

**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



ЛАВРЕНОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА ФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ В
СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ +2, +3 И +4 КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ**

1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Петьков Владимир Ильич,

кандидат химических наук, доцент

Нижний Новгород – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Фосфаты элементов в степенях окисления +2, +3 и +4 каркасного строения.....	13
1.1. Основные структурные разновидности фосфатов с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$, их синтез.....	13
1.2. Структурный тип $NaZr_2(PO_4)_3$	21
1.3. Структурный тип $Sc_2(WO_4)_3$	24
1.4. Структурный тип α - $CaMg_2(SO_4)_3$	25
1.5. Роль катионов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов.....	26
1.6. Роль катионов в степени окисления +3 в формировании каркасных фосфатов.....	29
1.7. Свойства материалов на основе ортосоединений каркасной структуры.....	33
ГЛАВА 2. Синтез и методы исследования.....	41
2.1. Объекты исследования, реактивы и методики синтеза.....	41
2.2. Рентгенография.....	43
2.3. ИК-спектроскопия.....	44
2.4. Электронно-зондовый микроанализ.....	45
2.5. Дифференциально-термический анализ.....	45
2.6. Адиабатическая и сканирующая калориметрия.....	45
2.7. Температуро- и теплопроводность.....	46
2.8. Каталитическая установка.....	47
2.9. Метод генерации второй гармоники.....	47
2.10. Диэлектрические свойства.....	48
ГЛАВА 3. Обсуждение результатов.....	49
3.1. Двойные и тройные фосфаты в системах $M_{0.5+x}M'_x E_{2-x}(PO_4)_3$ ($M, M' =$	

Mg, Zn, Mn; E = Ti, Zr), содержащие катионы в степенях окисления +2 и +4.....	49
3.1.1. Системы $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$	49
3.1.1.1. Фазообразование.....	49
3.1.1.2. Уточнение структур.....	54
3.1.1.3. Электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ.....	58
3.1.1.4. Каталитическая активность $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в превращениях этилового спирта.....	60
3.1.2. Фазообразование в системах $Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$	62
3.1.3. Системы $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$	65
3.1.3.1. Фазообразование.....	65
3.1.3.2. Уточнение структуры.....	69
3.1.3.3. Тепловое расширение.....	73
3.1.4. Закономерности фазообразования в системах $M_{0.5+x}M'_x E_{2-x}(PO_4)_3$, содержащих катионы в степенях окисления +2 и +4.....	74
3.2. Системы с трехвалентными элементами.....	78
3.2.1. Фосфат $BiFe_2(PO_4)_3$	78
3.2.1.1. Фазообразование.....	78
3.2.1.2. Получение монокристаллов, структура, сравнение с NZP.....	79
3.2.1.3. Получение керамики.....	83
3.2.1.4. Теплофизические свойства.....	84
3.2.1.5. Генерация второй оптической гармоники.....	90
3.2.1.6. Диэлектрические свойства.....	91
3.2.2. Система $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$	93
3.2.2.1. Фазообразование.....	93
3.2.2.2. Уточнение структуры.....	96
3.2.2.3. Тепловое расширение.....	100
3.2.2.4. Генерация второй оптической гармоники.....	101
3.2.3. Фазообразование в системе $BiAl_xCr_{2-x}(PO_4)_3$	102

3.2.4. Фосфаты $RCr_2(PO_4)_3$	103
3.2.4.1. Фазообразование.....	103
3.2.4.2. Уточнение структуры.....	103
3.2.5. Фазообразование в системах вида $RR'_2(PO_4)_3$	107
ВЫВОДЫ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
Приложение.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Минералоподобные фосфаты со структурными каркасами состава $\{[L_2(PO_4)_3]^{P-}\}$, состоящими из тетраэдров PO_4 и октаэдров LO_6 , активно изучаются из-за практически значимых свойств – стойкости к воздействию высоких температур, тепловых ударов, агрессивных химических сред, суперионной проводимости, каталитической активности и др. Помимо этого, они могут использоваться, как эффективные керамические формы химического связывания токсичных отходов, радиоактивных для изоляции их от окружающей среды и дальнейшего применения отдельных компонентов в безопасных материалах с требуемыми характеристиками. Одновременно сложные кристаллические фосфаты представляют и значительный теоретический интерес из-за широкого изоморфизма ионов в их структурах, позволяющего направленно регулировать состав и изменять характеристики веществ, что является одним из фундаментальных факторов для разработки на их основе высокотехнологичных материалов.

К началу выполнения данной работы в литературе имелись достаточно широкие сведения о синтезе и свойствах каркасных фосфатов с общей формулой $M_xM'_yE_{2-z}(PO_4)_3$ (M, M' – катионы в степенях окисления от +1 до +3: $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, Ln^{3+}$ (лантаноиды); E – ионы более высоких степеней окисления с высокой вероятностью октаэдрической координации: $Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, U^{4+}, Sc^{3+}$).

Большинство приведенных в литературе исследований относилось к веществам $M_xM'_yE_{2-z}(PO_4)_3$, где M, M' – щелочные, щелочноземельные элементы, а E – октаэдрический катион, кристаллизующихся в структурном типе минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$, который изоструктурен $NaZr_2(PO_4)_3$ (NЗР) и твердотельным суперионикам NASICON ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$). Отсутствовали систематические исследования морфотропных рядов фосфатов, в которых изменение структуры вызвано заменой катиона при том же анионе. Не изучались

строение и свойства соединений, катионная часть которых представлена несколькими ионами в степени окисления +3. Имеются сведения о включении в состав фосфатов элементов в степени окисления +3 лишь совместно с катионами других степеней окисления. Ограниченное число исследований посвящено изучению теплофизических свойств каркасных фосфатов, их зависимости от химического состава и кристаллохимических характеристик веществ (типа химической связи, валентного состояния ионов, их распределения в кристаллической решетке). Однако коэффициенты теплового расширения некоторых из них сопоставимы со значениями лучших из известных низкорасширяющихся керамик – циркона, кордиерита, кварцевого стекла ($(0.5-4.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Перспективным типом новых химически и термически устойчивых катализаторов со структурами NZP и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW), в составе которых имеются разделенные каталитически активные фрагменты, ответственные за кислотно-основные свойства, вследствие чего увеличиваются активность и селективность катализаторов, посвящено небольшое число научных исследований. Очевидно, что работы, направленные на разработку активных и стабильных катализаторов в реакциях дегидрирования и дегидратации спиртов с целью получения важнейших продуктов органического синтеза – альдегидов, простых эфиров, алкенов и др. имеют первостепенное значение. Отметим также трудности, связанные с получением высокоплотных фосфатных керамик традиционными методами получения. В отличие от холодного прессования существенными достоинствами горячего прессования и искрового плазменного спекания следует считать максимально быстрое уплотнение материала и получение изделий с минимальной пористостью при сравнительно малых удельных давлениях прессования.

На основании изложенного материала актуальными задачами представляются обоснованный выбор составов сложных фосфатов элементов в степенях окисления +2, +3 и +4, их синтез, изучение фазообразования, структуры, теплофизических и каталитических свойств, других функциональных возможностей материалов, а также одностадийных подходов к получению монолитных высокоплотных керамик.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка, синтез и физико-химическое исследование сложных фосфатов $M^{II}_{0.5+x}M'^{II}_x E^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – элементы в степени окисления +2: Mg, Zn, Mn; E – Ti, Zr) и $R^{III}R'^{III}_2(PO_4)_3$ (R, R' – элементы в степени окисления +3: Al, Cr, Fe, Ga, Sb, Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Bi), получение высокоплотных керамик, оценка возможных областей практического использования фосфатов. Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были поставлены следующие задачи:

– разработать оптимальные методики синтеза фосфатов $M^{II}_{0.5+x}M'^{II}_x E^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – элементы в степени окисления +2: Mg, Zn, Mn; E – Ti, Zr) и $R^{III}R'^{III}_2(PO_4)_3$ (R, R' – элементы в степени окисления +3: Al, Cr, Fe, Ga, Sb, Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Bi);

– охарактеризовать фосфаты с помощью методов рентгенографии (в том числе низко- и высокотемпературной, полнопрофильного анализа), ИК-спектроскопии, синхронного ДТА–ТГ анализов, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, электронно-зондового микроанализа, генерации второй гармоники лазерного излучения;

– изучить влияние природы катионов в степенях окисления +2, +3 и +4 изученных систем на закономерности фазообразования и поля концентрационно-температурной стабильности структур NZP, SW и α -CaMg₂(SO₄)₃;

– получить керамические материалы на основе новых фаз методами горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, определить их характеристики;

– изучить теплофизические, каталитические и диэлектрические свойства полученных материалов.

Научная новизна работы

– впервые синтезированы индивидуальные соединения $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (низкотемпературная модификация), $BiFe_2(PO_4)_3$, $LaCr_2(PO_4)_3$, $CeCr_2(PO_4)_3$, $PrCr_2(PO_4)_3$ и $NdCr_2(PO_4)_3$ и твердые растворы $Mn_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $Mg_{0.5+x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $Mg_{0.5+x}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, $Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$, $Sb_xBi_{1-x}Cr_2(PO_4)_3$ и

$\text{BiAl}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, установлены структурные типы фосфатов и концентрационно-температурные поля их реализации;

– проведено структурное исследование методом Ритвельда поликристаллических порошков $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.7}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$, $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$ и расшифровка структуры монокристалла $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Сравнительный кристаллохимический анализ морфотропного ряда фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – металл в степени окисления +2) позволил выявить взаимосвязь структурных особенностей. Впервые для фосфатов реализован ранее неизвестный структурный тип $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$;

– методом терморентгенографии определены температурные зависимости кристаллографических параметров веществ $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zn}_{0.5}\text{MgZr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$, их коэффициенты объемного теплового расширения: $(1.5 \div 10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;

– измерена теплоемкость и охарактеризованы стандартные термодинамические функции $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур 6–650 К. Определена стандартная энтропия образования при $T = 298.15 \text{ K}$. Фазовый переход в области температур 12–32 К связан с упорядочением магнитных моментов в структуре $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Исследование образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом ДТА выше 650 К показало наличие обратимого фазового перехода при 711 К. Небольшое изменение энтальпии при переходе связано с незначительной перестройкой структуры (пр. гр. $P6_3$ и $P6_3/m$);

– изучена каталитическая активность фосфата $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в модельных реакциях риформинга этанола. Показано, что на степень конверсии спиртов и селективность цирконийсодержащих фосфатов по отношению к получаемому продукту влияют химический состав и характеристики поверхности фосфатов;

– измерения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ позволяют сделать вывод о сегнетоэлектрической природе фазового перехода при 711 К;

– впервые консолидацией порошков $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при использовании горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания изготовлены образцы керамики с плотностью 95–98% от теоретической, изучены их теплопроводность и температуропроводность.

В целом, полученные в работе данные развивают фундаментальные представления, лежащие в основе создания перспективных материалов NZP-, SW- и $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ -строения, включающие в себя определение связи их состава, строения, условий синтеза с устойчивостью и функциональными свойствами.

Практическая значимость работы

Проведена комплексная работа по исследованию фазо- и структурообразования, изучению физико-химических свойств фосфатов $\text{M}^{\text{II}}_{0.5+x}\text{M}'^{\text{III}}_x\text{E}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M, M' – элементы в степени окисления +2: Mg, Zn, Mn; E – Ti, Zr) и $\text{R}^{\text{III}}\text{R}'^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ (R, R' – элементы в степени окисления +3: Al, Cr, Fe, Ga, Sb, Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Bi). Результаты о концентрационно-температурных полях реализации твердых растворов каркасного строения, о тепловом расширении фосфатов со структурами NZP, SW и $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, полученные в ходе исследования, являются необходимой научной базой при создании и выборе условий эксплуатации материалов с заданными эксплуатационными характеристиками. Сформулированы основные закономерности взаимосвязей: состав – структура – способ получения – свойство. Показано, что фосфат $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ может выступать активным компонентом контактной массы в модельных реакциях риформинга этанола. С использованием горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания получены керамические образцы состава $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ с плотностью 95–98% от теоретической, на которых изучены диэлектрические свойства, что подтверждает перспективность их использования в качестве сегнетоэлектрических кристаллов в жидкокристаллических дисплеях, температурных датчиках, датчиках давления, резонаторах, электрически управляемых нелинейных конденсаторах.

Данные о теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности и энтропии образования фосфата $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, могут быть использованы как

справочные сведения при термодинамических расчетах процессов с его участием.

Полученные результаты по фазообразованию, исследованиям структуры, теплофизических, каталитических и диэлектрических свойств фосфатов также могут быть использованы в процессе преподавания дисциплин «Неорганическая химия», «Кристаллохимия» и профильных спецкурсов.

Основные положения, выносимые на защиту

– данные о синтезе, характеристике состава, строении, процессах формирования и полях концентрационно-температурной стабильности новых фосфатов структурных типов NZP, SW и α -CaMg₂(SO₄)₃, в рядах M^{II}_{0.5+x}M^{III}_xE^{IV}_{2-x}(PO₄)₃ (M, M' – элементы в степени окисления +2: Mg, Zn, Mn; E = Ti, Zr) и R^{III}R'^{III}₂(PO₄)₃ (R, R' – элементы в степени окисления +3: Al, Cr, Fe, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Bi);

– результаты структурного исследования поликристаллических порошков фосфатов Mn_{0.5}Zr₂(PO₄)₃, Mn_{1.0}Zr_{1.75}(PO₄)₃, Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO₄)₃, BiCr₂(PO₄)₃, SbCr₂(PO₄)₃, NdCr₂(PO₄)₃ и монокристалла BiFe₂(PO₄)₃;

– сведения о получении керамик BiFe₂(PO₄)₃ с использованием методов горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, их нелинейно-оптические и диэлектрические характеристики;

– результаты комплексной характеристики теплофизических свойств (теплового расширения, теплоемкости, температуро- и теплопроводности) синтезированных фосфатов;

– сведения о каталитических характеристиках марганец-цирконий фосфата и химических превращениях в конверсии этанола.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены на Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Уде – оз. Байкал, 2022), XXIII (Казань, 2022) и XXII (Санкт-Петербург, 2019) международных конференциях по химической термодинамике в России, 10th Rostocker International Conference “Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems”

(Росток, Германия, 2021), «Кристаллохимия в пространстве и времени» (Москва, 2019), Пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем – «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ 2018»» (Санкт-Петербург), EuroMat 2017 (Салоники, Греция), IX Всероссийской научной конференции "Керамика и композиционные материалы" (Сыктывкар, 2016), Materials science of the future: research, development, scientific training (Нижний Новгород, 2020, 2019), Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021, 2020, 2019, 2018, 2017, 2016).

По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах Pure and Applied Chemistry, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Russian Journal of General Chemistry, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Crystallography Reports, Research on Chemical Intermediates, Journal of Chemical and Engineering Data и тезисы 17 докладов в сборниках международных и Всероссийских конференций.

Личный вклад соискателя заключается в его непосредственном участии в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке, интерпретации и систематизации полученных результатов, участии в подготовке и оформлении публикаций.

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и взаимной согласованностью данных, полученных с помощью совокупности независимых физико-химических методов исследования, в частности, порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии, ДТА-ТГ анализов, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, электронно-зондового микроанализа, генерации второй гармоники лазерного излучения.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (140

наименований) и приложения. Работа содержит 31 таблицу, 53 рисунка.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научных проектов №№ 18-29-12063 мк и 20-33-90014 Аспиранты.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н., доценту В.И. Петькову. Искренне благодарит д.ф.-м.н. С.Ю. Стефановича и д.х.н. Б.И. Лазоряка за помощь в измерениях ГВГ и диэлектрических свойств, д.ф.-м.н. Н.В. Сомова за помощь в интерпретации данных рентгеноструктурного эксперимента, за помощь в изучении теплоемкости д.х.н. А.В. Маркина и д.х.н. Н.Н. Смирнову, за помощь в получении керамик методами горячего прессования и электроимпульсного спекания к.х.н. Д.А. Пермина и к.г.-м.н. А.М. Ковальского.

ГЛАВА 1. Фосфаты элементов в степенях окисления +2, +3 и +4 каркасного строения

1.1. Основные структурные разновидности фосфатов с каркасами

$\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, их синтез

Структуры со смешанными октаэдро-тетраэдрическими каркасами, содержащие различное число катионов, компенсирующих заряд каркаса, характерны для разных классов соединений, в том числе и для фосфатов. Это соединения структурных типов трифосфата натрия-дициркония NZP/NASICON (иногда эту разновидность каркаса называют постройкой типа сульфата железа β - $Fe_2(SO_4)_3$; к этому структурному типу принадлежит минерал коснарит $KZr_2(PO_4)_3$), вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$, сульфата калия-магния $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (лангбейнит), и др. (Табл. 1). В перечисленных структурах может быть выделена структурная единица – «фонарик», состоящий из объединенных двух LO_6 -октаэдров и трех PO_4 -тетраэдров.

Таблица 1. Основные структурные разновидности фосфатов с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, построенными из LO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров

Структурный тип	Соединение	Пр. гр.	Литература
$NaZr_2(PO_4)_3$	$NaZr_2(PO_4)_3$	$R\bar{3}c$	[1]
	$Na_4[NaZr](PO_4)_3$	$R32$	[2]
	$Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	$R\bar{3}$	[3]
	$La_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$	$P\bar{3}$	[4]
	α - $Na_3Sc_2(PO_4)_3$	Bb	[5]
	$Na_4Sc_2(PO_4)_3$	$C2/c$	[6]
	$LiZr_2(PO_4)_3$	$C\bar{1}$	[7]
$Sc_2(WO_4)_3$	α - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$	$P2_1/n$	[8]
	γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$	$Pcan$	[9]
$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$(NH_4)Zr_2(PO_4)_3$	$P2_13$	[10]

Из Табл. 1 видно, что в структурных разновидностях соединений с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ реализуются разные пространственные группы симметрии. Некоторые соединения (например, $A_3R_2(PO_4)_3$, где $A - Li, Na$; $R - Sc, Cr, Fe, In$) могут существовать в виде нескольких полиморфных модификаций с одним и тем же типом каркаса, обратимо превращающихся друг в друга [11, 12], что подчеркивает их родство по общему структурному мотиву. В работе [13] обобщены сведения о структуре и электрофизических свойствах фосфатов $Na_3R_2(PO_4)_3$. Известно, что монокристаллы $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ при комнатной температуре существуют в моноклинной модификации с пр. гр. Bb или с centrosymmetric группой $B2/b$. Жесткий остов натрий-скандиевого фосфата, так же, как и NZP, состоит из четырехядерных комплексов $2ScO_6-2PO_4$, упакованных по «штабельному» типу, как в моноклинной, так и в высокотемпературной ромбоэдрической фазе. С ростом температуры низкотемпературная моноклинная α -фаза сначала переходит в β -, а затем в γ -фазу. Катионы Na^+ занимают несколько структурных позиций общего типа. В результате $\alpha \rightarrow \beta$ перехода происходит главным образом изменение Na-катионной подсистемы, и симметрия возрастает от моноклинной до ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}c$). При переходе в γ -фазу соразмерная модуляция кристаллической структуры исчезает, и, хотя ромбоэдрическая симметрия сохраняется, наблюдается скачкообразное увеличение параметра c и соответственно объема элементарной ячейки. Таким образом, $\beta \rightarrow \gamma$ переход имеет черты перехода 1-го рода. Калориметрические исследования образцов $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ позволили установить наличие еще одного фазового перехода при 323 К, который связан с упорядочением атомов натрия. $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ претерпевает два структурных фазовых перехода: $\alpha \rightarrow \beta$ при 368 К и $\beta \rightarrow \gamma$ при 418 К. Для $Na_3In_2(PO_4)_3$ известны два фазовых перехода: $\alpha \rightarrow \beta$ при 330 К и $\beta \rightarrow \gamma$ при 510 К. При уменьшении температуры симметрия структур, как правило, понижается, что сопровождается перераспределением ионов-компенсаторов в полостях каркаса, небольшим смещением каркасообразующих атомов и возникновением нескольких неравноценно заселенных кристаллографических позиций.

Многие кристаллические постройки изоморфно включают катионы Zr^{4+} , которые имеют некоторые «средние» характеристики (радиус, электроотрицательность, основность). Кристаллохимические аналоги циркония образуют «розетку» из элементов III–V групп, непосредственно окружающих Zr в Периодической системе (Рис. 1). Розетка включает в себя по три клетки, соответствующие первым переходным элементам 4–6 периодов. Данную область можно считать уникальной из-за эффекта лантанидного сжатия. Чтобы в рассматриваемом квадрате выделить кристаллохимически родственные элементы, при переходе от 4-го к 5-му периоду следует, очевидно, двигаться по классической диагонали, а затем из-за эффекта лантанидного сжатия – вниз, по соответствующей подгруппе [14].

	III	IV	V
4	Sc	Ti	V
5	Y	Zr	Nb
6	Ln	Hf	Ta

Рис. 1. Выделение кристаллохимических аналогов циркония.

Ссылаясь на ряд Sc–Zr–Hf, отмечаем, что цирконий должен обнаруживать наибольшее сходство со скандием и гафнием. Практически все известные сейчас циркониевые и гафниевые формульные аналоги изоструктурны, а в соответствующих физико-химических системах всегда фиксируется полная (неограниченная) изоморфная смесимость компонентов. Взаимоотношения циркония и скандия значительно сложнее. Прежде всего, эти элементы различаются по степени окисления, а это резко ограничивает число возможных изоструктурных соединений. Нельзя не отметить, что широкий изоморфизм Zr^{4+} и Sc^{3+} наблюдается в тех кристаллических постройках, в которых названные катионы характеризуются повышенной координацией ($KЧ > 6$). Таким образом, для фосфатов с каркасами из изолированных октаэдров и тетраэдров различных структурных типов определяющую роль в образовании и характеристиках соединений играют природа атомов, их соотношение, условия синтеза (температура, давление и др.).

Для получения описанных фосфатов применяют методы, основанные на реакциях, протекающих как в водных растворах (золь-гель и гидротермальный), в расплавах (хлоридов щелочных элементов, оксида бора), так и в твердых фазах.

Для получения фосфатов по методу твердофазного спекания (керамический метод) в качестве исходных реагентов используют соли (хлориды, нитраты, карбонаты, оксалаты) или оксиды соответствующих металлов и гидро- или дигидрофосфат аммония. Тонкую смесь стехиометрических количеств исходных реагентов (шихты) подвергают термообработке при ряде температур с промежуточными стадиями диспергирования [15]. В некоторых случаях для более полного протекания реакции и приготовления керамических образцов, порошки прессуют в диски и спекают при высоких (≥ 1273 К) температурах. Фазовый состав исходной смеси, способ инициирования (в том числе, механохимическое активирование, повторение цикла «измельчение – прессование – обжиг») и режим проведения реакции (температура, время и атмосфера обжига) могут варьироваться в зависимости от конкретной методики.

