>B</i> , Å ²
Sr(1)	3 <i>a</i>	0	0	0	2.21(4)
Sr(2)	3 <i>b</i>	0	0	0.5	2.24(4)
Mg/Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.1488(4)	1.12(6)
Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.6497(3)	1.12(6)
Р	18 <i>f</i>	0.2846(4)	-0.0021(4)	0.2492(5)	3.19(5)
O(1)	18 <i>f</i>	0.1739(5)	-0.0162(3)	0.1982(4)	$0.25(6)^{*}$
O(2)	18 <i>f</i>	0.0568(5)	-0.1879(5)	0.6930(3)	0.25(6)
O(3)	18 <i>f</i>	0.1900(4)	0.1601(5)	0.0806(4)	0.25(6)
O(4)	18 <i>f</i>	-0.1661(4)	-0.1989(5)	0.5850(4)	0.25(6)

Таблица 12. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

* При уточнении изотропные тепловые параметры для всех атомов кислорода в структуре принимались равными друг другу.

Таблица 13. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃.

Атом	Позиция	x	У	Ζ	$B, Å^2$
$Sr(1)^*$	3 <i>b</i>	0	0	1/2	2.76(7)
Sr(2)*	3 <i>b</i>	0	0	0.5	2.76(7)
Cu/Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.1466(2)	0.90(9)
Zr	6 <i>c</i>	0	0	0.6485(2)	0.73(9)
P(1)	18 <i>f</i>	0.2907(12)	0.0042(17)	0.2483(6)	2.21(12)
O(1)	18 <i>f</i>	0.0227(18)	0.2353(15)	0.1888(5)	2.56(8)
O(2)	18 <i>f</i>	0.2010(21)	0.0363(18)	0.5931(6)	1.97(8)
O(3)	18 <i>f</i>	0.4898(18)	0.1397(18)	0.2537(7)	2.48(8)
O(4)	18f	-0.0163(18)	0.7960(14)	0.6991(6)	1.89(9)

^{*} Заселенность позиции g(Sr(1)) = 1.0; g(Sr(2)) = 0.8.
	Коэффициенты теплового расширения ·10 ⁶ , К ⁻¹			
Состав	\mathfrak{a}_a	$lpha_c$	α_{av}	анизотропия $ \alpha_a - \alpha_c $
$Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 (x=0)$	4.60	0.85	3.35	3.75
$SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3 (x = 0.5)$	0.80	5.57	2.39	4.77

Таблица 14. Коэффициенты теплового расширения фосфатов Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ в интервале температур 173–473 К.

Таблица 15. Координаты атомов в структуре Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃.

Атом/	x		у		Z	
Позиция	173 K	473 K	173 K	473 K	173 K	473 K
Pb*/18f	0.02(6)	-0.033 (26)	0.00(12)	-0.034 (22)	0.0044(11)	0.0035(13)
Zr(1)/6c	0	0	0	0	0.15061(18)	0.15073(20)
Zr(2)/6c	0	0	0	0	0.64726(17)	0.64701(19)
P/18e	0.2939(13)	0.2996(13)	0.0201(16)	1.0237(15)	0.2524(6)	0.2455(6)
O(1)/18f	0.1701(21)	0.1655(23)	0.9654(22)	0.9585(26)	0.1901(11)	0.1927(10)
O(2)/18f	0.073(3)	0.1513(25)	0.859(3)	0.9306(23)	0.7036(7)	0.7024(8)
O(3)/18f	0.193(3)	0.2022(25)	0.178(2)	0.1516(22)	0.0840(9)	0.0980(8)
O(4)/18f	0.8293(28)	0.7999(26)	0.7724(23)	0.7733(27)	0.6114(8)	0.5936(8)

*Заселенность позиции 0.167.

	$C_{\mathrm{p}}^{0},$	$[H^0(T) - H^0(0)], \qquad S^0(T),$		$-[G^0(T) - H^0(0)],$		
<i>Т</i> , К	Дж/(моль·К)	кДж/моль	кДж/моль Дж/(моль К) кДх			
	Кристалл I					
0	0	0	0	0		
5	0.352	0.000400	0.117	0.000146		
10	2.60	0.00680	0.910	0.00232		
20	12.87	0.08060	5.611	0.03165		
30	26.42	0.2743	13.28	0.1239		
40	41.83	0.6154	22.99	0.3041		
60	71.15	1.747	45.53	0.9847		
80	103.5	3.492	70.41	2.140		
100	129.5	5.822	96.29	3.807		
120	154.7	8.668	122.2	5.992		
140	177.4	11.99	147.7	8.692		
160	198.2	15.75	172.8	11.90		
180	217.2	19.91	197.3	15.60		
200	234.7	24.43	221.1	19.78		
220	250.8	29.29	244.2	24.44		
240	265.9	34.46	266.7	29.55		
260	278.3	39.89	288.4	35.10		
280	291.4	45.59	309.5	41.08		
298.15	303.4	50.99	328.2	46.87		
299	303.9	51.24	329.1	47.15		
Кристалл II						
299	367.7	51.24	329.1	47.15		
300	368	51.6	330	47.5		
320	368	59.0	354	54.3		

Таблица 16. Стандартные термодинамические функции кристаллического $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($p^0 = 0.1$ МПа).

	$C_{\rm p}^{\rm 0},$	$[H^0(T) - H^0(0)],$	$S^0(T),$	$-[G^0(T)-H^0(0)],$
Т, К	Дж/(моль•К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
340	369	66.3	376	61.6
360	369	73.7	397	69.4
380	370	81.1	417	77.5
400	370	88.5	436	86.1
420	371	95.9	455	95.0
440	372	103	472	104
460	372	111	488	114
480	374	118	504	124
500	375	126	520	134
520	377	133	534	145
540	379	141	549	155
560	380	148	562	166
580	382	156	576	178
600	383	164	589	190
620	385	171	601	201
640	386	179	613	214
660	388	187	625	226

Таблица 16. Окончание.

<i>Т</i> , К	<i>С</i> _р ⁰ , Дж/(моль·К)	<i>Т</i> , К	<i>С</i> ⁰ _р , Дж/(моль·К)
Кŗ	ристалл I	380	347
195	214	400	353
200	222	420	357
220	245	440	361
240	261	460	365
260	272	480	369
280	280	500	371
286	282	520	374
Кр	исталл II	540	377
286	307	560	379
298.15	312	580	381
300	312	600	383
320	321	620	384
340	330	640	385
360	340	660	386

Таблица 17. Сглаженные с помощью полиномов значения теплоемкости кристаллического $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ($p^0 = 0.1$ МПа).