Недостатки твердофазного синтеза заключаются в том, что для образования конечного продукта требуются длительное время, более высокие, чем в других методах синтеза, температуры обжига и тщательное диспергирование порошков на каждой стадии. Повысить реакционную способность шихты, которая зависит главным образом от природы исходных компонентов и температур их разложения, и скорость твердофазных реакций (изменяя ее на несколько порядков) можно используя механохимическое активирование [16, 17] – обработку твердых веществ и их смесей в измельчительных аппаратах (вибрационных и планетарных мельницах, дезинтеграторах). Сверхтонкий помол ведет к возникновению новых активных центров на свежесформированной поверхности твердых тел и способствует ускорению диффузионных процессов.

Твердофазный синтез является предпочтительным способом получения фосфатов для структурных исследований, если в качестве прекурсоров используется смесь компонентов, взаимодействие которых непосредственно приводит к образованию конечного продукта или если чистый целевой продукт

невозможно синтезировать из растворов и расплавов.

Внимание многих исследователей в последние годы приковано к совершенствованию золь-гель метода синтеза, основанного на гелеобразовании в водных золях или на полимеризации алкоксидов и других органических соединений металлов [18–24]. По первому варианту этого метода водные растворы неорганических солей металлов добавляют при перемешивании, затем приливают раствор фосфорного реагента, гель высушивают при 353–383 К и подвергают последовательной термообработке в условиях свободного доступа воздуха при ряде температур. Поэтапный нагрев чередуют с диспергированием на каждой стадии. Второй вариант золь-гель синтеза основан на использовании реакций совместного гидролиза алкоксидов и других органических соединений металлов. Если жидкой фазой геля служит этанол, то реакция проводится с использованием влаги окружающей среды или непосредственно водного раствора неорганического компонента, прибавленного к органическому раствору. Стадия поликонденсации приводит к сжатию гомогенного геля до тех пор, пока гель не высохнет. Превращение геля в конечный продукт происходит с использованием чередования спекания, диспергирования и прессования. Основной проблемой является различие скорости гидролиза разных алкоксидов металлов.

Так же одним из вариантов золь-гель процесса является цитратный метод, предложенный Печини [25, 26]. В основе этого метода лежит способность α -гидроксокарбоновых кислот образовывать хелатные комплексы с катионами металлов и вступать в реакцию поликонденсации (этерификации) с многоатомными спиртами. Чаще всего для этого используются лимонная кислота и этиленгликоль. Реакция этерификации проводится при температуре 393–423 К. Дальнейший термолиз геля способствует получению мелкодисперсной (наноструктурированной) формы конечного продукта.

К преимуществам растворных технологий относятся: простота приготовления и контроля состава растворов, размера и морфологии частиц порошков, а также достижение высокой степени гомогенности и чистоты продуктов. Время золь-гель процесса сокращено, температура получения

продукта синтеза понижена в сравнении с условиями взаимодействия в твердофазном синтезе.

Наименее изученной стадией процесса синтеза является изменение размеров частиц твердой фазы с течением времени, их агрегация и, как следствие, возможное образование «жестких» (с ионно-ковалентными химическими связями) агломератов ультрадисперсных порошков. «Жесткие» агломераты в формирующейся при спекании структуре керамического материала производят эффект, подобный эффекту от инородных включений, приводя к снижению его механических свойств [27, 28].

Метод кристаллизации из растворов становится более универсальным при использовании высоких давлений. Гидротермальный метод позволяет значительно расширить область существования жидкой фазы и провести процесс синтеза кристаллических фосфатов при невысоких температурах (473–623 К). Он очень часто дает возможность получить хорошо сформированные кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Известны два варианта данного метода [29–35]. По первому варианту исходные реагенты (гидроксиды, оксиды, соли металлов, фосфорную кислоту, α -ZrP) в стехиометрических соотношениях смешивают в водной среде и выдерживают при 473–623 К в автоклавах в течение определенного промежутка времени. Наиболее важными факторами формирования фаз заданного состава являются начальное значение pH раствора ($1 < \text{pH} < 2$) и температурный режим. По второму варианту определенные мольные количества водных растворов солей M^I - и E^{IV} -металлов сливают при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем добавляют раствор фосфорной кислоты. Полученный гель подвергают термообработке при ~ 353 К, вновь обводняют и выдерживают в гидротермальных условиях при температурах 473–623 К. В работах [36, 37] установлено, что ультразвуковое воздействие в ходе гидротермального синтеза может сопровождаться значительным увеличением скорости кристаллизации рентгеноаморфных гелей с формированием высокодисперсных порошков.

Применение гидротермального метода ведет к значительным затратам

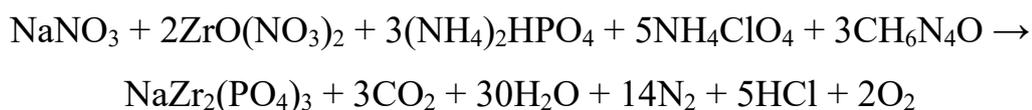
времени и средств для выяснения специфики процессов образования твердых продуктов, т.е. выбора оптимальных соотношений реагентов, температуры и давления. С его применением трудно получить фосфаты сложного состава.

Получение монокристаллов может осуществляться всеми известными способами: выращивание в твердой фазе, из растворов, из расплавов [13, 38–44]. Экспериментальные данные по кристаллизации NZP-фосфатов свидетельствуют о больших трудностях в получении крупных монокристаллов этих соединений. Трудности обусловлены особенностями строения и термического поведения веществ: инконгруэнтным плавлением многих фосфатов, их частичной диссоциацией с образованием других фаз, включением второй фазы, высокой реакционной способностью расплавов. В совокупности это приводит к существенному снижению уровня свойств выращенных кристаллов. Универсальных методик и даже эвтектик, являющихся высокотемпературными растворами для выращивания монокристаллических фосфатов, не выявлено: каждая методика в известной мере индивидуальна. Так, кристаллы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ размером до нескольких миллиметров были выращены из раствора в расплаве [41].

Кроме описанных выше классических способов получения фосфатов, существуют методы, основанные на химической или электрохимической интеркаляции катионов, например, в NZP-матрицы [45–47]. Необходимым условием интеркалирования (внедрения) является наличие в структуре соединения-хозяина атомов металла, проявляющих переменную степень окисления (например, титана), и катионов в каналах структуры. При этом (в отличие от высокотемпературных методов синтеза) происходит заполнение катионами полостей в NZP-структуре. Применяя электрохимические методы, можно контролировать синтез материалов с различной степенью заселенности каналов структуры катионами и проводить ионный обмен путем несложных зарядно-разрядных операций. Полученные фазы обычно являются структурными аналогами исходного соединения и метастабильны.

Способ получения соединений в режиме контролируемого горения

основывается на экзотермической самоподдерживающейся реакции компонентов с использованием внутреннего источника тепловыделения. При синтезе получают водный раствор солей металлов и аммония в требуемом соотношении, добавляют органическое горючее вещество и высушивают образовавшийся гель. После разложения геля продукт в процессе нагревания самовозгорается. При дальнейшей термообработке происходит образование желаемого сложного фосфата. Так, исходную шихту для получения фосфата натрия-дициркония готовят из нитрата натрия, цирконилнитрата, диаммонийфосфата, перхлората аммония и карбодигидразида $\text{H}_2\text{NNHC(O)NHNH}_2$. При 673 К продукты разложения карбодигидразида (HNCO , CO , NH_3) и нитратов металлов (оксиды азота) образуют большое количество газов, воспламеняются и вызывают кратковременный разогрев смеси до температуры 1373 К. Образование фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть представлено уравнением:



(образуется 54 моля газов на моль $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$). Активная стадия процесса занимает несколько десятков секунд. Этого времени хватает для протекания реакций фазообразования, но недостаточно для уноса компонентов в результате их испарения. Достоинствами метода являются его экономичность (затраты на инициирование реакции значительно меньше энергии, необходимой для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе), простота технического оформления и быстрота самого процесса горения. Однако последнее приводит и к явным недостаткам: быстрым процессом горения трудно управлять, кроме того, за время активной стадии процесса целевая реакция часто не успевает завершиться.

Авторы работ [48–51] провели успешный синтез ряда натрийсодержащих кристаллических и стеклообразных двойных NZP-фосфатов микроволновым нагреванием смесей гидратированного фосфата $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с различными оксидами и солями (TiO_2 , ZrO_2 , Na_2CO_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.). Приводящее к нагреванию вещества поглощение электромагнитного излучения

микроволнового (СВЧ) диапазона происходит за счет ориентационных переходов дипольных молекул кристаллизационной воды. При микроволновой экспозиции (2.45 ГГц) кислый фосфат натрия может быть быстро нагрет до 1000 К и выше. Способ активации реакционной смеси микроволновым воздействием позволяет за счет нахождения источника тепла внутри реакционной зоны существенно сократить как время протекания реакции, так и энергоемкость процесса. Время синтеза фосфатов составляет 6–15 минут, процесс спекания порошков в компактный материал с плотностью близкой к рентгенографической (при температурах значительно ниже, чем при обычном спекании) завершается за 30 мин.

Анализ обширной литературы о получении фосфатов показывает, что выбор метода синтеза обусловлен химической спецификой исходных веществ и необходимыми степенями окисления катионов в конечной структуре. При синтезе химически однородных фосфатов на пути от прекурсора к целевому кристаллическому продукту для оптимальной организации реакционной зоны следует использовать: прекурсоры с определенным и воспроизводимым химическим и фазовым составом и активностью (последняя определяется их химической и термической предысторией); синергизм различных воздействий (температура, давление, интенсивный помол, ультразвук и сверхвысокочастотные поля), устраняющий промежуточные продукты разложения в виде хорошо кристаллизующихся фаз с низкой диффузионной подвижностью и обеспечивающий формирование рентгеноаморфных промежуточных состояний и конечных кристаллических продуктов при возможно более низких температурах [52].

1.2. Структурный тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Кристаллические ортосоединения со структурой минерала коснарита $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (синтетический аналог $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP) относятся к каркасным соединениям [53]. Впервые соединения с этой структурой были изучены при комнатной температуре на примере фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) [1].

Прототип семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ состоит из практически не искаженных PO_4 -тетраэдров с межатомными расстояниями P–O 1.516–1.546 Å и ZrO_6 -октаэдров с длиной связи Zr–O 2.048–2.084 Å, соединенных в трехмерную решетку (Рис. 2). Каждый атом кислорода одновременно принадлежит группам PO_4 и ZrO_6 . Эти группы связываются между собой, образуя ленты в порядке ZrO_6 – PO_4 – ZrO_6 – Na – ZrO_6 , а эти ленты соединяются через фосфатные тетраэдры и образуют трехмерный каркас. Внутри каркаса находятся полости или кристаллографические позиции типа M1 и M2, которые могут быть заселены катионами частично, полностью или оставаться свободными. Вокруг каждой позиции M1 имеются три позиции M2, так что максимально возможное число мест доступных для заселения катионами на формульную единицу равняется четырем. Кристаллохимическая формула соединений типа NZP имеет вид $(\text{M1})_{0 \rightarrow 1}(\text{M2})_{0 \rightarrow 3}\{[\text{L}_2(\text{TO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, где $\{[\text{L}_2(\text{TO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ – каркас структуры (p – заряд каркаса), а $(\text{M1})_{0 \rightarrow 1}$, $(\text{M2})_{0 \rightarrow 3}$ – типы внекаркасных катионных позиций с обозначением числа заселяемых мест в каждом типе [54].

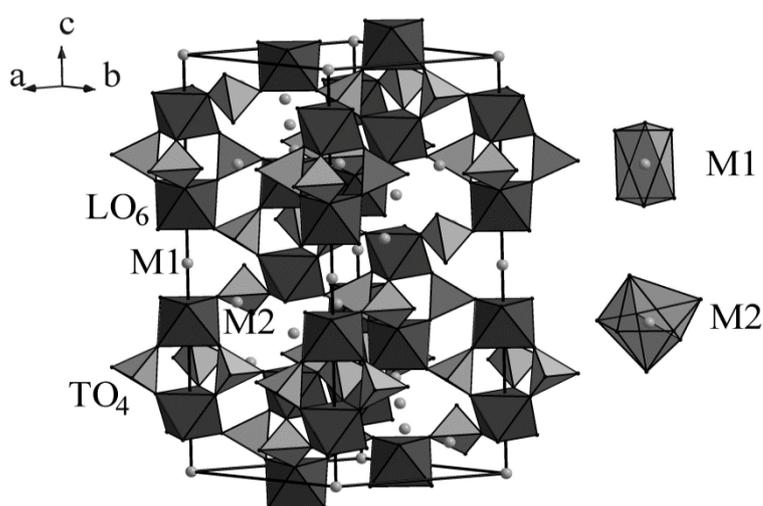


Рис. 2. Кристаллическая структура NZP. Показан каркас из L-октаэдров и T-тетраэдров, а также внекаркасные позиции M1, M2.

Каркас структуры заселяется относительно небольшими ионами в степенях окисления от +5 до +1: Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , U^{4+} , Sc^{4+} , Y^{3+} ,

Ln^{3+} (лантаноиды), 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. Ионы большего радиуса в степенях окисления от +1 до +4 заселяют, как правило, внекаркасные позиции M1 и M2.

Большая часть представителей NZP-семейства включает в себя в качестве анионообразующего элемента Т фосфор. Существуют структуры NZP, в которых фосфор частично или полностью замещен кремнием, германием, мышьяком, ванадием, серой [54].

Устойчивость структуры NZP к изменению химического состава, температуры, давления обусловлена относительно жесткими структурными фрагментами $[\text{L}_2(\text{TO}_4)_3]$ с достаточно прочными связями внутри группировки и равномерно распределенными пустотами различного размера, служащими буферами при искажениях каркаса, в результате взаимодействия его с внекаркасными катионами. Благодаря широкому изоморфизму катионов во всех кристаллографических позициях (M, L и T), возможности заселения позиций каркаса ионами различных степеней окисления и размера и разнообразных вариантов компенсации заряда каркаса, набор известных и предсказанных на основе кристаллохимических данных соединений и твердых растворов становится очень обширным. Целенаправленное изменение состава NZP-фаз обеспечивает широкое разнообразие, плавное изменение и регулирование их свойств.

В последние годы фосфаты этого структурного типа активно изучаются из-за многообразия перспективных свойств [55-58]. В работе [59] был исследован новый керамический материал с отрицательным термическим расширением $\text{Bi}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP. Трехмерный структурный каркас образуется путем соединения октаэдров ZrO_6 и тетраэдров PO_4 через их вершины. Заселение иона Bi в позициях типа M1, расположенных между двумя октаэдрами ZrO_6 вдоль лент $\text{ZrO}_6 < \text{PO}_4 > \text{ZrO}_6$, привело к кристаллизации структуры в тригональной системе с пространственной группой $P\bar{3}c1$. Установлено, что средние коэффициенты теплового расширения между 300 и 1073 К составляют $\alpha_a = -12.99 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -26.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_v = -52.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Большое отрицательное тепловое расширение в значительной степени связано с

сопряженным вращением и искажением октаэдров ZrO_6 и тетраэдров PO_4 , а также удлинением или усадкой в углах связи $Zr-O-P$. Результаты дилатометрического измерения подтверждают отрицательное поведение при тепловом расширении. Среднее объемное тепловое расширение зарегистрировано как $-0.73 \times 10^{-6} K^{-1}$.

1.3. Структурный тип $Sc_2(WO_4)_3$

Одна из возможных модификаций каркаса $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ представляет собой кристаллическую структуру вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ (SW). Архитектура структуры SW (Рис. 3) аналогична NZP. В ее основе лежит каркас, образованный группировками из двух Sc (в общем случае L)-октаэдров и трех W (Т или Р)-тетраэдров. В решетке SW полиэдры имеют вершинные контакты, реализующиеся путем обобществления концевых кислородных атомов. В отличие от структуры NZP, колонки «фонариков» из октаэдров и тетраэдров ориентированы поочередно в двух непересекающихся направлениях, параллельных осям третьего порядка.

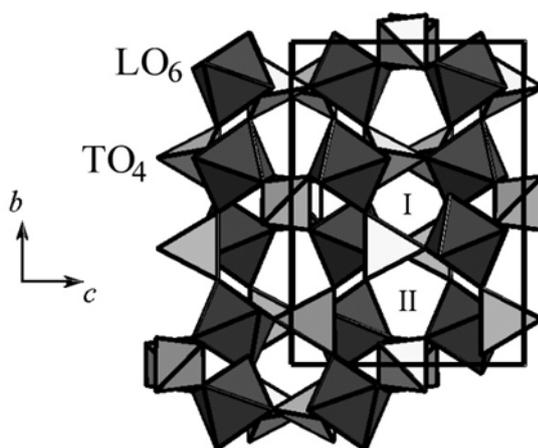


Рис. 3. Каналы в структуре $Sc_2(WO_4)_3$.

Из-за «паркетной», упаковки структурных фрагментов, внекаркасные позиции решетки SW характерны для координации катионов меньшего радиуса, чем в NZP («штабельная упаковка») полостях. Так как размер внекаркасных пустот не всегда соответствует величине заполняющих ионов, происходит

«подгонка» пустот под ионы-заполнители с сохранением архитектуры постройки и понижением симметрии структуры до моноклинной.

Известные фосфаты структурного типа SW содержат в полостях катионы малых ионных радиусов в степенях окисления +1, +2 или +3: Li^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Каркас структуры образуют катионы в степенях окисления +3 и +4: Sc^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} [60].

В последнее время фосфаты данного структурного типа изучаются как перспективные катализаторы [61–63].

1.4. Структурный тип $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$

Кристаллическая структура $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ так же является одной из возможных модификаций каркаса $\{[\text{L}_2(\text{TO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ [64]. Структура этого соединения состоит из искаженных октаэдров CaO_6 , октаэдров MgO_6 и тетраэдров SO_4 как отдельных строительных единиц. Октаэдры CaO_6 связаны противоположными гранями, что приводит к образованию ${}^1_{\infty}[\text{CaO}_{6/2}]$ цепочек, вытянутых вдоль направления $[0\ 0\ z]$. Параллельно этим цепочкам столбцы димеров $[\text{MgO}_{3/1}\text{O}_{3/2}]_2$, построенные из двух октаэдров $[\text{MgO}_6]$ с общими гранями, укладываются вдоль направления $[\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z]$ так, что между димерами образуются пустые тригональные призмы из атомов кислорода. Оба типа цепочек имеют общие вершины с атомами кислорода тетраэдров SO_4 , образуя трехмерный каркас. Атомы кислорода имеют координационные числа 2 и 3. O1 координирован с одним атомом S и одним атомом Mg, O2 – с двумя атомами Ca и одним соседним атомом S, а O3 – с двумя атомами Mg и одним атомом S. Сравнение кристаллической структуры $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ с изоформульной структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) выявляет топологическую связь. Элементарная ячейка структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($Z = 6$, $R\bar{3}c$, $a' \approx 8.81$, $c' \approx 22.75$ Å) утроена с $a' \approx a$ и $c' \approx 3c$ по отношению к элементарной ячейке $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (отметим, что между пространственными группами $R\bar{3}c$ и $P6_3/m$ нет прямой связи между группой и подгруппой), а атомы Ca, Mg и S заменены на Na, Zr и P соответственно. Связь отдельных строительных единиц $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, а именно искаженных октаэдров

NaO₆, октаэдров ZrO₆ и тетраэдров PO₄, очень похожа на связи в двойных сульфатах. Столбцы конденсированных полиэдров MO₆ (M = Na, Zr) вытянуты вдоль направлений [0 0 z] и [$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z] и связаны общими вершинами с тетраэдрами XO₄ (X = P) в трехмерный каркас. Основное различие между обеими структурами состоит в расположении цепочек оксида металла. В то время как в CaMg₂(SO₄)₃ присутствуют два типа цепочек, а именно цепочки $^1_{\infty}$ [CaO_{6/2}] и столбцы димеров [MgO_{3/1}O_{3/2}]₂, в NaZr₂(PO₄)₃ реализуется только один тип с одним NaO₆ и двумя ZrO₆ октаэдрами. По аналогии с димерами [MgO_{3/1}O_{3/2}]₂ в CaMg₂(SO₄)₃ образующиеся звенья [(ZrO_{3/1}O_{3/2})(NaO_{6/2})(ZrO_{3/2}O_{3/1})] укладываются друг на друга с образованием пустых тригональных призм атомов кислорода.

Нами впервые такой тип структуры найден для фосфатов, содержащих в своем составе катионы в степени окисления +3: RR'₂(PO₄)₃ (R – Bi, Sb, Al, La, Ce, Pr, Nd; R' – Fe, Cr).

1.5. Роль катионов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов

Среди каркасных соединений наиболее изучены двойные фосфаты, содержащие металлы в степени окисления +2 состава M²⁺_{0.5}E⁴⁺₂(PO₄)₃ с E⁴⁺ = Ti, Zr, Hf (Табл. 1 Приложения). Фосфаты такого состава с M²⁺ = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb и E⁴⁺ = Zr, Hf кристаллизуются в тригональной сингонии и являются структурными аналогами коснарита. Для этих соединений в зависимости от условий синтеза возможна кристаллизация в пр. гр. R3 или R3c [65–68]. Фосфаты титана M_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ (M – Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Co, Ni, Cd, Pb) кристаллизуются в структуре коснарита [69].

Рост заселенности полостей катионами M²⁺ возможен за счет гетеровалентных замещений ионов E⁴⁺ в каркасе структуры фосфатов M_{0.5}E₂(PO₄)₃ на ионы меньшей степени окисления. В [70–72] подробно изучено фазообразование в рядах фосфатов общей формулы M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO₄)₃ (M – Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Ca, Sr, Cd, Pb, Ba; R – Al, Cr, Fe; E – 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 каркасообразующего иона) катионами в полостях характеризуются SW-структурой, а со сравнительно крупными – относятся к NZP-типу.

Фосфаты циркония и гафния с катионами M^{2+} небольших ионных радиусов (Mg, Cu, Ni, Co, Zn) относятся к структурному типу вольфрамата скандия с моноклинной сингонией (пр. гр. $P2_1/n$ [69]). Кристаллизация этих фаз наблюдается при сравнительно невысоких температурах (973–1073 К). Нагрев до 1173–1273 К приводит к их разложению. Промежуточное положение занимают фосфаты марганца $Mn_{0.5}E_2(PO_4)_3$ ($E = Zr$). Предположительно, они могут кристаллизоваться в обоих перечисленных структурных типах (Табл. 1 Приложения). Марганец в степени окисления +2 имеет наполовину занятую d^5 оболочку и в зависимости от расщепления уровней d -электронов в кристаллическом поле и окружения иона переходного металла в соединении эффективный радиус марганца может меняться в широких пределах – от 0.66 до 0.96 Å, что необходимо учитывать при моделировании марганецсодержащих фосфатов заданного строения.

Анализ литературных данных о двойных фосфатах состава $M^{2+}_{0.5}E^{4+}_2(PO_4)_3$ с каркасами $\{[E^{4+}_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, содержащих титан, цирконий и гафний, показывает, что среди них распространены структурные типы NZP и SW. Для цирконийсодержащих соединений $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ наблюдается изменение структурного типа при увеличении ионного радиуса металла (Табл. 2 Приложения). $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, по-видимому, обладает диморфизмом и может существовать в виде модификаций SW (КЧ_{Mn2+} 4) и NZP (КЧ_{Mn2+} 6). Структура SW-формы $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ не расшифрована.

Изучены некоторые представители тройных фосфатов вида $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$, содержащие катионы в степени окисления +2 (M, M') в каркасе и полостях. Исследовано фазообразование, уточнена структура и изучено тепловое расширение фосфатов $MNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M = Mg, Ca, Sr), $Ca_{0.5+x}Zn_xE_{2-x}(PO_4)_3$ (E = Ti, Zr) [67, 69, 73]. Фосфат $MgNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ имеет SW тип

структуры, соединения $\text{CaNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{SrNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуются в структурном типе NZP. Твердые растворы замещения $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zn}_x\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}$) со структурой NZP, образуются в области составов $0 \leq x \leq 0.5$. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура фосфата $\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$: каркас структуры построен из заселенных атомами титана и цинка октаэдров и PO_4 -тетраэдров, внекаркасные позиции занимают атомы кальция.

$\text{CaMn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ претерпевает необратимый фазовый переход при 1073–1148 К. Его низкотемпературная модификация имеет NZP-тип структуры (пр. гр. $R32$, $a = 8.7850(2) \text{ \AA}$, $c = 22.6496(7) \text{ \AA}$, $V = 1514.8(1) \text{ \AA}^3$), высокотемпературная форма имеет орторомбическую симметрию (пр. гр. $Pnma$, $a = 6.2350(3) \text{ \AA}$, $b = 6.6281(3) \text{ \AA}$, $c = 14.4731(6) \text{ \AA}$, $V = 598.13(5) \text{ \AA}^3$). Катионы Mn^{2+} занимают различные типы позиций в этих структурах, КЧ Mn в низко- и высокотемпературной фазах – 6 и 7 соответственно [74].

Литературные данные о соединениях с гафнием, в частности $\text{M}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$, ограничены. Это объясняется дороговизной гафний-содержащих реактивов. Однако, по имеющимся данным [75, 76], можно сделать заключение, что благодаря близости ионных радиусов циркония и гафния, закономерности структурообразования для фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{M}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ будут аналогичны. Так, фосфат $\text{Cu}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$, содержащий небольшой по радиусу катион меди в полостях структуры, кристаллизуется в структурном типе SW, а фосфаты, включающие во внекаркасные позиции крупные катионы металлов в степени окисления +2 (Ca, Sr, Cd), – в структурном типе NZP [77].

Сопоставляя известные данные о титан-, цирконий- и гафнийсодержащих фосфатах $\text{M}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ можно сделать вывод, что размерный фактор напрямую влияет на их строение. Эта зависимость от размера ионов отчетливо просматривается на фосфатах, включающих в структурные полости ионы небольшого радиуса: Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn. Так для них с ростом ионного радиуса каркасного катиона ($r(\text{Ti}^{4+}) = 0.61 \text{ \AA} \rightarrow r(\text{Hf}^{4+}) = 0.71 \text{ \AA} \rightarrow r(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$) структурный тип и симметрия элементарной ячейки фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{L}_2(\text{PO}_4)_3$ претерпевают изменения. Очевидно, что оптимальные условия для формирования

структуры SW реализуются в том случае, если средний ионный радиус катионов, находящихся в полостях не будет превышать таковой для каркасообразующих ионов. При размере катиона M^{2+} большем размера катионов E^{4+} происходит формирование структурного типа NZP.

В литературе имеются сведения о SW- и NZP-фосфатах, содержащих во внекаркасных полостях металлы в степени окисления +2, а в самом каркасе – катионы в степени окисления +4 и +3, реже +2. Состав возможных новых фосфатов структурных типов SW и NZP, включающих металлы в степени окисления +2 одновременно как в позиции каркаса, так и полости структур, может быть представлен в виде формулы $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – металлы в степени окисления +2). Принимая во внимание размерный фактор (согласно основному правилу Гольдшмидта: относительная разность радиусов каркасообразующих ионов Zr^{4+} и M^{2+} не должна превышать 15%), в качестве каркасообразующих элементов в рядах $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$ могут быть предложены M' – Mg, Zn, Mn.

1.6. Роль катионов в степени окисления +3 в формировании каркасных фосфатов

Двойные и более сложные фосфаты, содержащие в своем составе в качестве каркасообразующих и внекаркасных катионов только элементы в степени окисления +3, не изучались. Имеются сведения о включении в состав фосфатов элементов в степени окисления +3 лишь совместно с катионами других степеней окисления.

Так, в двойном фосфате $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON [78] при понижении температуры симметрия структуры понижается (пр. гр. $P\bar{3}c1 \rightarrow P\bar{3}$), что сопровождается перераспределением ионов-заполнителей по пустотам каркаса, незначительным смещением каркасообразующих атомов и возникновением нескольких неравноценно заселенных кристаллографических позиций.

Для фосфата $Fe_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, установлена пространственная группа $P21/n$ [79]. Основой кристаллической структуры данного фосфата является трехмерный

смешанный каркас SW-типа. В этих соединениях каркас образован изолированными Zr-октаэдрами и P-тетраэдрами, которые связаны с общими вершинами. Каждый Zr-октаэдр связан с шестью P-тетраэдрами.

Таким образом, реализация того или иного структурного типа для фосфатов с общей формулой $R_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ зависит от радиуса катиона R, находящегося во внекаркасных позициях.

Некоторые фосфаты с катионами в степени окисления +3, занимающими каркасные позиции, например: $A_3R_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, R = Sc, Cr, Fe, In$) могут существовать в виде нескольких полиморфных модификаций, обратимо превращающихся друг в друга [80–83], что, несомненно, подчеркивает их родство по общему структурному мотиву. Соединения относятся к структурному типу NASICON.

Известны случаи полного изоморфизма $Sc \rightarrow Fe$, $Sc \rightarrow Cr$, $Sc \rightarrow V$ для фосфата $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ [53]. Частичный изоморфизм характеризуется значительным количеством гетеровалентных замещений. Гетеровалентные замещения предполагают большее число вариантов, так как в структурах возможно образование и вакансий, и ионов между узлами. Могут рассматриваться варианты замещения каждого элемента исходной матрицы атомами различной степени окисления.

Твердые растворы состава $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Ca, Sr$) в интервале значений $0 \leq x \leq 0.2$ кристаллизуются в структурном типе NZP (пр. гр. $R\bar{3}$) [1]. Авторы отметили, что получить магний- и барийсодержащие твердые растворы невозможно по причине низкого предела термической стабильности (Mg) и стерических затруднений при внедрении катионов большого размера в структуру (Ba).

Синтезированы тройные фосфаты $MCrTi(PO_4)_3$, $MFeZr(PO_4)_3$, $MCrZr(PO_4)_3$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) [84, 85]. Индицирование рентгенограмм подтвердило для них реализацию структурного типа NZP (пр. гр. $R\bar{3}c$). Изоморфные замещения часто приводят к изменению физико-химических свойств соединений. Авторы работы [19] показали, что твердый раствор $Ca_{0.5(1+x)}Cr_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) относится к

перспективным катализаторам получения диметилового эфира из метанола. В [86] изучено фазообразование хромсодержащих твердых растворов $M_{0.5(1+x)}Cr_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Cd, Ca, Sr$), а также были определены границы реализации в них структурного типа NZP: $0 \leq x \leq 1.0$ ($M - Ca, Sr$), $0 \leq x \leq 1.5$ ($M - Cd$). В работе [13] изучена система $Na_{1+x}Zr_{2-x}Cr_x(PO_4)_3$. Замещая ионы Zr^{4+} на M^{3+} происходит уменьшение области существования ромбоэдрических твердых растворов.

В работе [87] были изучены твердые растворы с замещением Zr обширным рядом других трехвалентных элементов $Na_{1.5}Zr_{1.5}M_{0.5}(PO_4)_3$ ($M = Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Yb^{3+}, Y^{3+}$).

Изучены твердые растворы в системах $Na_3Sc_2(PO_4)_3-Na_3Fe_2(PO_4)_3$ [88], $Na_3Sc_2(PO_4)_3-Na_3Cr_2(PO_4)_3$ [89]. С использованием рентгенофазового анализа было выявлено существование непрерывной области твердых растворов $Na_3Sc_{2(1-x)}M'_{2x}(PO_4)_3$ при изменении x от 0 до 1. При $x > 0.04$ для $M' = Fe$ и $x > 0.12$ для $M' = Cr$ начиная с комнатной температуры повышается симметрия кристаллической структуры нестехиометрических фаз от моноклинной до ромбоэдрической, т.е. $\alpha \rightarrow \beta$ переход. Кристаллическая структура содержит моноклинные искажения при малых концентрациях M' .

Изучение литературы позволило сделать вывод, что сложные фосфаты, содержащие металлы в степени окисления +2 совместно с катионами R^{3+} и E^{4+} мало изучены, большинство изученных в широком интервале составов тройных систем относится к фосфатам, включающим щелочноземельные металлы.

Исследователи изучали соединения с трехвалентными элементами либо в пустотах каркаса, либо в позициях самого каркаса. Но до настоящего времени не было получено фосфатов с трехвалентными металлами в обеих кристаллографических позициях. Подводя итог по имеющимся литературным данным, отметим, что имеется возможность моделирования фосфатов, включающих в свой состав только металлы в степени окисления +3.

Как отмечалось выше, в семействе NZP, описываемом кристаллохимической формулой $(M1)_{0 \rightarrow 1}(M2)_{0 \rightarrow 3}\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, изоморфные

замещения могут затрагивать все катионные позиции. Позиция M1, расположенная в колонках, вытянутых вдоль кристаллографической оси c (Рис. 4), имеет симметрию $\bar{3}$ и координационное число 6. Эта позиция обычно частично или полностью занята катионами. Исключением являются случаи, когда суммарная степень окисления катионов в двух L позициях равна 9 (позиции M1 и M2 вакантны) или общее число ионов-компенсаторов отрицательного заряда каркаса близко к трем и заполняются позиции M2. Полости M2 расположены между колонками. Эти полости неправильной формы, КЧ катионов в них может меняться в зависимости от их размера и деформации каркаса $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$.

Позиции каркаса L могут заселять одинаковые катионы в степени окисления +4 или +3. Количество индивидуальных фаз значительно возрастает благодаря возможности одновременного вхождения в позиции L разных катионов, как в одинаковой степени окисления (+4 или +3), так и в различной (например, +4 и +3 или +3 и +2). В случае сочетания двух катионов в различных степенях окисления каркас может быть образован одновременно небольшим по размеру (0.6–0.8 Å) и более крупным катионом (≈ 1 Å). Реальность результирующей каркасной постройки $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ определяется геометрической возможностью введения в L-позиции катионов в степенях окисления от +1 до +5, имеющих высокую вероятность октаэдрической координации. Замена центральных атомов в октаэдрах LO_6 может приводить к изменению отрицательного заряда каркаса, а его компенсация осуществляется за счет разнообразных вариантов заселения позиций M1 и M2. В эти позиции могут входить катионы в степенях окисления от +1 до +4, а заселенность позиций может меняться от полностью занятых до вакантных.

Одинаковые катионы могут находиться не только в однотипных, но и в разных позициях, а катионы с разными размерами и степенями окисления способны размещаться в однотипных позициях. В целом получается довольно сложная картина в отношении химического состава ортофосфатов единой изоморфной серии.

Для того чтобы ориентироваться в многообразии существующих соединений, предсказывать составы новых фосфатов, в том числе составы катионов-компенсаторов и каркасообразующих катионов, необходимо прежде всего рассчитать теоретически допустимые формульные типы каркасов $[L_2(PO_4)_3]^{p-}$.

Обобщенная формула каркаса, когда в две позиции L будут входить два катиона (одинаковых или различных) в степенях окисления от +1 до +5, примет вид $[L_r^{m+} L_s^{n+} (PO_4)_3]^{p-}$ ($p = 1, 2, 3, 4$). Переменные величины r, s, m, n, p связаны между собой зависимостями $r + s = 2$; $9 - (m \times r + n \times s) = p$. Последнее выражение вытекает из принципа электронейтральности. Совместное решение этих уравнений при конкретных значениях m и n определяет возможные составы (формульные типы) каркасов $[L_2(PO_4)_3]^{p-}$ и дает наглядное представление о проявлении обширных изо- и гетеровалентных замещений в каркасе и его полостях.

Если позиции L каркаса заселить катионами трех и более элементов с двумя заданными степенями окисления $+m$ и $+n$, то катионный состав каркаса будет иметь различную степень сложности при сохранении неизменным числа формульных типов. С изменением формального заряда (p) каркаса от 0 до 4 увеличивается степень заполнения его полостей (M-позиций) катионами-компенсаторами. При $p = 4$ все четыре M-позиции могут быть максимально заполнены. Отсутствие реальных представителей NZP фосфатов при формально допустимом $p > 4$ диктуется существованием других более вероятных модификаций каркаса $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ (например, лангбейнитовой [10, 90, 91]).

1.7. Свойства материалов на основе ортосоединений каркасной структуры

Свойства материалов на основе ортосоединений каркасного строения обусловлены их строением и определяют возможные области применения веществ каркасной структуры в качестве основы керамических материалов с высокой термической, химической, гидролитической и радиационной стабильностью, малым тепловым расширением и теплопроводностью, высокой

ионной проводимостью, каталитической активностью.

Термостойкая керамика с малым тепловым расширением

Фосфаты каркасного строения характеризуются термической стабильностью (до 1273–1973 К). В последние годы обнаружено, что среди фосфатов с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$ некоторые обладают низким тепловым расширением в широком интервале температур [92, 93]. Высказано предположение, что тепловое расширение каркаса является практически нулевым, а общее тепловое расширение структуры зависит главным образом от катионов, расположенных в полостях каркаса. Варьируя ионные радиусы, количество и кристаллографическое положение катионов в каркасных фосфатах, можно получать керамики с ультрамалым тепловым расширением.

Когда соединение со структурой NZP, например, $NaZr_2(PO_4)_3$ нагревают, слабейшие связи Na–O расширяются много больше, чем сильные связи Zr–O и P–O. Размер тригональной антипризмы вокруг позиции Na (позиции M1) при нагревании увеличивается и удлиняет колонку из полиэдров вдоль оси c ($\alpha_c > 0$), вследствие чего связанные по вершинам октаэдры ZrO_6 и тетраэдры PO_4 разворачиваются, вызывая искажения углов в полиэдрах. Тетраэдрический угол O–P–O увеличивается в направлении c , расстояние между колонками каркасной структуры сокращается, структура вдоль оси a сжимается ($\alpha_a < 0$) [94, 95]. В результате среднее значение КТР соединений очень низкое. Аналогично и лучшие из известных малорасширяющихся материалов – циркон, кордиерит, кварцевое стекло имеют практически нулевое расширение ($\alpha_{av} = (0.5 \div 4.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 273–1273 К). Следствием различного теплового расширения в различных направлениях у однофазного материала являются механические напряжения на границах зерен, достаточные для того, чтобы вызвать растрескивание и нарушение сплошности изделия. Некоторые фосфаты NZP-семейства благодаря ультрамалому тепловому расширению, в том числе близкими к нулю тепловым коэффициентам линейного расширения и анизотропии расширения, способны многократно выдерживать резкие изменения тепловых нагрузок (тепловые удары) и наиболее перспективны для создания

термомеханически стабильных материалов. Такими свойствами обладают фосфаты $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ [38, 96].

Наряду с термическими коэффициентами линейного и объемного расширения коэффициент теплопроводности определяет термостойкость материала. Известны сведения о теплопроводности некоторых фосфатных материалов каркасного строения [97]. Фосфатные керамики каркасной структуры имеют низкую теплопроводность ($\sim 1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), меньшую, чем стабилизированный диоксид циркония ($\sim 2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) – главный керамикообразующий компонент широко применяемых огнеупоров для теплоограждающих конструкций высокотемпературных печей.

Материалы с высокой ионной проводимостью

Отсутствие геометрических ограничений перемещению внекаркасных катионов небольшого размера из одной полости в другую в кристаллических структурах каркасного типа, и тот факт, что число структурно и энергетически эквивалентных кристаллографических позиций может быть больше числа перемещающихся катионов, приводит к появлению у соединений ионной проводимости. В литературе описано большое число соединений и твердых растворов каркасной структуры, обладающих ионной и суперионной проводимостью $\sim (1-9) \cdot 10^{-3} - 0.2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$, $0 \leq x \leq 3$, $\text{Na}_2\text{BZr}(\text{PO}_4)_3$, В – Mg, Mn, Zn, $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, М – Cr, Fe, Sc [94, 98, 99] и др. Материалы, обладающие высокой ионной проводимостью, могут найти применение при создании высокоэффективных и экологически чистых топливных элементов, химических сенсоров на оксиды углерода, серы и азота.

Каталитически активные фосфатные материалы

Перспективной областью применения каркасных фосфатов является использование их в качестве эффективных катализаторов конверсии спиртов и другого органического сырья при получении важных промышленных продуктов: альдегидов, кетонов, олефинов, простых эфиров и др.

Благодаря широкому изоморфизму катионов различной природы во всех кристаллографических позициях, устойчивости к высокотемпературному

воздействию воды, оксидов серы и углерода фосфаты NZP-строения проявляют кислотные, основные или окислительно-восстановительные свойства и используются как полифункциональные катализаторы с регулируемыми свойствами в реакциях органического синтеза [61, 96, 100, 101].

Об эффективности промышленного катализатора как-правило судят по выходу данного продукта А (или активности, удельной производительности), то есть количеству продукта, образующегося в единицу времени в расчете на единицу массы катализатора [102]. Такой же важной характеристикой катализатора является его селективность S, выражающаяся в том, что катализатор ускоряет реакцию превращения исходного реагента в определенный продукт среди нескольких возможных. Гетерогенно-каталитические реакции описываются двумя типами механизмов: кислотно-основным и окислительно-восстановительным [62, 103]. Кисотно-основной 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 качестве кислот Льюиса можно рассматривать ионы циркония, титана или ионы других металлов, входящие в состав каркасных фосфатов. Координация этих ионов на поверхности вещества является неполной в сравнении с этими же ионами в объеме кристалла, в результате чего они способны к взаимодействию с основными центрами, например, атомами кислорода ОН-групп молекул спиртов. Наряду с этим анионы кислорода в составе фосфатов представляют собой сильные основные центры за счет способности координировать на себя протон. Таким образом, в структурах NZP- и SW-фосфатов координационно-ненасыщенные ионы металлов и анионы кислорода (например, $Zr^{4+}-O^{2-}$) образуют пары «кислота Льюиса – основание Бренстеда» [104]. Окислительно-восстановительный катализ проходит на центрах поверхности, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул. Такими центрами структур NZP и SW могут служить ионы переходных металлов, в том числе титана и циркония. Каталитические превращения спиртов наиболее часто идут по одному из следующих возможных

путей: дегидратация, проходящая с образованием олефина или простого эфира, или дегидрирование, продуктом которого является альдегид/кетон [104]. Дегидратация спиртов, как правило, описывается с помощью кислотно-основного механизма. Дегидрирование является окислительно-восстановительным процессом, однако так же может быть описано через взаимодействие молекулы спирта с парой «кислота Льюиса – основание Бренстеда», поскольку сильные основные центры могут участвовать в абсорбции атомов водорода и способствовать отщеплению молекул H_2 . Фосфаты каркасного строения, образованные элементами в степенях окисления +2 и +4, изучены как катализаторы превращения спиртов в работах [61, 105, 106]. На процесс каталитической конверсии спирта, степень его превращения и селективность в отношении различных продуктов реакции напрямую влияют как структура самого спирта, так и состав фосфата – катализатора, а также используемая методика его синтеза и предварительной подготовки. Так, например, фосфат $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (NZP), синтезированный методом Печини, изучен как катализатор конверсии метанола в [61]. Результаты исследования показали преимущественное протекание в изученных условиях реакции дегидрирования спирта до формальдегида. Селективность по формальдегиду возрастала с повышением температуры до 663 К до значений 81–83% (при ~80%-ной степени конверсии), а дальнейшее увеличение температуры приводило 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 золь-гель методом без применения органических реагентов и были охарактеризованы 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 небольших температурах (до 623 К) на этих катализаторах преимущественно шла реакция образования диметилового эфира, однако степень конверсии спирта при этом была невелика. С повышением температуры увеличивалась селективность медь- и кобальтсодержащих катализаторов по формальдегиду, однако по причине протекающих параллельно реакций дегидратации она не превышала 75% при

степени конверсии не более 65-75%. Результаты конверсии этанола на NZP-катализаторе $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ показали, что в изученных условиях протекают реакции образования этилена, диэтилового эфира и ацетальдегида, доминирующей из которых была реакция дегидрирования спирта до ацетальдегида [105]. В [106] изучена конверсия метанола в диметиловый эфир на NZP-фосфате $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и твердом растворе, содержащем хром, состава $Ca_{0.5(1+x)}Cr_xTi_{2-x}(PO_4)_3$. Во всех рассмотренных случаях образование диметилового эфира протекало при температурах ≤ 663 К. При бóльших температурах с заметной селективностью начинал идти процесс дегидрирования метанола до формальдегида. Полученные в [106] фосфаты расположены в следующий ряд по убыванию каталитической активности: $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 > CaCrTi(PO_4)_3 > Ca_{0.75}Cr_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$. Итак, анализ литературных данных свидетельствует, что, хотя многие каркасные фосфаты, включающие титан, цирконий и другие металлы, 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, но до сих пор нет однозначного понимания влияния природы катиона на каталитические характеристики каркасных фосфатов. Не выявлено влияние химического состава и строения фосфатного катализатора на формирование кислотно-основных и окислительно-восстановительных центров, участвующих в каталитических реакциях. Систематическое изучение каталитических свойств фосфатов каркасной структуры и твердых растворов на их основе позволит установить общие закономерности протекания каталитических реакций органических веществ на их поверхности, а также создать новые перспективные катализаторы синтеза важнейших крупнотоннажных органических продуктов.

Фосфаты каркасного строения как формы иммобилизации РАО ядерного топливного цикла

Концепция замкнутого топливного цикла в ядерной энергетике, предусматривающая переработку отработавшего ядерного топлива, считается

наиболее перспективной. При переработке высоковыгоревшего топлива атомных электростанций помимо возвращения в цикл делящихся материалов (вторичного топлива) необходимо обеспечить надежную и безопасную фиксацию большинства радионуклидов. По мнению авторов работ [107, 108], минералоподобные матрицы со структурой NZP-типа, благодаря включению в свою кристаллическую решетку большого количества радионуклидов, высокой радиационной и химической устойчивости, могут служить формой концентрирования высокоактивных РАО и нерадиоактивных технологических компонентов отходов. С этой целью фосфаты NZP-строения исследуют в России, США, Японии, Индии и др. странах [109].

Обобщая данные литературного обзора, можно заключить, что наибольшее внимание при изучении минералоподобных фосфатов уделяется синтезу соединений разнообразного состава со структурными каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ и набору специальных свойств. Кристаллохимические данные активно используются для интерпретации экспериментальных результатов и, реже, для прогнозирования составов новых соединений и понимания взаимосвязи между химическим составом, строением и свойствами соединений и материалов. Наиболее полно реализованы фосфаты, содержащие в полостях структур катионы в степенях окисления +1 и +2, а в каркасах ионы в степенях окисления +4 и +3. Не изучались строение и свойства сложных фосфатов, катионная часть которых, представлена только ионами в степени окисления +3. Имеются сведения о включении в состав фосфатов элементов в степени окисления +3 совместно с катионами других степеней окисления. Ограниченное число исследований посвящено как изучению теплофизических свойств каркасных фосфатов, так и их зависимости от химического состава и кристаллохимических характеристик веществ (типа химической связи, валентного состояния ионов, их распределения в кристаллической решетке). Небольшое число научных исследований посвящено перспективным химически и термически устойчивым катализаторам NZP- и SW-строения, в составе которых имеются разделенные каталитически активные

фрагменты, ответственные за кислотно-основные свойства, вследствие чего увеличиваются активность и селективность катализаторов. Также существуют трудности, связанные с получением высокоплотных фосфатных керамик традиционными методами получения. В отличие от холодного прессования существенными достоинствами горячего прессования и искрового плазменного спекания следует считать максимально быстрое уплотнение материала и получение изделий с минимальной пористостью при сравнительно малых удельных давлениях прессования. Таким образом, на основании изложенного материала актуальными задачами являются анализ строения и последующий синтез двойных и более сложных фосфатов, содержащих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4, изучение их фазообразования, предсказание возможных свойств (теплофизических, каталитических), других функциональных возможностей материалов, а также одностадийных подходов к получению высокоплотных керамик.

ГЛАВА 2. Синтез и методы исследования

2.1. Объекты исследования, реактивы и методики синтеза

Синтез образцов $M^{II}_{0.5+x}M'^{II}_x E^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ ($M, M' = Mg, Zn, Mn; E = Ti, Zr$) был проведен золь-гель методом, в том числе его разновидностью – методом Печини (Рис. 1, 2 Приложения). В золь-гель методе (без применения органических реагентов) стехиометрические количества растворов нитратов, хлоридов и карбонатов металлов в степени окисления +2, оксихлорида титана (либо оксихлорида циркония) сливали при постоянном перемешивании, а затем при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты (дигидрофосфата аммония), взятой также в соответствии со стехиометрией. Реакционные смеси высушивали при 363 К и подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха в фарфоровых тиглях при 873–1373 К в течение 6–24 ч. на каждой стадии. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации смесей.

В методе Печини (синтез высокогомогенных и высокодисперсных продуктов из органических реагентов с использованием комплексообразования и промежуточным получением полимерного геля) взвешенное количество лимонной кислоты растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли водные растворы солей металлов. К полученной смеси (металл-цитратному комплексу) по каплям добавляли раствор дигидрофосфата аммония и этиленгликоль при температуре 363 К и постоянном перемешивании. Образовавшуюся смесь высушивали при 413 К и при 573–623 К в течение 12–48 ч. Затем образец диспергировали в ступке и подвергали ступенчатому отжигу при приведенных температурах. Отжиг чередовали с диспергированием после каждой стадии.

Для получения фосфатов металлов в степени окисления +3 вида $R^{III}R'^{III}_2(PO_4)_3$ ($R, R' = Bi, Al, Cr, Fe, Sb, Ln$) использовали упаривание раствора солей с последующей термообработкой. Для синтеза использовали реагенты марки ХЧ: $Bi_2O_3, AlCl_3, Cr(CH_3COO)_3, Fe_2O_3, Sb_2O_3, LaF_3 \cdot 0.5H_2O, Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O,$

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nd_2O_3 и H_3PO_4 .

При синтезе стехиометрические количества соединений металлов растворяли в соляной кислоте. Затем при перемешивании приливали раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией состава образца. Реакционную смесь высушивали при 363–473 К, диспергировали для увеличения степени гомогенности и подвергали обработке на воздухе при 873–1543 К в течение не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием.

Для получения монокристаллов $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве шихты использовали предварительно синтезированный поликристаллический фосфат. Монокристаллы получены при понижении температуры расплава $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ от 1353 до 1223 К со скоростью 2.7 град/ч. Затем образец охлаждали до комнатной температуры в течение 24 ч.

Получение керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом горячего прессования проводили в графитовых пресс-формах диаметром 13 мм в вакууме (<10 Па) под действием внешнего одноосного давления 50 МПа. Порошки $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ массой 1.0–1.6 г загружали непосредственно в пресс-форму без предварительной обработки и для снижения загрязняющего действия аппаратуры прокладывали графитовой бумагой. Спекание проводили при скорости нагрева 10 К/мин до температуры 1173 К с выдержкой в течение 10 мин. В результате были получены керамические образцы $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в виде дисков диаметром 13 мм и высотой 1.5–2.0 мм (в зависимости от массы исходной смеси), плотность образцов составила 92–95% от теоретической (рентгенографической). Плотность определяли методом гидростатического взвешивания (аналитические весы ВЛР-200) с точностью ± 0.01 г/см³.

Для получения керамики методом искрового плазменного спекания использовали порошковые образцы массой 1.0–1.4 г, которые спекали в вакууме (3 Па) под действием механической нагрузки (50 МПа). Скорость нагрева не превышала 60 К/мин. Температура спекания составляла 1173 К, время выдержки при рабочей температуре 20 мин. Керамики получены в виде таблеток диаметром

12.7 и высотой ~2.0 мм, плотность образцов составила до 98% от теоретической.

2.2. Рентгенография

Рентгенограммы полученных образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 в $\text{CuK}\alpha$ – фильтрованном излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, скорость записи 2 град/мин) в интервале углов 2θ от 10° до 60° .

Интенсивность дифракционных максимумов оценивалась по 100 бальной шкале. Для этого высоту наибольшего рефлекса принимали за 100% и относительные интенсивности остальных оценивали по пропорции.

На основании структурного подобия полученных и известных соединений, приведенных в кристаллографической базе данных PDF2, а также с использованием метода аналитического индицирования по рентгенограммам были определены параметры элементарных ячеек.

Метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда)

Данный метод позволяет производить уточнение структуры соединения по данным порошковой рентгенографии. 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.

Параметры модели уточняли путем сближения рассчитанного профиля (теоретическая рентгенограмма) с экспериментальным во всех i -тых точках 2θ -пространства с помощью метода наименьших квадратов. Качество уточнения структуры оценивали визуально по рисунку, где изображены экспериментальные точки профиля и непрерывная кривая профиля, рассчитанная по модели, и количественно, по факторам достоверности.

Рентгендифракционные спектры для уточнения структур фосфатов получены на дифрактометре XRD-6000 при сканировании с шагом 0.02° по 2θ . Обработку рентгенограмм и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [110] с помощью программы RIETAN-97 [111]. Аппроксимирование профилей пиков осуществлялось согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-

TCH pV [112]).

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный эксперимент для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ выполнили на монокристалльном дифрактометре XtaLAB Pro (источник MoK_α -излучения MicroMax 003, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при комнатной температуре в диапазоне θ от 3.953° до 30.482° . Поглощение учитывали по форме кристалла ($0.391 \times 0.251 \times 0.187 \text{ мм}$) с использованием программы CrysAlisPro методом численного интегрирования [113]. Начальный фрагмент структуры кристалла найден прямыми методами по программе SHELX-2014/7 [114], остальные атомы определены из разностного синтеза электронной плотности. Параметры структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ уточнены методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в полноматричном приближении.

Метод терморентгенографии

В этом методе измеряют зависимость изменения параметров решетки от температуры. Низко- и высокотемпературную съемки осуществляли в температурном интервале 173–1073 К с использованием приставок Anton Paar ТТК 450 с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 173 до 473 К с шагом 50 градусов и HA-1001 фирмы SHIMADZU в интервале от 473 до 1073 К. Скорость изменения температуры составляла 10 К/мин. Перед началом съемки образец выдерживали при заданной температуре в течение 10 мин.

2.3. ИК-спектроскопия

При прохождении ИК-излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными частотами молекул или ионов. В результате интенсивность излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения.

Число полос поглощения в спектре ИК-излучения, их положение, ширина и форма, величина поглощения определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества.

ИК-спектры поглощения были записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел 400–1400 см^{-1} . Образцы для записи

готовили путем нанесения суспензии исследуемого вещества в изопропиловом спирте на подложку из KBr с последующим высушиванием для получения тонкодисперсных пленок. Контроль толщины образца осуществлялся по величине максимума поглощения ($1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$).

2.4. Электронно-зондовый микроанализ

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

Контроль химического состава и однородности образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F, оснащенного термополевой электронной пушкой (катод Шоттки), с пространственным разрешением до 1 нм. Микроскоп оснащен системой микроанализа (ЭДС) – энергодисперсионный спектрометр OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением.

2.5. Дифференциально-термический анализ

ДТА образцов проводили с использованием термоанализатора DTG-60H фирмы Shimadzu в интервале температур $473\text{--}1373\text{ К}$ при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин .

2.6. Адиабатическая и сканирующая калориметрия

Для измерения теплоемкости $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур от 5 до 346 К использовали высокоточный автоматический адиабатический калориметр БКТ-3 (АО «Термис» ВНИИ метрологии, Московская область, Россия) с дискретным нагревом. Хладагентами служили жидкий гелий и азот. Ампула с веществом заполнялась сухим гелием в качестве теплообменного газа до давления 4 кПа при комнатной температуре. Масса образца, загруженного в тонкостенную титановую

калориметрическую ячейку, составляла 1.8481 г.

Конструкция калориметра и порядок его работы подробно описаны в работах [115, 116]. Надежность калориметра проверялась измерением теплоемкости стандартных образцов [117], а именно бензойной кислоты К-2, корунда и меди, приготовленных в Институте метрологии Госстандарта РФ. В результате погрешность измерения C_p составляла $\pm 2\%$ до 15 К, затем уменьшалась до $\pm 0.5\%$ при повышении температуры до 40 К, составляла $\pm 0.2\%$ в диапазоне температур 40–350 К.

Для определения теплоемкости $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур от 310 до 660 К применяли дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) с высокочувствительным μ -сенсором. конструкция калориметра и методика эксперимента подробно описаны в работах [118, 119]. Ампула дифференциального сканирующего калориметра содержала 0.3425 г $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Калибровка калориметра по температуре и тепловому потоку проводилась путем определения температур плавления и энтальпий эталонных образцов, а именно индия (In), олова (Sn), висмута (Bi), ртути (Hg), бифенила ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) и циклогексана (C_6H_{12}) соответственно в соответствии с рекомендацией технического отчета IUPAC [120]. Для анализа полученных результатов ДСК использовалось программное обеспечение для измерения и оценки NETZSCH Proteus. Программное обеспечение основано на современных международных стандартах в области термического анализа [121, 122]. Теплоемкость $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ рассчитана с использованием пропорционального подхода. В результате относительная неопределенность теплоемкости составила $U_T(C_p) = 0.02$ в диапазоне $T = (310\text{--}660)$ К.

2.7. Температуро- и теплопроводность

Теплопроводность λ , была рассчитана на основе измерений температуропроводности χ , теплоемкости C_p и плотности ρ , используя соотношение $\lambda = \chi \cdot C_p \cdot \rho$. Измерение температуропроводности керамики проводили

методом лазерной вспышки на установке LFA447 NanoFlash (NETZSCH) в температурном интервале 298–573 К с шагом в 50 К. При проведении измерений фронтальная поверхность образца (диаметром 12.7 мм и высотой ~2 мм) нагревалась коротким лазерным импульсом. После поглощения энергии образцом в нем происходило выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрировалось относительное изменение температуры на обратной стороне образца. Погрешность определения теплопроводности составляет 5%.

2.8. Каталитическая установка

Изучение каталитических свойств фосфата $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в реакциях риформинга этанола проводили на установке проточного типа с последующим газохроматографическим анализом продуктов. Гелий, выступающий в роли газ-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 газа-носителя подавали из барботеров в стеклянный реактор с порошком катализатора.

Продукты реакции анализировались на газовом хроматографе Хроматэк–Кристалл 5000, с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности с насадочной колонкой, заполненной Пوراпаком Q. Каталитический опыт проводился в интервале температур 573–673 К.

2.9. Метод генерации второй гармоники

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

отражение». Появление сигнала свидетельствовало о нецентросимметричности структуры [123].

2.10. Диэлектрические свойства.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) измеряли с помощью анализатора импеданса Novocontrol Beta-N в измерительной ячейке ProboStat двухконтактным методом в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц и температурном диапазоне 298–1353 К со скоростью нагрева 5 К/мин.

ГЛАВА 3. Обсуждение результатов

3.1. Двойные и тройные фосфаты в системах $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($M, M' - Mg, Zn, Mn; E - Ti, Zr$), содержащие катионы в степенях окисления +2 и +4

Были синтезированы образцы состава $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.5$) где $M, M' - Mg, Zn, Mn; E - Ti, Zr$. Результаты рентгенофазового анализа показали, что фазовый состав реакционных смесей зависит от меняющегося соотношения катионов в степени окисления +2, +4 и температуры. При температуре синтеза 873 К помимо получаемого фосфата-продукта на рентгенограммах присутствовали рефлексы отражения, относящиеся к примесным фазам. Дальнейшее повышение температуры приводило к увеличению степени кристалличности соединений и в некоторых случаях к уменьшению разновидностей и количества примесей. Синтезированные образцы представляли собой поликристаллические порошки белого цвета. Фосфаты устойчивы до температуры 1123–1373 К (в зависимости от природы элемента в степени окисления +2).

Надо отметить, что при одинаковом методе синтеза аналогичных по составу фосфатов с марганцем его степень окисления не менялась и оставалась +2. В работе [124] проведено подтверждение степени окисления и координационного окружения ионов марганца в структуре синтезированных фосфатов методом ЭПР. Было определено среднее значение g-фактора (1.996) при комнатной температуре, что соответствует степени окисления ионов марганца +2.

3.1.1. Системы $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$

3.1.1.1. Фазообразование

В системе $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ наблюдается образование ограниченного твердого раствора в области составов $0 \leq x \leq 0.35$. Однофазные продукты образуются при 923 К и устойчивы до 1173 К. В системе $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ наблюдается образование химического соединения при $x = 0$. Однофазный продукт образуется при 973 К и устойчив до 1223 К.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что фазовый состав синтезированных образцов существенно зависит от температуры обжига и содержания катиона в степени окисления +2 в составе фосфата. На Рис. 4а в качестве примера представлена зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз для образцов системы $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}P_3O_{12}$, полученных методом Печини, при температуре 923 К. В области значений x от 0 до 0.35 реализуются условия образования твердого раствора $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ со структурой SW. В интервале составов $0.5 \leq x \leq 1$ образцы представляют собой смеси фаз: $Mn_{0.85}Mn_{0.35}Zr_{1.65}(PO_4)_3$ ($x = 0.35$), ZrP_2O_7 , ZrO_2 и $Mn_2P_2O_7$.

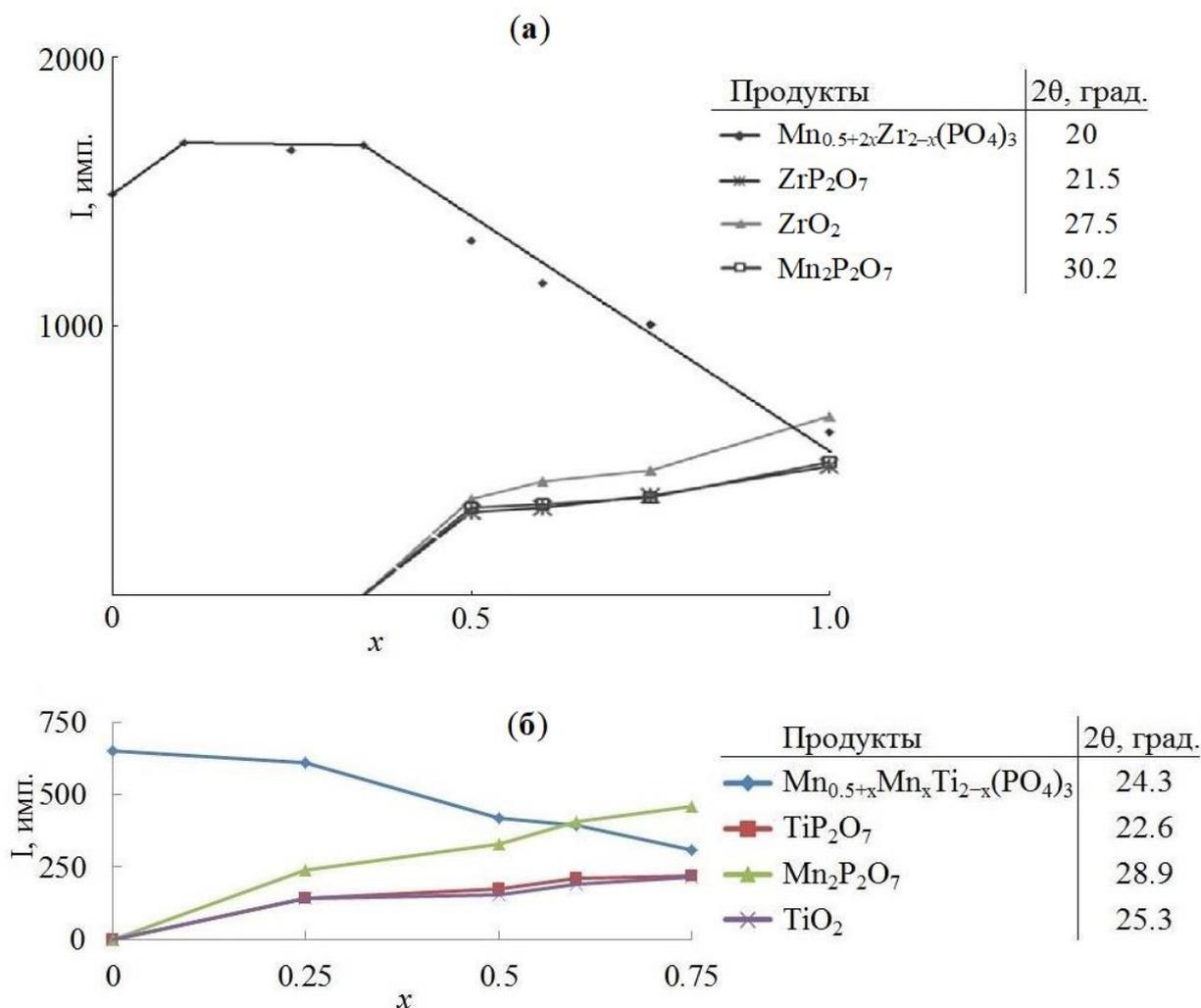


Рис. 4. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз от состава x в образцах: **а** – $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ (температура синтеза 923 К) и **б** – $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ (температура синтеза 973 К).

На Рис. 46 представлена зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз, содержащихся в образцах, различного состава для системы $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ при температуре 973 К. При $x = 0$ реализуются условия образования соединения $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 8.513(1) \text{ \AA}$, $c = 21.008(1) \text{ \AA}$, $V = 1318.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$). В интервале составов $0.25 \leq x \leq 0.75$ образцы представляют собой смесь фаз: NZP-строения и примесей, отмеченных на Рис. 46.

Влияние температуры на формирование ожидаемого твердого раствора на примере фазы состава $Mn_{0.5}Zr_2P_3O_{12}$ ($x = 0$) представлено на Рис. 3а Приложения (время выдержки при заданных нами температурах составляло 24 ч). При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта, оксида ZrO_2 и пирофосфата $Mn_2P_2O_7$. Однофазный $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ образуется при 923 К. С повышением температуры кристалличность целевой фазы возрастает и при 1073–1123 К достигает своего максимального значения. Выше 1173 К протекает температурно-индуцированный фазовый переход моноклинного фосфата марганца-циркония в ромбоэдрическую модификацию, который сопровождается появлением примесных фаз. Повышение температуры до 1473 К и длительная термообработка образца при этой температуре позволили получить $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ со структурой NZP (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 8.85(1) \text{ \AA}$, $c = 21.80(5) \text{ \AA}$, $V = 1478(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$).

Влияние температуры на формирование фазы состава $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ представлено на Рис. 3б Приложения (время выдержки при всех температурах составляло 24 часа). При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется целевой продукт, TiO_2 , TiP_2O_7 и $Mn_2P_2O_7$. С повышением температуры доля примесных фаз уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Целевой продукт устойчив до 1223 К. Последующее повышение температуры приводит к разложению фосфата марганца-титана.

Итак, в системе $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ образуется ограниченный твердый раствор, а в системе $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ лишь химическое соединение $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. Такое положение объясняется малым радиусом структурообразующего катиона Ti^{4+} по сравнению с радиусами ионов Mn^{2+} и Zr^{4+} . Кроме того, разница в степенях окисления катионов сравнительно велика, что

затрудняет соблюдение локального электростатического баланса в структурно-эквивалентных позициях, по которым распределены взаимозамещающиеся ионы, и кристаллическая структура изоморфной смеси становится неустойчивой. Поэтому в системе $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ образуется лишь ограниченный твердый раствор.

Рентгенограммы образцов твердого раствора $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$), кристаллизующегося в структурном типе SW, обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом x (Рис. 5).

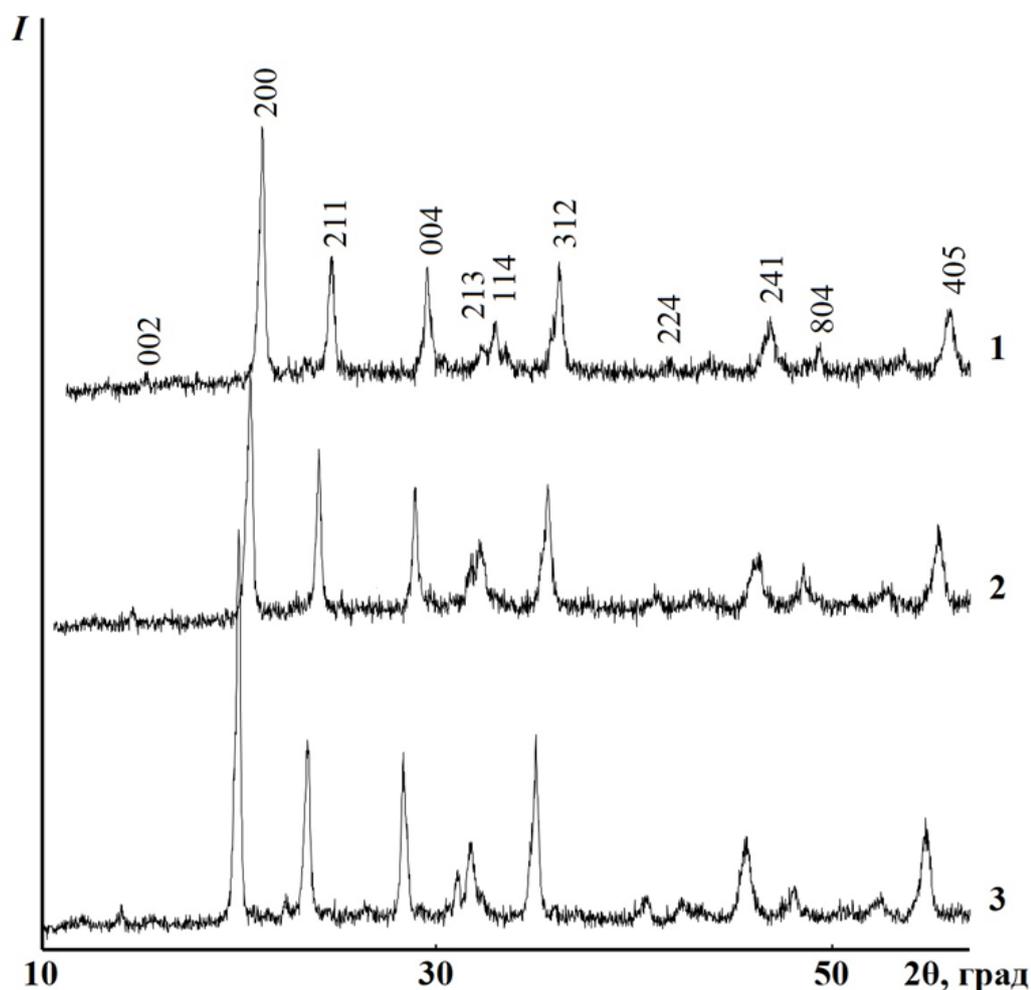


Рис. 5. Рентгенограммы фосфатов $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.35 (3).

Зависимости параметров a , b , c , β элементарной ячейки твердого раствора $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ от состава x описываются уравнениями: $a = 8.859 - 0.04x$

($\pm 0.003 \text{ \AA}$), $b = 8.959 + 0.0531x$ ($\pm 0.006 \text{ \AA}$), $c = 12.526 + 0.0366x$ ($\pm 0.005 \text{ \AA}$),
 $\beta = 89.79 - 0.0405x$ ($\pm 0.05^\circ$).

На Рис. 6 представлены ИК-спектры фосфатов $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Данные ИК-спектроскопии показывают отсутствие в изученных образцах рентгеноаморфных примесей. Спектры имеют вид, типичный для ортофосфатов NZP- и SW-строения с пр. гр. $R\bar{3}$ и $P2_1/n$ соответственно. Различная степень искажения PO_4 -тетраэдров в структурах таких фосфатов приводит к различному числу и типу полос в валентной и деформационной областях ИК-спектров.

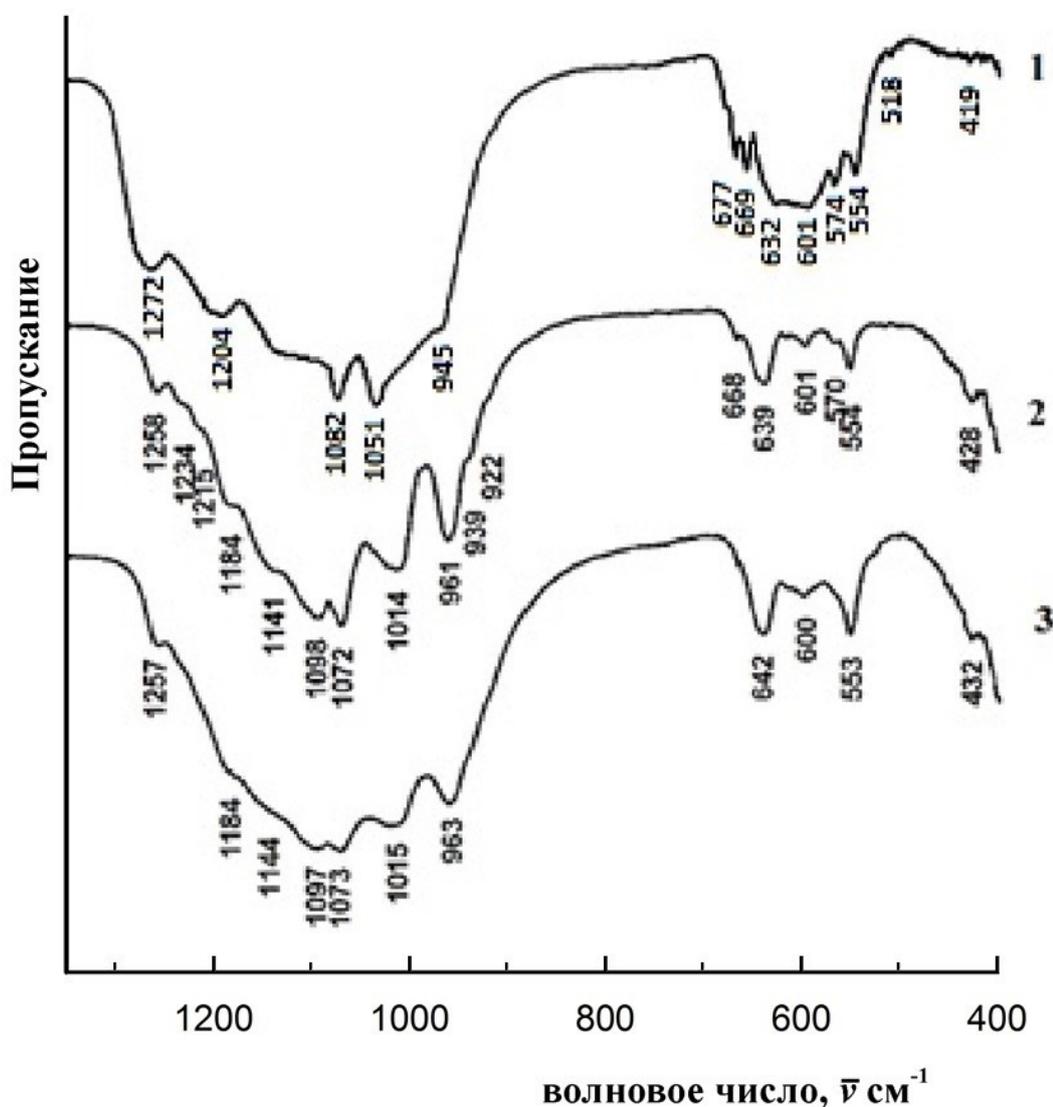


Рис. 6. ИК-спектры фосфатов $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, кристаллизующихся в структурных типах NZP: $x = 0$ (1) и SW: $x = 0$ (2), 0.25 (3).

В ИК спектрах ромбоэдрических фосфатов (пр. гр. $R\bar{3}$) правилами отбора разрешены по шесть полос валентных асимметричных ν_3 и деформационных асимметричных ν_4 колебаний, две полосы валентных симметричных ν_1 и четыре полосы деформационных симметричных ν_2 колебаний. В ИК спектре соединения $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (Рис. 6, спектр 1) в области колебаний ν_3 реализуются 4 разрешенные правилами отбора полосы. Валентные симметричные ν_1 колебания представлены одной полосой в районе 945 см^{-1} . Из возможных шести полос ν_4 в спектрах наблюдаются все 6. ν_2 колебания, фиксируемые прибором, представлены двумя полосами.

В ИК-спектрах твердого раствора $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ со структурой SW (Рис. 6, спектры 2 и 3) правилами отбора разрешено по 9 полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний иона PO_4^{3-} , три полосы симметричных валентных ν_1 и шесть полос симметричных деформационных ν_2 колебаний этого иона. Полосы в области $1260\text{--}1010\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 иона PO_4 . Весьма большие значения волновых чисел $1258\text{--}1215\text{ см}^{-1}$ объясняются тем, что при большом значении угла P–O–Zr в структурах электронная плотность поляризованного иона Zr^{4+} , имеющего небольшой размер и большой заряд, частично локализуется на связи P–O, что приводит к более высоким значениям силовых постоянных этой связи. К валентным симметричным ν_1 колебаниям отнесены полосы в области значений $970\text{--}920\text{ см}^{-1}$. Полосы в области $670\text{--}550\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным ν_4 , а полосы $\sim 430\text{ см}^{-1}$ – деформационным ν_2 колебаниям иона PO_4^{3-} .

3.1.1.2. Уточнение структур

Для подтверждения строения фосфата $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и твердого раствора $Mn_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с $x = 0.25$ проведено уточнение их структур при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в Табл. 3 Приложения.

На Рис. 7 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($\equiv \text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$). Наблюдается хорошее соответствие экспериментальной и вычисленной рентгенограмм. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в Табл. 2.

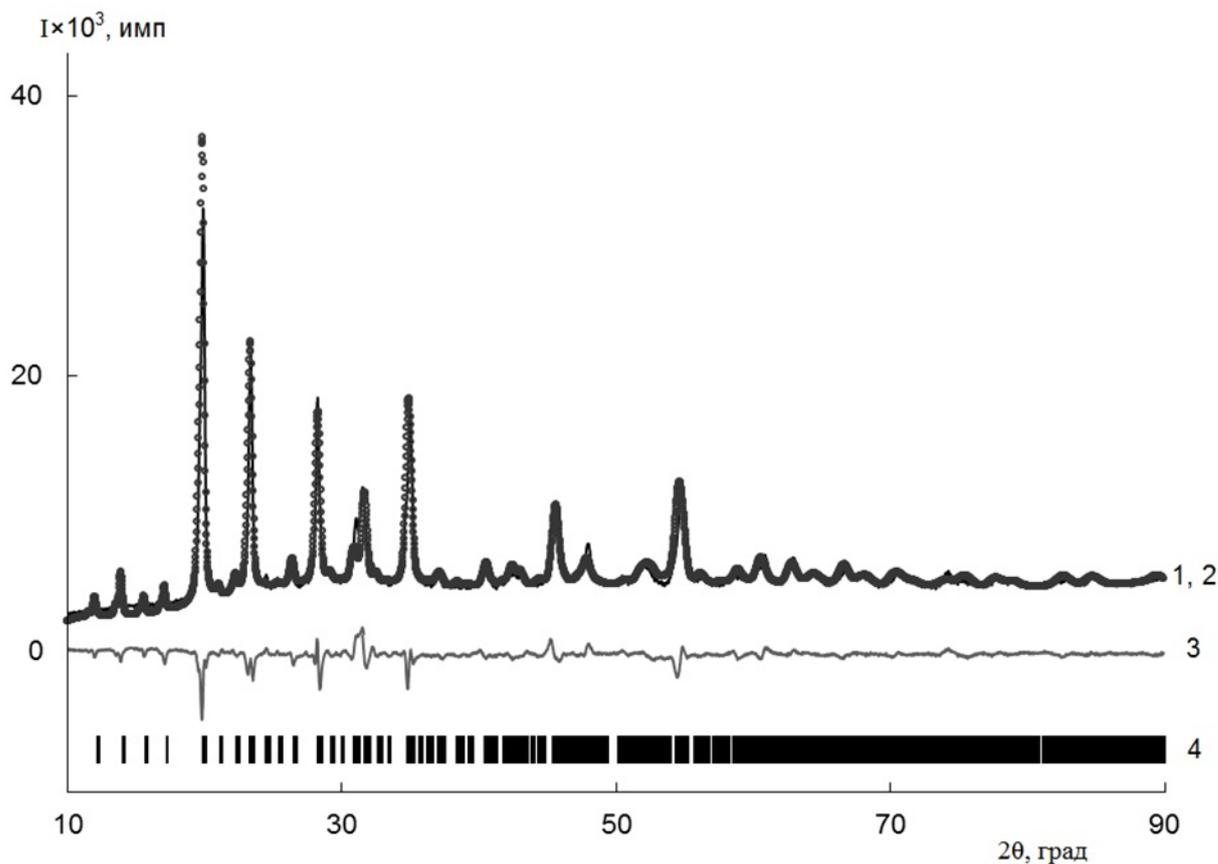


Рис. 7. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих- (4) рентгенограммы фосфата $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$.

Моноклинные модификации $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ относятся к структурному типу SW. Фрагмент структуры фосфата $\text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ приведен на Рис. 8. Основу структур $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ формирует трехмерный каркас соответственно $\{\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3\}_{3\infty}$ или $\{\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3\}_{3\infty}$, образованный сочленением изолированных октаэдров $(\text{Mn},\text{Zr})\text{O}_6$ или ZrO_6 и тетраэдров PO_4 . Каждый из октаэдров связан вершинами с шестью тетраэдрами PO_4 , которые, в свою очередь, связаны с четырьмя разными октаэдрами.

Таблица 2. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре фосфата $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (I) и $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($\equiv\text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$) (II)

Фосфат	Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
I	Mn	0.398(6)	0.072(5)	0.335(3)		0.5
II	Mn(1)	0.364(4)	0.164(4)	0.349(3)	0.69(6)	0.75
	Mn(2)	0.766(2)	0.487(1)	0.598(1)		0.125
	Mn(3)	0.736(3)	0.002(2)	0.385(1)		0.125
I	Zr(1)	0.723(2)	0.494(1)	0.601(1)	0.69(6)	1.0
		0.766(2)	0.487(1)	0.598(1)		0.875
I	Zr(2)	0.760(2)	0.006(1)	0.387(1)	0.69(6)	1.0
		0.736(3)	0.002(2)	0.385(1)		0.875
I	P(1)	0.606(5)	0.106(5)	0.646(3)	0.69(6)	1.0
		0.608(6)	0.106(5)	0.645(3)		
I	P(2)	0.629(5)	0.382(5)	0.360(3)	0.69(6)	1.0
		0.598(5)	0.376(5)	0.347(4)		
I	P(3)	0.033(5)	0.252(6)	0.489(4)	0.69(6)	1.0
		0.021(5)	0.251(6)	0.490(4)		
I	O(1)	0.648(3)	0.432(2)	0.480(2)	0.69(6)	1.0
		0.645(3)	0.432(2)	0.479(2)		
I	O(2)	0.683(2)	0.251(2)	0.681(2)	0.69(6)	1.0
		0.686(2)	0.254(2)	0.684(2)		
I	O(3)	0.936(2)	0.395(2)	0.562(1)	0.69(6)	1.0
		0.939(2)	0.391(2)	0.565(1)		
I	O(4)	0.568(3)	0.609(3)	0.671(2)	0.69(6)	1.0
		0.569(3)	0.612(3)	0.675(2)		
I	O(5)	0.831(2)	0.479(2)	0.777(1)	0.69(6)	1.0
		0.832(2)	0.480(2)	0.773(1)		
I	O(6)	0.837(3)	0.665(2)	0.578(2)	0.69(6)	1.0
		0.836(3)	0.664(2)	0.579(2)		
I	O(7)	0.687(2)	0.023(2)	0.536(2)	0.69(6)	1.0
		0.688(2)	0.025(2)	0.532(2)		
I	O(8)	0.660(2)	0.202(2)	0.317(2)	0.69(6)	1.0
		0.657(2)	0.204(2)	0.315(2)		
I	O(9)	0.907(3)	0.181(2)	0.401(2)	0.69(6)	1.0
		0.908(3)	0.887(3)	0.406(2)		
I	O(10)	0.571(3)	0.882(3)	0.359(2)	0.69(6)	1.0
		0.574(3)	0.887(3)	0.356(2)		
I	O(11)	0.790(2)	-0.027(2)	0.214(2)	0.69(6)	1.0
		0.788(2)	-0.028(2)	0.214(2)		
I	O(12)	0.895(2)	0.852(2)	0.416(2)	0.69(6)	1.0
		0.895(2)	0.851(2)	0.416(2)		

Два (Mn,Zr)- или Zr-октаэдра и три заселенных атомами фосфора тетраэдра, объединяясь через вершины, образуют характерный фрагмент каркаса – «фонарик». Эти группировки упакованы в зигзагообразные ленты. В полостях каркаса между ребрами двух октаэдров располагаются катионы Mn^{2+} , имеющие тетраэдрическую кислородную координацию.

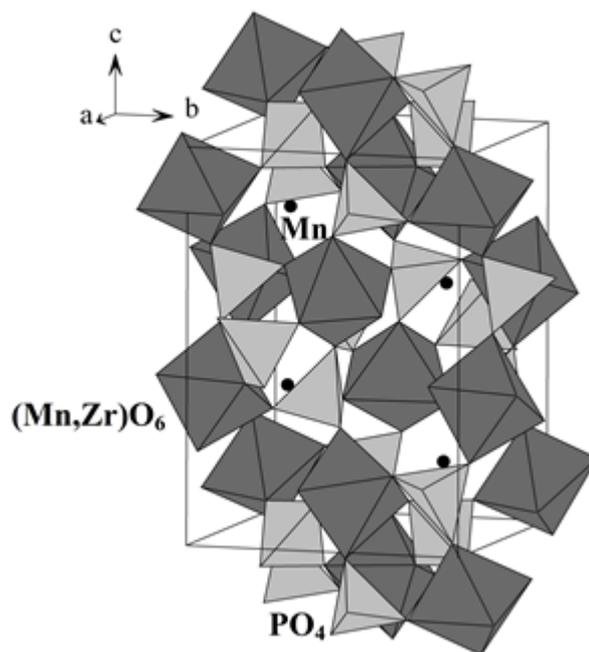


Рис. 8. Фрагмент структуры $MnZr_{1.75}(PO_4)_3$ ($\equiv Mn_{0.75}Mn_{0.25}Zr_{1.75}(PO_4)_3$).

В фосфате $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ атомы циркония расположены в искаженном октаэдрическом кислородном окружении и разупорядочены по двум кристаллографическим позициям. Длины связей Zr–O в двух независимых Zr-октаэдрах распределены в интервале 1.75–2.42 и 1.85–2.21 Å, имеют типичные значения для шестикоординированного циркония, средние расстояния Zr–O в координационных полиэдрах составляют 2.04 и 2.08 Å. В $MnZr_{1.75}(PO_4)_3$ межатомные расстояния Mn(Zr)–O в октаэдрах смешанного типа (Mn,Zr)O₆ характеризуются бóльшим разбросом по сравнению с цирконий-кислородными октаэдрами в $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$: 1.69–2.43 и 1.81–2.24 Å, средние расстояния Mn(Zr)–O в координационных полиэдрах близки между собой (2.04 и 2.06 Å). Соотношение длин связей и валентных углов в тетраэдрах PO₄ обоих фосфатов

типично для этого аниона. Тетраэдры деформированы, средние длины связей P–O в полиэдрах PO₄ изменяются в пределах 1.60–1.72 Å. Кислородное окружение марганца во внекаркасных позициях может быть описано как четырехкоординированное: расстояния Mn–O по четырем ближайшим атомам O лежат в пределах 1.97–2.85 Å в Mn_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ и 1.60–2.52 Å в MnZr_{1.75}(PO₄)₃.

3.1.1.3. Электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ

Для контроля химического состава и однородности образцов Mn_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ ($x = 0$) и Mn_{0.75}Mn_{0.25}Zr_{1.75}(PO₄)₃ ($x = 0.25$) применяли электронно-зондовый микроанализ. Согласно результатам электронной микроскопии (Рис. 9, 10), синтезированные фосфаты однородны, их состав соответствует теоретическим значениям параметра x (Табл. 4, 5 Приложения).

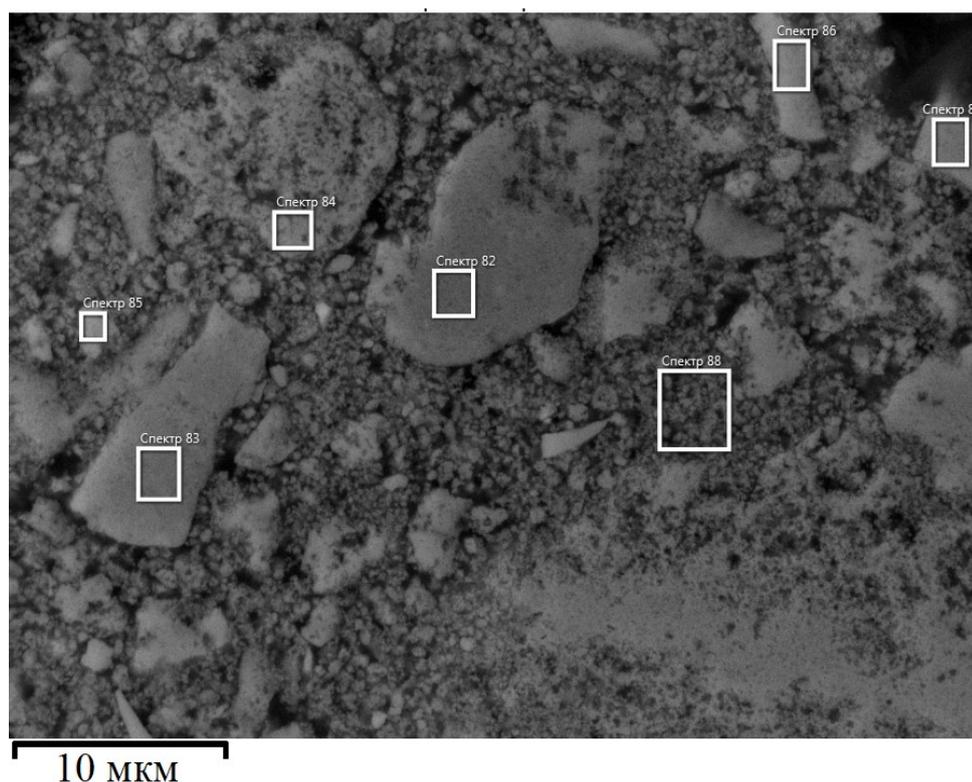


Рис. 9. Микрофотография образца Mn_{0.5}Zr₂(PO₄)₃.

Как следует из приведенных данных, соединения Mn_{0.5}E₂(PO₄)₃ (E = Ti, Zr) и твердый раствор Mn_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO₄)₃ ($0 \leq x \leq 0.35$) при общем сходстве строения

(сохранении неизменными кристаллоструктурных группировок – фонариков) отличаются способом размещения катионов марганца в полостях каркаса: одни принадлежат к пр. гр. $P2_1/n$ и Mn занимает в структуре тетраэдрические пустоты, другие – к пр. гр. $R\bar{3}$ и Mn входит в октаэдрическое окружение.

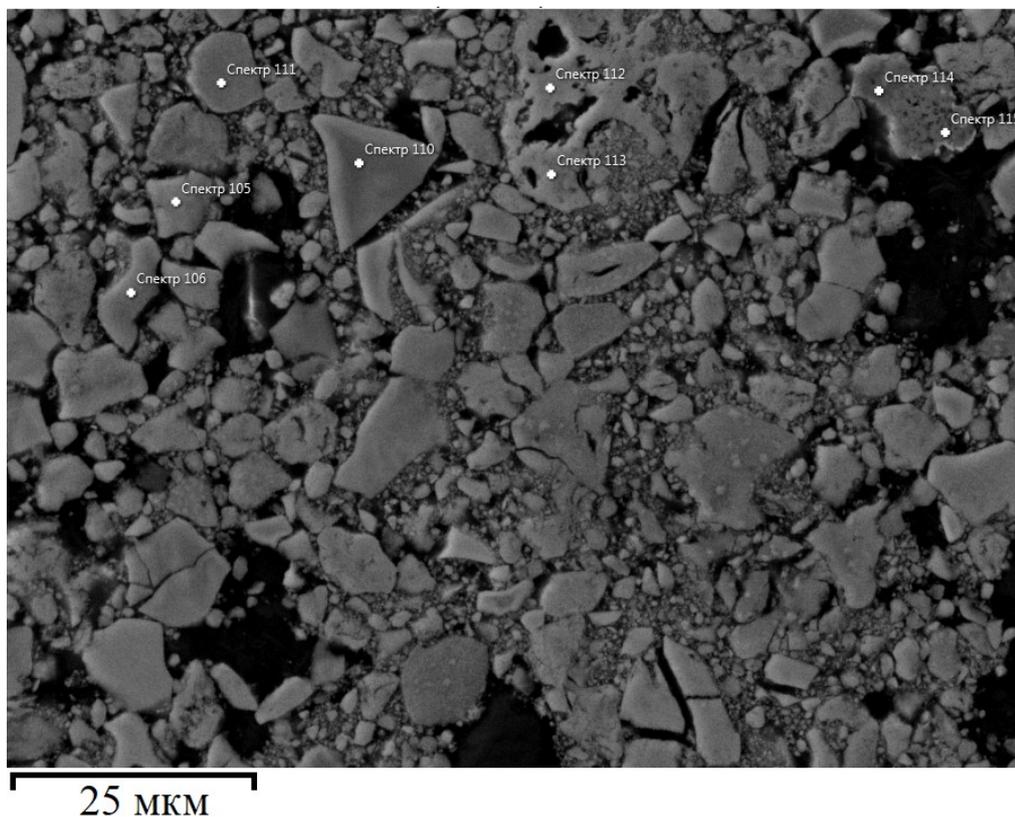


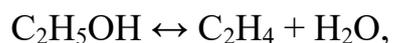
Рис. 10. Микрофотография образца $Mn_{1.00}Zr_{1.75}(PO_4)_3$.

В ряду фосфатов формульного состава $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – катион в степени окисления +2) можно проследить морфотропное превращение: Ni ($r = 0.55 \text{ \AA}$) \rightarrow Mg (0.57) \rightarrow Cu (0.57) \rightarrow Co (0.58) \rightarrow Zn (0.60) \rightarrow Mn (0.66) \leftrightarrow Mn (0.83) \rightarrow Cd (0.95) \rightarrow Ca (1.00) \rightarrow Sr (1.18) \rightarrow Pb (1.19) \rightarrow Ba ($r = 1.35 \text{ \AA}$). Если первая половина ряда, включая $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($r_{Mn} = 0.66 \text{ \AA}$), характеризуется координационным числом металла M, равным четырем, то вторая половина, начиная с $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($r_{Mn} = 0.83 \text{ \AA}$), – $KЧ_M = 6$. Марганец-цирконий фосфат, имеющий две структурные модификации (SW и NZP), попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода. Полиморфизм $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ обусловлен

легкой деформируемостью кислородного окружения и нестабильностью координации катиона Mn^{2+} , достаточной гибкостью постройки из координационных полиэдров Zr и P, сочленяющихся только по вершинам, и возможностью кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, более равномерно между отдельными связями. Фазовый переход сопровождается разворотами тетраэдров PO_4 и некоторым изменением формы кислородного окружения атомов Mn при общем сохранении архитектуры постройки. В части морфотропного ряда цирконий-фосфатов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, где представлены мелкие катионы M^{2+} по сравнению с ионами Zr^{4+} , участвующими в формировании анионного каркаса $\{[Zr_2(PO_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$, определяющим структурообразующим фактором является октаэдро-тетраэдрический каркас, приспособляющийся к более мелкому катиону. На стороне ряда с крупными катионами (Cd–Ba) определяющим в расположении атомов оказывается геометрический фактор: когда радиус катиона с большим зарядом (Zr^{4+}) существенно меньше радиуса менее заряженного иона (M^{2+}) общий план расположения этих катионов и тетраэдрических оксоанионов приводит к "распирающему" влиянию крупных MO_6 октаэдров на геометрию структуры.

3.1.1.4. Каталитическая активность $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в превращениях этилового спирта

Каталитическая активность фосфата $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ структурного типа SW изучена в реакциях риформинга этанола в инертной атмосфере в интервале температур 573–673 К. Наблюдали три основных направления конверсии этанола: внутри- и межмолекулярную дегидратацию (с образованием этилена и диэтилового эфира, соответственно):



а также дегидрирование до ацетальдегида



Проверка стабильности работы катализатора проводилась в двух сериях

независимых экспериментов, каждый раз в режимах нагрева и охлаждения. На полученных кривых температурной зависимости степени конверсии этанола и селективности катализатора по отношению к продуктам реакций не наблюдалось гистерезиса. Как видно из Табл. 3, получено хорошее совпадение всех экспериментальных данных, относящихся к одной температуре, что свидетельствует о высокой стабильности катализатора в условиях проведения эксперимента.

Таблица 3. Каталитические характеристики образца $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при 653 К, полученные в двух сериях экспериментов.

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

Температурная зависимость степени конверсии этанола на катализаторе $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ показана на Рис. 11. Наблюдается увеличение степени конверсии с ростом температуры. Из графической зависимости селективности продуктов конверсии от температуры (Рис. 12) видно, что преимущественно шла реакция дегидрирования этанола с образованием ацетальдегида.

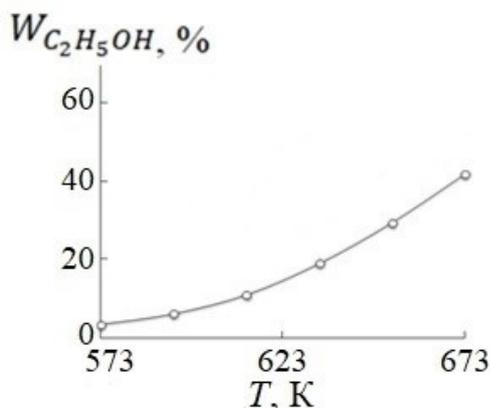


Рис. 11. Температурная зависимость степени конверсии этанола на катализаторе $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ со структурой SW.

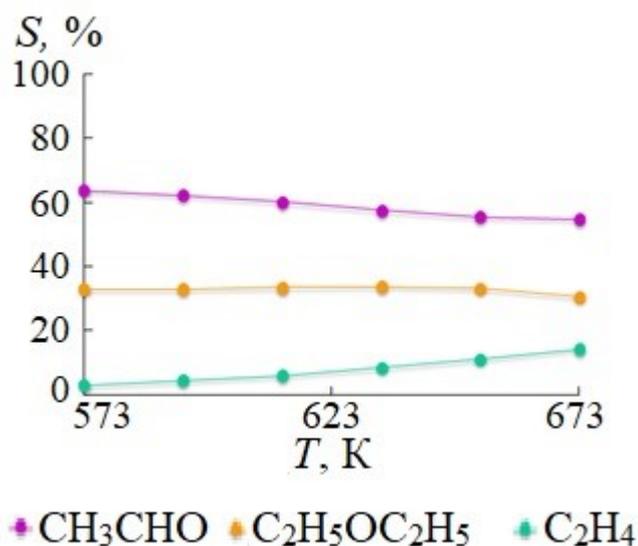


Рис. 12. Температурные зависимости селективности продуктов конверсии этанола на катализаторе $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Конверсия этанола на фосфатах $Co_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, полученных в идентичных условиях с фосфатом $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, изучена в работе [63]. Для всех трех катализаторов степень конверсии возрастала с уменьшением радиуса катиона M^{2+} от Mn до Co и Mg, однако селективность катализаторов по ацетальдегиду 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 К).

3.1.2. Фазообразование в системах $Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$

В системе $Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ наблюдается образование ограниченного твердого раствора в области составов $0 \leq x \leq 0.2$. Однофазные продукты образуются при 1373 К. В системе $Zn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ наблюдается образование химического соединения при $x = 0$. Однофазный продукт образуется при 973 К и устойчив до 1223 К.

Фазовый состав синтезированных образцов зависит от температуры обжига и содержания катиона в степени окисления +2 в составе фосфата. На рентгенограммах образцов $Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ с $x = 0, 0.1$ и 0.2 , отожженных при

температурах от 873 до 1373 К, присутствовали интенсивные рефлексы фаз SW-строения. Рассчитанные параметры элементарных ячеек образцов твердого раствора: $Zn_{0.7}Zr_{1.9}(PO_4)_3$ – $a = 8.905(5)$ Å, $b = 8.941(6)$ Å, $c = 12.64(1)$ Å, $\beta = 90.6(1)^\circ$, $Zn_{0.9}Zr_{1.8}(PO_4)_3$ – $a = 8.901(5)$ Å, $b = 8.940(6)$ Å, $c = 12.65(1)$ Å, $\beta = 90.50(9)^\circ$.

Влияние температуры на формирование фазы состава $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ представлено на Рис. 4а Приложения (время выдержки при всех температурах составляло 24 часа). При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта и ZnP_4O_{11} . С повышением температуры доля примесной фазы уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает и при 1273 К достигает своего максимального значения. Целевой продукт устойчив до 1273 К. Повышение температуры приводит к разложению целевого продукта.

Влияние температуры на формирование образца твердого раствора с $x = 0.2$ (т.е. фосфата $Zn_{0.9}Zr_{1.8}(PO_4)_3$) представлено на Рис. 4б Приложения (время выдержки при всех температурах составляло 24 часа). При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта и ZrP_2O_7 . С повышением температуры кристалличность целевой фазы возрастает. Однофазный продукт образуется при 1373 К.

Влияние температуры на формирование фазы состава $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 8.512(2)$ Å, $c = 21.007(3)$ Å, $V = 1317.6(5)$ Å³, $Z = 6$) представлено на Рис. 4в Приложения (время выдержки при всех температурах составляло 24 часа). При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта, TiO_2 , TiP_2O_7 и $Zn_2P_2O_7$. С повышением температуры доля примесной фазы уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Целевой продукт устойчив до 1223 К. Последующее повышение температуры ведет к разложению фосфата $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

На Рис. 13 представлена зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз в образцах различного состава для системы $Zn_{0.5+x}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ при температуре 923 К. В интервале составов $0 \leq x \leq 1.5$

образцы представляют собой смесь фаз: целевого продукта, TiP_2O_7 , $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и TiO_2 .

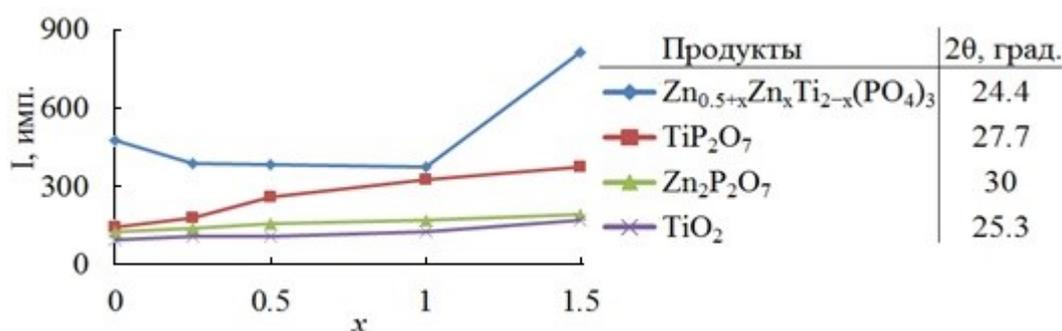


Рис. 13. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз, содержащихся в образцах, от состава ($T = 923 \text{ K}$).

Катион Zn^{2+} заселяет часть внекаркасных позиций и проявляет четкую тенденцию к тетраэдрической координации. В системе $\text{Zn}_{0.5+2x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ твердый раствор не получен, так как в каркасе структуры КЧ катионов б и замещения титана катионами Zn^{2+} в заметных пределах не происходит из-за не характерного для цинка $\text{KЧ} = 6$.

На Рис. 14 представлены ИК-спектры фосфатов в системе $\text{Zn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. В ИК-спектрах фосфатов с пространственной группой $P2_1/n$ правилами отбора разрешено по 9 полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний иона PO_4^{3-} , а также шесть полос симметричных деформационных ν_2 колебаний и три полосы симметричных валентных ν_1 колебаний этого иона. Полосы в области $1280\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 иона PO_4^{3-} . К валентным симметричным ν_1 колебаниям отнесены полосы в области значений $970\text{--}820 \text{ см}^{-1}$. Полосы в области $640\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным ν_4 , а полосы $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ — деформационным ν_2 колебаниям PO_4^{3-} иона.

В системе $\text{Zn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, как и системе $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, наблюдается образование ограниченного твердого раствора в сравнительно узкой области составов. Причиной является разница размеров и степеней окисления катионов

цинка, марганца и циркония.

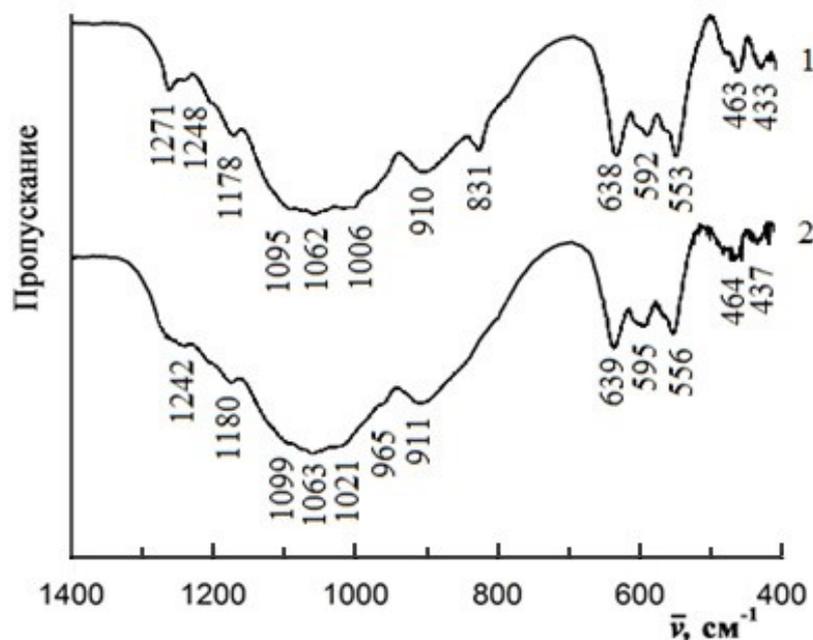


Рис. 14. ИК-спектры фосфатов $Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$: $x = 0.1$ (1), 0.2 (2).

3.1.3. Системы $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$

3.1.3.1. Фазаобразование

В тройных системах $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$ ($E = Zr, Ti$) наблюдается образование ограниченных твердых растворов в области составов $0 \leq x \leq 0.5$. Однофазные продукты образуются при 1073 К и устойчивы до 1323 К.

Для выбора режима термической обработки при синтезе образцов твердых растворов реакционные смеси $Zn_{0.3}Mg_{0.8}Zr_{1.7}P_3O_{12}$ и $Zn_{0.3}Mg_{0.8}Ti_{1.7}P_3O_{12}$ после сушки при 363 К подвергли дифференциально-термическому анализу. Кривые ДТА (Рис. 15) в совокупности с данными РФА позволили заключить, что эндотермические эффекты относятся к удалению воды и разложению исходных реагентов, а экзотермические – к образованию фосфатов.

На рентгенограммах образцов систем $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), отожженных при температурах от 873 К до 1373 К, присутствовали интенсивные рефлексы фаз SW- и NZP-строения соответственно (Рис. 16).

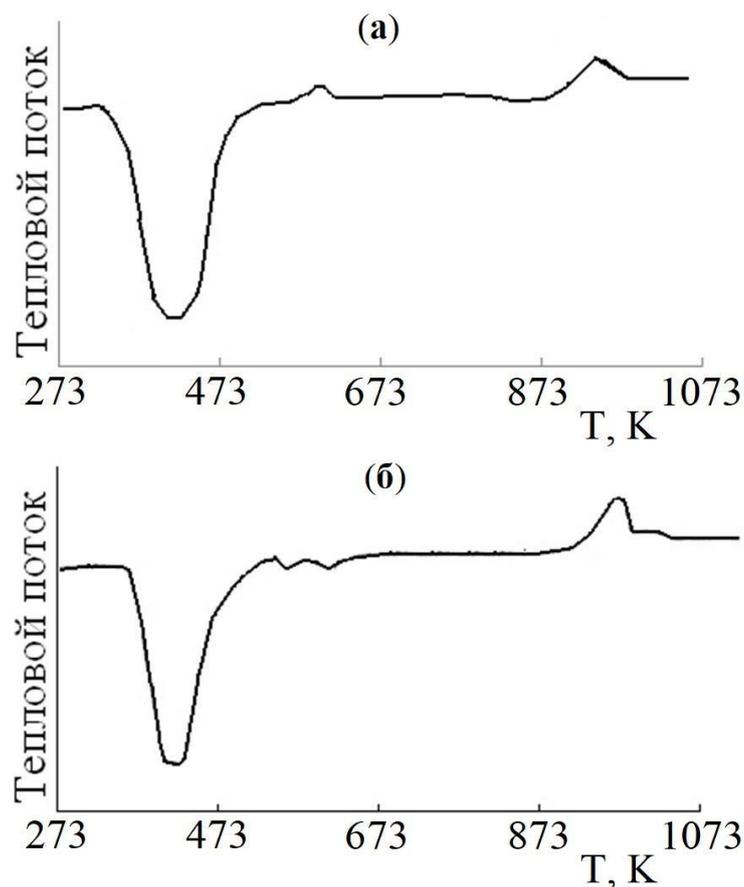


Рис. 15. Кривые ДТА реакционных смесей: а – $\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, б – $\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$.

Однофазные продукты в системе $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ образуются при 1173 К и устойчивы до 1273 К (Рис. 17а).

Влияние температуры на формирование образца твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.5$ (т.е. фазы состава $\text{Zn}_{0.5}\text{MgZr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$) представлено на Рис. 17а (время выдержки при всех температурах составляло 24 часа). При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта, ZrP_2O_7 и $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$. С повышением температуры доля примесной фазы уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Целевой продукт устойчив до 1273 К. Последующее повышение температуры приводит к разложению фосфата $\text{Zn}_{0.5}\text{MgZr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Влияние температуры на формирование образца твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.5$ (т.е. фазы состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 8.486(3) \text{ \AA}$, $c = 21.193(5) \text{ \AA}$, $V = 1321.3(8) \text{ \AA}^3$) представлено на Рис. 17б.

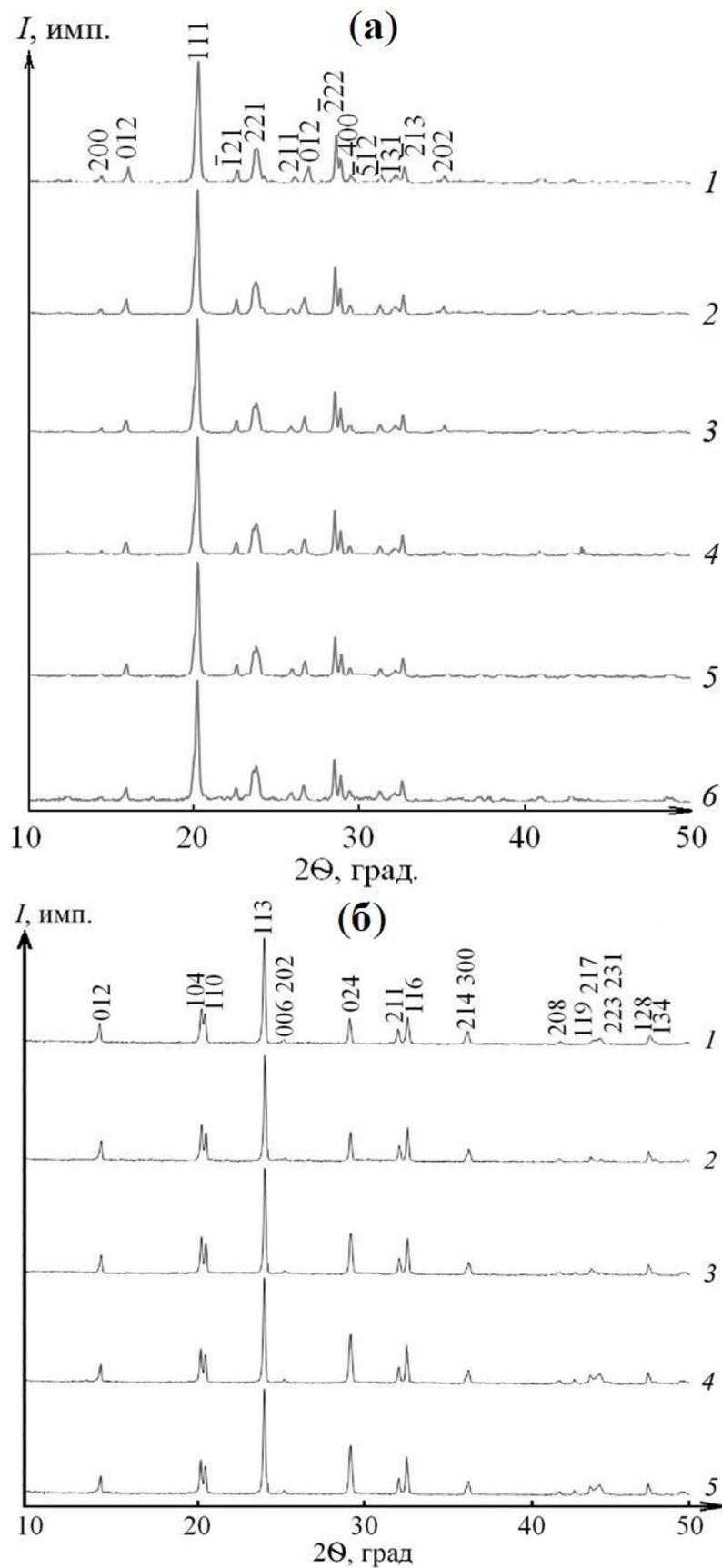


Рис. 16. Рентгенограммы образцов: а – $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6); б – $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5).

При 873 К рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого продукта, $Mg_2P_2O_7$, ZnP_4O_{11} и $Mg_3(PO_4)_2$ (Рис. 17б). С повышением температуры доля примесной фазы уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Целевой продукт устойчив до 1323 К. Последующее повышение температуры ведет к разложению фосфата $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Ti_{1.5}(PO_4)_3$.

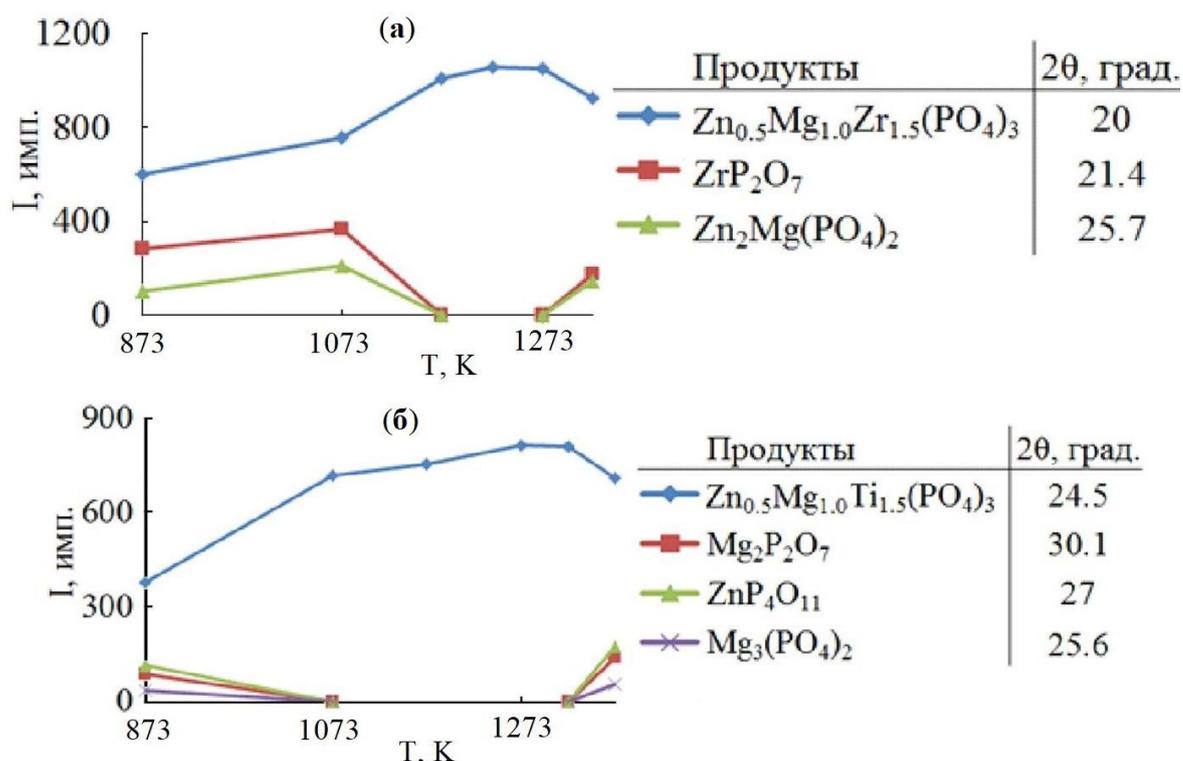


Рис. 17. Влияние температуры на формирование $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (а) и $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ (б).

На Рис. 5 Приложения представлены ИК-спектры образцов $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$. В ИК-спектрах фосфатов с пространственной группой $P2_1/n$ правилами отбора разрешено по 9 полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний иона PO_4^{3-} , а также шесть полос симметричных деформационных ν_2 колебаний и три полосы симметричных валентных ν_1 колебаний этого иона. Полосы в области $1250-1030\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 иона PO_4 . К валентным симметричным ν_1 колебаниям отнесены полосы в области значений $990-930\text{ см}^{-1}$. Полосы в

области $680\text{--}540\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным ν_4 , а полосы $\sim 450\text{ см}^{-1}$ – деформационным ν_2 колебаниям PO_4^{3-} иона.

На Рис. 6 Приложения представлены ИК-спектры фаз в системе $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. В ИК-спектрах фосфатов с пространственной группой $R\bar{3}$ правилами отбора разрешено по 6 полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний иона PO_4^{3-} , а также четыре полосы симметричных деформационных ν_2 колебаний и две полосы симметричных валентных ν_1 колебаний этого иона. Полосы в области $1270\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 иона PO_4 . Весьма большие значения волновых чисел $1270, 1245\text{ см}^{-1}$ объясняются тем, что при большом значении угла $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ti}$ в структурах электронная плотность поляризованного иона Ti^{4+} , имеющего малый размер и большой заряд, частично локализуется в связи $\text{P}\text{--}\text{O}$ и это приводит к более высоким значениям силовых постоянных связи $\text{P}\text{--}\text{O}$. К валентным симметричным ν_1 колебаниям отнесены полосы в области значений $990\text{--}880\text{ см}^{-1}$. Полосы в области $680\text{--}540\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным ν_4 , а полосы $\sim 460\text{--}440\text{ см}^{-1}$ – деформационным ν_2 колебаниям PO_4^{3-} иона. При увеличении содержания магния в образце выше $x = 0.8$ в ИК спектрах проявляются плечи в областях $1160\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ и $830\text{--}730\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии в образцах небольших количеств примеси конденсированного фосфата.

Рассчитанные параметры элементарных ячеек образцов твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} = \text{Zr}, \text{Ti}$) монотонно изменяются с увеличением содержания катиона в степени окисления +2 в составе твердого раствора (Рис. 7 и 8 Приложения).

3.1.3.2. Уточнение структуры

Для подтверждения строения твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ проведено уточнение его структуры ($x = 0.2$) при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в Табл. 4. На Рис. 18 показаны экспериментальная,

вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в Табл. 5.

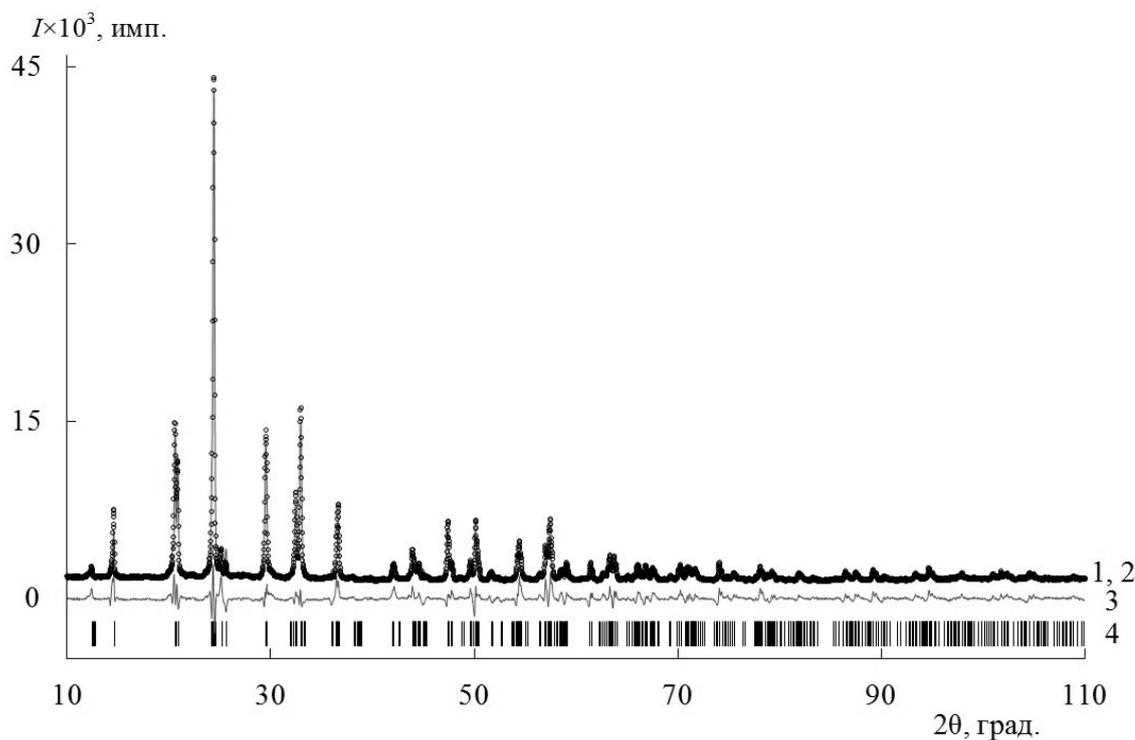


Рис. 18. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих- (4) рентгенограммы фосфата $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$.

Фрагмент структуры фосфата $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$, кристаллизующегося в структурном типе NZP, приведен на Рис. 19. Ее основу формирует каркас $\{Mg_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3\}_{3\infty}$, образованный сочленением изолированных октаэдров $(Mg,Ti)O_6$ и тетраэдров PO_4 . Каждый из октаэдров связан вершинами с шестью тетраэдрами PO_4 , которые, в свою очередь, связаны с четырьмя разными октаэдрами. Два (Mg,Ti) -октаэдра и три заселенных атомами фосфора тетраэдра, объединяясь через вершины, образуют характерный фрагмент каркаса – «фонарик». Эти группировки связаны в трехмерную решетку. В полостях каркаса между ребрами двух октаэдров располагаются катионы Zn^{2+} и Mg^{2+} , имеющие октаэдрическую кислородную координацию (Рис. 19). Межатомные расстояния $Mg(Ti)-O$ в двух независимых октаэдрах смешанного типа $(Mg,Ti)O_6$ распределены в интервале 1.87–1.99 и 1.85–1.99 Å, средние расстояния $Mg(Ti)-O$

в координационных полиэдрах составляют 1.93 и 1.92 Å. Соотношение длин связей и валентных углов в тетраэдрах PO₄ типично для этого аниона. Тетраэдры деформированы, длины связей P–O в полиэдрах PO₄ изменяются в пределах 1.49–1.72 Å. Во внекаркасных позициях расстояния Zn–O и Mg–O по шести ближайшим атомам O равны 2.32 и 2.42 Å соответственно. С ростом *x* в твердом растворе Zn_{*x*}Mg_{0.5+*x*}Ti_{2–*x*}(PO₄)₃ происходит заселение внекаркасных полостей катионами цинка, кроме того в координационных полиэдрах каркаса (Mg,Ti)O₆ увеличивается содержание бóльших по размеру ионов магния. Расположение координационных полиэдров ZnO₆ и (Mg,Ti)O₆ вдоль направления оси *c* элементарной ячейки (Рис. 19) приводит к расширению структуры вдоль этой оси и увеличивает параметр *c* ячейки с ростом *x* (Рис. 8 Приложения). При этом происходит деформация PO₄-тетраэдров. Внутренний угол O–P–O увеличивается вдоль оси *c*, что сокращает расстояние между параллельными колонками и приводит к уменьшению параметра *a*.

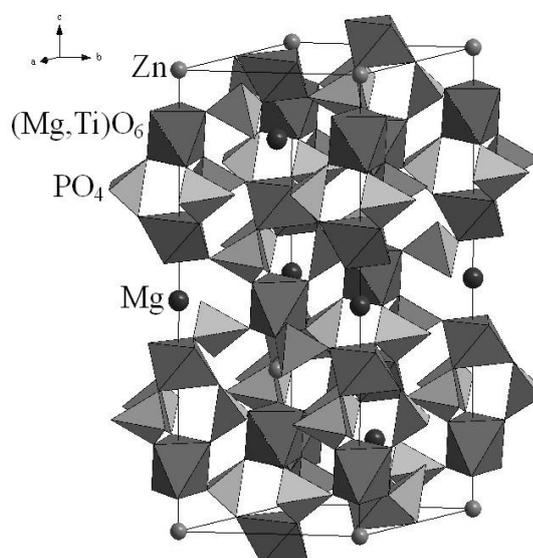


Рис. 19. Фрагмент структуры Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO₄)₃.

Как следует из приведенных данных, кристаллохимическая формула твердого раствора будет Zn_{*x*}Mg_{0.5}[Mg_{*x*}Ti_{2–*x*}(PO₄)₃]_{3∞}, где [Mg_{*x*}Ti_{2–*x*}(PO₄)₃]_{3∞} – каркас структуры, в котором Mg и Ti заселяют позиции с КЧ = 6, а внекаркасные позиции частично заполнены Zn_{*x*} и Mg_{0.5} (КЧ = 6).

Таблица 4. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры фосфата $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$

Характеристика	$Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$
Пространственная группа, Z	$R\bar{3}, 6$
$a, \text{Å}$	8.4885(4)
$c, \text{Å}$	21.191(1)
$V, \text{Å}^3$	1322.3(1)
$\rho_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	2.973(1)
Интервал углов 2θ , град	10.00 – 110.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражения	187
Число уточняемых параметров	структурные – 11 прочие – 18
Факторы достоверности:	
$R_{\text{wp}}, \%$	5.9
$R_p, \%$	3.96
S	2.03

Таблица 5. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре фосфата $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Mg(1)	0.0	0.0	0.5	1.2(1)	1.0
Zn	0.0	0.0	0.0	1.2(1)	0.2
Mg(2)	0.0	0.0	0.1377(6)	1.2(1)	0.1
Ti(1)	0.0	0.0	0.1377(6)	1.2(1)	0.9
Mg(3)	0.0	0.0	0.6476(5)	1.2(1)	0.1
Ti(2)	0.0	0.0	0.6476(5)	1.2(1)	0.9
P	0.279(1)	-0.005(2)	0.2556(6)	1.2(1)	1.0
O(1)	0.163(2)	-0.035(3)	0.1971(8)	1.2(1)	1.0
O(2)	0.037(3)	0.799(2)	0.6817(8)	1.2(1)	1.0
O(3)	0.201(3)	0.172(3)	0.0831(8)	1.2(1)	1.0
O(4)	0.851(3)	0.820(3)	0.5913(8)	1.2(1)	1.0

3.1.3.3. Тепловое расширение

Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов системы $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$, также как концентрационные, описываются линейными функциями (Рис. 20). Одновременное включение катионов Zn^{2+} и Mg^{2+} в состав тройного фосфата позволяет в желаемом направлении регулировать величину теплового расширения твердого раствора. Тепловое расширение является актуальной характеристикой материалов, работающих в переменных температурных условиях. Коэффициенты теплового расширения фосфатов представлены в Табл. 6. Вещества SW-семейства обладают анизотропией теплового расширения и небольшими по абсолютной величине значениями термических коэффициентов линейного расширения [125].

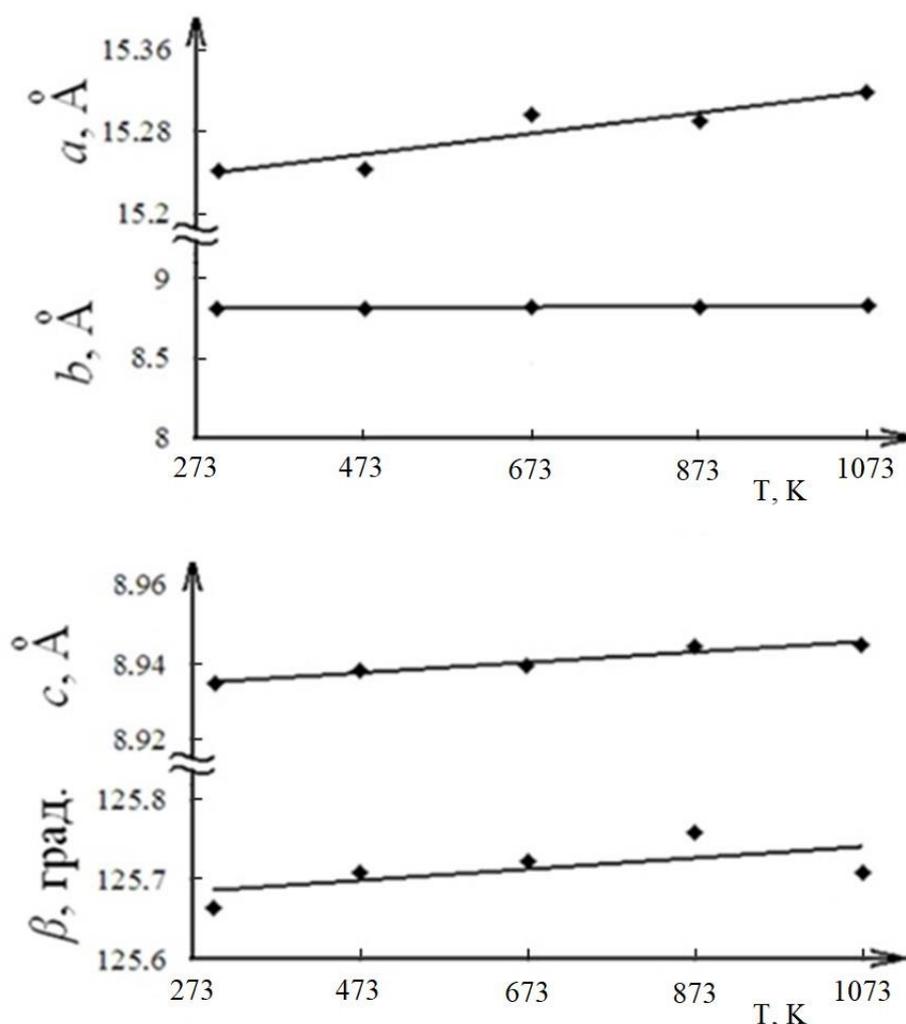


Рис. 20. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки фосфата



Таблица 6. Коэффициенты теплового расширения фосфатов $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$.

Фосфат	Коэффициенты теплового расширения ($\alpha \times 10^6, K^{-1}$)				
	α_a	α_b	α_c	α_β	α_γ
$Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	-2.3	7.8	0.1	-0.2	5.7
$Zn_{0.3}Mg_{0.8}Zr_{1.7}(PO_4)_3$	5.9	3.4	1.4	0.8	9.5
$Zn_{0.5}MgZr_{1.5}(PO_4)_3$	6.4	2.6	2.2	4.5	10.0

3.1.4. Закономерности фазообразования в системах $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$, содержащих катионы в степенях окисления +2 и +4

В Табл. 7 приведена протяженность областей гомогенности твердых растворов в изученных нами системах $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – элементы в степени окисления +2: Mg, Zn, Mn; E – Ti, Zr).

Таблица 7. Области протяженности структурных типов SW и NZP для систем $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' = Mg, Zn, Mn; E = Ti, Zr)

№	Система	Структурный тип	Область реализации структуры
1	$Mn_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$	SW	$0 \leq x \leq 0.35$
2	$Mn_{0.5+x}Mn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	NZP	$x = 0$
3	$Zn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$	SW	$0 \leq x \leq 0.2$
4	$Zn_{0.5+x}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	NZP	$x = 0$
5	$Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$	SW	$0 \leq x \leq 0.5$
6	$Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$	NZP	$0 \leq x \leq 0.5$

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В большинстве случаев ионы Mn^{2+} по отношению к кислороду имеют октаэдрическую координацию, но также встречается и тетраэдрическая

координация. Реализация твердых растворов в системе 1 подтверждает этот факт: КЧ марганца в полостях SW структуры 4, в каркасе 6. В системе 2 твердые растворы не получены из-за больших различий ионных радиусов Ti (0.61 Å) и Mn (0.83 Å). Разница в степенях окисления катионов циркония (титана) и марганца также затрудняет соблюдение локального электростатического баланса в структурно-эквивалентных позициях, по которым распределены взаимозамещающиеся ионы, и кристаллическая структура изоморфной смеси с изменением x становится неустойчивой.

Хотя титан и цирконий являются переходными элементами, они в состоянии E^{4+} ($E = \text{Ti}, \text{Zr}$) лишены d -электронов и поэтому имеют электронную конфигурацию типа благородного газа. Все катионы, имеющие структуру ns^2np^6 , оказываются полными электронными аналогами E^{4+} . В эту группу можно включить и катионы, содержащие либо d^5 , либо d^{10} электронов: известно, что подобные d -конфигурации имеют сферическую форму и не вносят специфики, присущей остальным d -состояниям. В числе их потенциальных кристаллохимических аналогов мог быть представлен цинк Zn^{2+} .

Для катионов Ti^{4+} и Zr^{4+} характерна октаэдрическая координация и средние по величине радиусы. Однако, несмотря на d^{10} -конфигурацию, химические связи Zn–O в кристаллических структурах имеют четко выраженный ковалентный характер, а сам катион Zn^{2+} , хотя и обладает относительно большим радиусом ($r = 0.74 \text{ \AA}$), проявляет четкую тенденцию к тетраэдрической координации. В системе 3 образуется ограниченный малопротяженный твердый раствор SW-типа, в котором входящие в его состав катионы имеют одинаковые радиусы. В системе 4 твердый раствор не получен, цинк идет только во внекаркасные позиции (КЧ 4), его радиус (0.60 Å) существенно отличается от радиуса каркасообразующего катиона циркония (0.72 Å), разнятся и их степени окисления. Для систем 5 и 6 формулу, отражающую распределение катионов в каркасе и полостях следует записать в виде $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5}[\text{Mg}_xE_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ ($E = \text{Ti}, \text{Zr}$), в ней КЧ цинка равно 4, а магния 4 (в полости) и 6 (в каркасе). Протяженность областей твердых растворов в тройных системах (5 и 6) больше, чем в двойных (1 и 3). Смешанному октаэдро-

тетраэдрический каркасу, включающему катионы Zr^{4+} или Ti^{4+} и Mg^{2+} , легче приспособиться к более мелкому катиону Zn^{2+} .

В работе [124] были изучены тройные цирконий содержащие ряды фосфатов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Co, Mn; M' - Ni, Mg, Cu, Co, Mn$), содержащие в октаэдрически координированных позициях каркаса ионы циркония и замещающего его металла в степени окисления +2 (Табл. 8). В системах с $M - Mn, M' - Ni, Mg$ наблюдались сравнительно широкие области образования твердых растворов ($0 \leq x \leq 1.0$). В системах с $M - Co, M' - Ni, Mg, Cu$ однофазные образцы получены при $0 \leq x \leq 0.1$, а твердый раствор $Co_{0.5+x}Co_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ в изученных условиях синтеза не образуется. Наиболее широкие пределы изоморфной смесимости для кобальтосодержащих фосфатов наблюдались в ряду $Co_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Авторы работы объясняют эти пределы оптимальным для SW-структуры соотношением размеров катионов, занимающих ее полости и каркас. При увеличении размера металла M' область образования твердого раствора стала $0 \leq x \leq 0.2$ ($M' - Cu$), а для $M' - Co$ область смешения отсутствовала. Таким образом, получены лишь ограниченные твердые растворы SW-типа.

Согласно классической теории изоморфизма [14], твердые растворы могут образовываться в заметных пределах, если разница ионных радиусов катионов, занимающих одинаковые позиции, не превышает 15%, что и соблюдалось во всех рядах твердых растворов.

При малом радиусе катиона металла M' (Табл. 2 Приложения) наблюдается для сложных цирконий-содержащих фосфатов структурный тип SW. Замена в изоформульных фосфатах Zr на Ti приводит к NZP-постройке (Табл. 1 Приложения). Это является следствием разницы ионных радиусов Zr и Ti (отношение ионных радиусов металлов M/Ti больше отношения M/Zr) и размера внекаркасных полостей: в структуре NZP они больше по размеру, чем в структуре SW.

Таблица 8. Концентрационные области существования твердых растворов в системах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

$M (r, \text{Å})^*$	$M' (r, \text{Å})$	Пределы x	Структурный тип
Mn (0.66)	Ni	$0 \leq x \leq 0.7$	SW
	Mg	$0 \leq x \leq 1.0$	
	Cu	$0 \leq x \leq 0.2$	
	Co	$x = 0$	
Co (0.58)	Ni (0.69)	$0 \leq x \leq 0.1$	SW
	Mg (0.72)	$0 \leq x \leq 1.0$	
	Cu (0.73)	$0 \leq x \leq 0.1$	
	Co (0.745)	$x = 0$	
	Mn (0.83)	$0 \leq x \leq 0.5$	

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

Таким образом, для фосфатов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, содержащих катионы в степенях окисления +2 и +4, основными факторами отвечающими за формирование структуры определенного типа твердого раствора и концентрационные пределы его существования, являются: ионные радиусы катионов и их соразмерность, разница в степенях окисления взаимозамещающихся ионов, затрудняющая соблюдение локального электростатического баланса. Отметим, что концентрационные поля твердых растворов NZP-структуры в титансодержащих системах могут быть расширены путем частичного замещения Ti^{4+} на более крупные катионы Sn^{4+} , Hf^{4+} или Zr^{4+} при контролируемом среднем радиусе внекаркасного катиона.

3.2. Системы с трехвалентными элементами

3.2.1. Фосфат $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$

3.2.1.1. Фазообразование

Фосфат $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ был спрогнозирован на основе кристаллохимических данных. Поликристаллический $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ получен упариванием раствора солей с последующей термообработкой. Температуры изотермического обжига были выбраны на основании данных дифференциально-термического анализа.

Полученный фосфат $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ представлял собой поликристаллический порошок. Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрозондового анализа показали, что образец гомогенен и представляет собой зерна различной формы (Рис. 21), их химический состав соответствует теоретическому в пределах погрешности метода: $\text{Bi}_{1.01(2)}\text{Fe}_{2.00(1)}\text{P}_{3.00(2)}\text{O}_{12}$ (Табл. 6 Приложения).

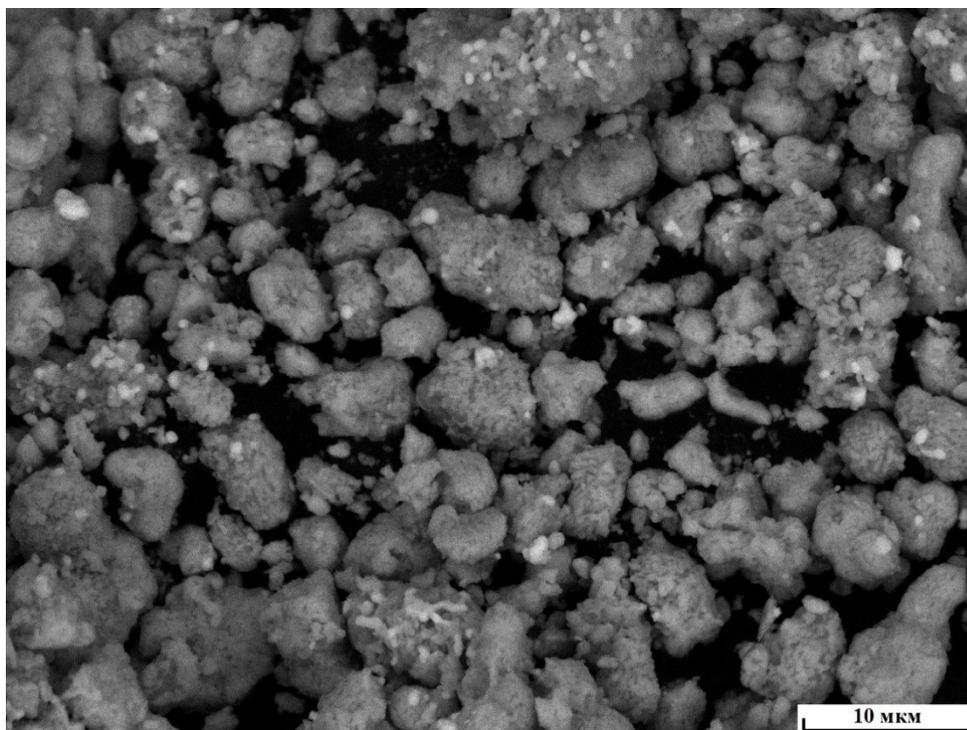


Рис. 21. РЭМ-изображение $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Отжиг образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при 1073 К приводил к образованию однофазного продукта (Рис. 9 Приложения). По данным РФА образец кристаллизуется в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) [63, 67]. По данным ДТА, РФА и термогравиметрии $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ является конгруэнтно плавящимся при температуре (1313 ± 5) К химическим соединением.

ИК-спектр $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ представлен на Рис. 22. Он типичен для сложных безводных фосфатов и в соответствии с фактор-групповым анализом представляют собой сложную суперпозицию большого числа колебаний. Число различимых максимумов в областях валентных ($1245\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($675\text{--}400\text{ см}^{-1}$) колебаний достигает 11–13, что ниже теоретически предсказанного.

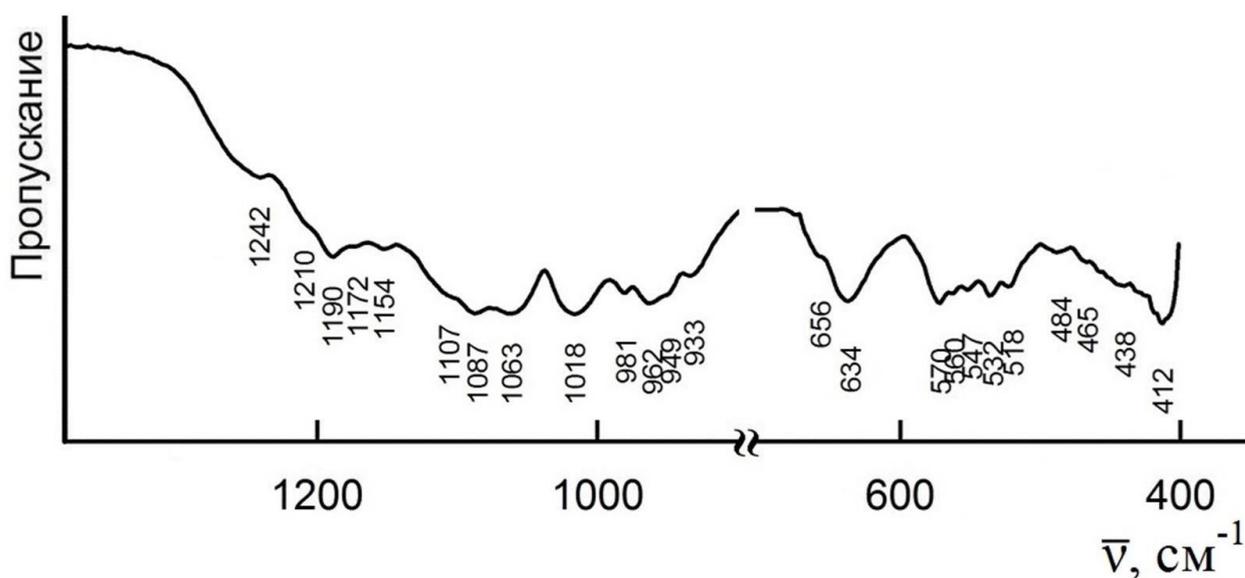


Рис. 22. ИК-спектр фосфата $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.2.1.2. Получение монокристаллов, структура, сравнение с NZP

Монокристаллы $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (I) выращены из расплава. Результаты рентгеноструктурного анализа I показали, что соединение имеет гексагональную симметрию с примитивной решеткой. Кристаллографические данные, параметры и результаты уточнения структуры I представлены в Табл. 9, координаты атомов – в Табл. 10, некоторые длины связей и валентные углы – в Табл. 7 Приложения.

Таблица 9. Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры **I**

Формула	$\text{BiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$
M	605.59
Сингония, группа симметрии	Гексагональная, $P6_3/m$
T , К	293(2)
a, c , Å	14.3115(4), 7.4311(2)
V , Å ³	1318.12(8)
Z	6
ρ , г/см ³	4.577
μ , мм ⁻¹	23.852
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.117 / 0.799
F(000)	1656
Размер кристалла, мм	0.391 × 0.251 × 0.187
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$, град	3.953–30.482
Пределы h, k, l	$-16 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 14, -10 \leq l \leq 10$
Число отражений: всего (N_1) /независимых/ с $I > 2\sigma(I)$ (N_2) / R_{int}	15839 / 1435 / 1403 / 0.0375
Число уточняемых параметров	103
GOOF	1.273
R_1/wR_2 по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ (N_2)	0.0379 / 0.0761
R_1/wR_2 по N_1	0.0389 / 0.0764
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э·Å ⁻³	-2.332 / 2.276

Структурной основой фосфата **I** служит каркас $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Fe координированы шестью атомами кислорода, принадлежащими шести тетраэдрам PO_4 , с расстояниями Fe–O 1.897–2.140 Å и P–O 1.508–1.559 Å (Рис. 23а). Тетраэдры PO_4 двумя вершинами скрепляют два соединенных гранями октаэдра FeO_6 , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса располагаются атомы Bi, которые окружены шестью атомами кислорода (координационные полиэдры – тригональные призма Bi1 и антипризма Bi2). Расстояния Bi–O находятся в пределах 2.155–3.192 Å. В структуре **I** позиции Bi расщеплены на две позиции Bi1A и Bi1B (позиция 4f). Заселенности Bi1A и Bi1B

равны и составляют 0.5, суммарно позиция содержит четыре атома на элементарную ячейку. Позиция 4e также является расщепленной, заселенность Bi2 составляет 0.5. Таким образом, на элементарную ячейку приходится шесть атомов висмута.

Таблица 10. Координаты базисных атомов, эквивалентные изотропные параметры U_{eq} и заселенность позиций q в структуре $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$

АТОМЫ	x	y	z	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$	Заселенность
O1	0.9786(3)	0.7667(3)	0.4197(5)	0.0173(7)	1
O2	0.8003(3)	0.6828(4)	0.25	0.0074(8)	1
O3	0.9223(4)	0.8792(4)	0.25	0.0234(13)	1
O4	0.9115(4)	0.6493(4)	0.75	0.0084(8)	1
O5	0.7812(4)	0.4482(4)	0.75	0.0143(10)	1
O6	1.1680(3)	0.7346(3)	0.4205(5)	0.0153(7)	1
O7	0.9483(3)	0.5543(3)	0.4203(5)	0.0185(7)	1
O8	1.0634(4)	0.6022(4)	0.75	0.0093(8)	1
O9	0.7828(4)	0.4344(4)	0.25	0.0148(10)	1
P1	0.92107(13)	0.77071(13)	0.25	0.0070(3)	1
P2	0.79125(12)	0.56182(13)	0.75	0.0063(3)	1
P3	0.90775(13)	0.48877(13)	0.25	0.0062(3)	1
Fe1	1.03166(5)	0.68501(5)	0.54847(9)	0.00825(15)	1
Bi1A	0.666667	0.333333	0.05055(11)	0.01422(15)	0.5
Bi1B	0.666667	0.333333	-0.05287(11)	0.01496(15)	0.5
Bi2A	1	1	0.53807(9)	0.0349(2)	0.5

Сравнение кристаллических структур $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и изоформульного фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON/NZP) выявляет их топологическую связь (Рис. 23). Элементарная ячейка структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($Z = 6$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a' = 8.8045$, $c' = 22.7585 \text{ Å}$) [1] утраивается (a' немного меньше a и $c' \approx 3c$) по отношению к элементарной ячейке **I**, и атомы Bi и Fe заменены на Na и Zr соответственно. Хотя между пр. гр. $R\bar{3}c$ и $P6_3/m$ нет прямого отношения группа–подгруппа, сходство очевидно в отношении связывания цепей с помощью тетраэдров PO_4 .

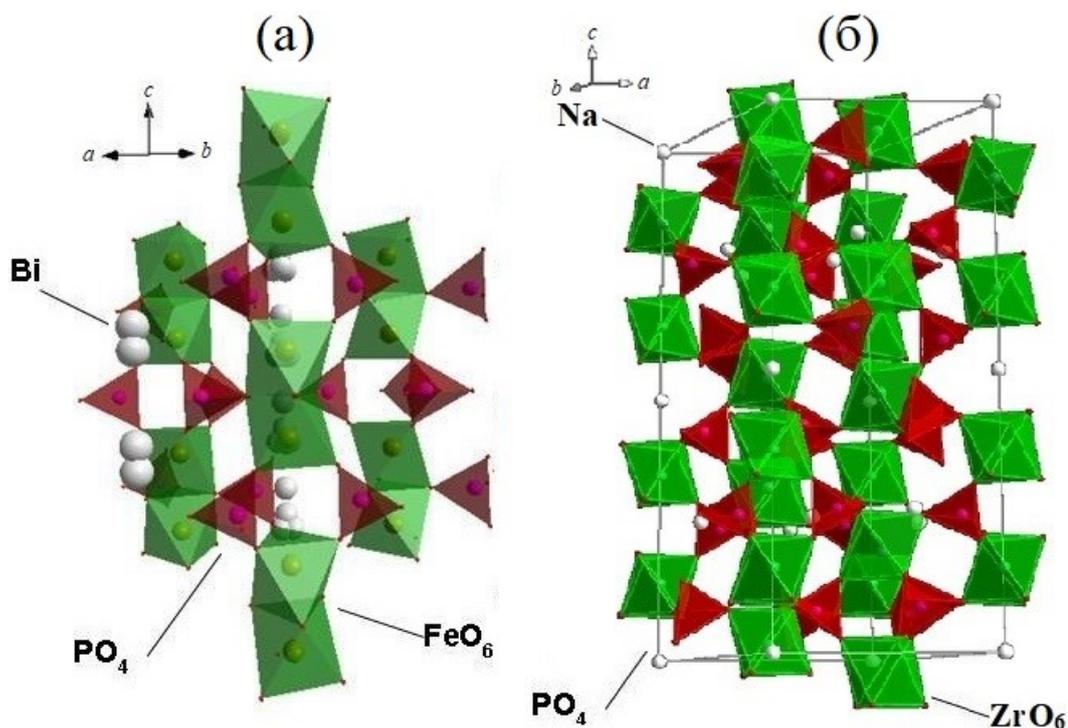


Рис. 23. Фрагменты структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б).

Объединение координационных полиэдров в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, а именно, искаженных NaO_6 -октаэдров, ZrO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров, имеющих вершинные контакты (реализующиеся путем обобществления концевых атомов кислорода), аналогично объединению в двойных сульфатах [64]. Эти группы соединяются между собой, образуя колонки $\dots\text{-ZrO}_6\text{-}\square\text{-ZrO}_6\text{-Na-ZrO}_6\text{-}\dots$ (\square – зажатая между октаэдрами небольшая полость в виде тригональной призмы, непригодная для заселения катионами), а колонки связываются друг с другом через изолированные фосфатные тетраэдры, образуя трехмерный каркас (Рис. 23б).

Различие между обеими структурами заключается в природе и укладке колонок (образованных Bi и Fe в **I**). В **I** присутствуют цепочки двух типов, а именно бесконечные колонки соединенных друг с другом ребрами BiO_6 -октаэдров и столбцы димеров $[\text{FeO}_{3/1}\text{O}_{3/2}]_2 = \text{Fe}_2\text{O}_9$ (Рис. 23). В отличие от **I** в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ реализован только один тип колонок с одним NaO_6 и двумя ZrO_6 -октаэдрами. По аналогии с димерами $[\text{FeO}_{3/1}\text{O}_{3/2}]_2$ в **I**, в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ фрагменты

$[(\text{ZrO}_{3/1}\text{O}_{3/2})(\text{NaO}_{6/2})(\text{ZrO}_{3/2}\text{O}_{3/1})]$ укладываются в колонку, в которой атомы кислорода образуют пустые тригональные призмы (Рис. 23).

3.2.1.3. Получение керамики

Важнейшими свойствами материалов, отражающими процессы переноса теплоты и температурные изменения в веществе, являются характеристики теплопроводности и температуропроводности. Наряду с химическим составом они зависят от пористости и структуры изделий: повышаются пропорционально плотности, асимптотически приближаясь к значениям этих величин для соответствующих беспористых материалов того же состава. Поэтому при разработке керамических материалов важен метод спекания. Материалы на основе $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно получить всеми основными способами керамической технологии: обычным спеканием, горячим прессованием (НР), искровым плазменным спеканием (SPS).

Получение керамики $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом горячего прессования проводили в графитовых пресс-формах в вакууме (<10 Па) под действием внешнего одноосного давления 50 МПа. Спекание проводили при скорости нагрева 10 К/мин до температуры 1173 К с выдержкой в течение 10 мин. В результате были получены керамические образцы $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$, плотность которых составила 92–95% от теоретической.

Для получения керамик методом электроимпульсного плазменного спекания порошковые образцы спекали в вакууме (3 Па) под действием механической нагрузки (50 МПа). Скорость нагрева не превышала 60 К/мин. Температура спекания составляла 1173 К, время выдержки при рабочей температуре 20 мин. Плотность керамических образцов составила до 98% от теоретической. На Рис. 24 представлена зависимость усадки от температуры для $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ -керамики. Из диаграммы спекания видно, что температура начала усадки керамики составляет 1020 К, а температура, соответствующая окончанию стадии активной усадки, равна 1170 К.

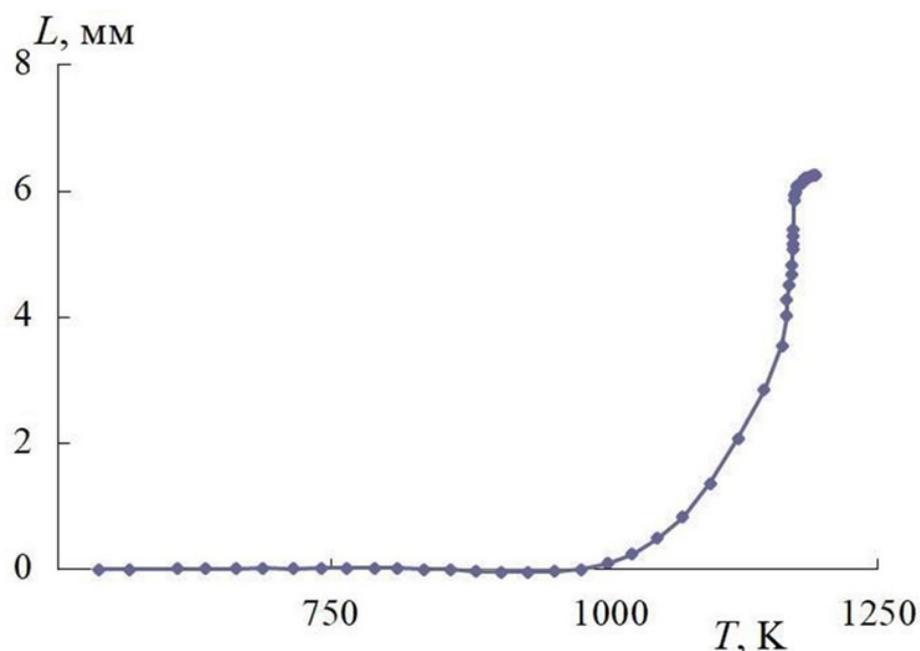


Рис. 24. Зависимость усадки от температуры для керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученной электроимпульсным плазменным спеканием.

Согласно данным порошковой рентгенографии (Рис. 10 Приложения) полученные керамики однофазны: их рентгенограммы аналогичны по положению и интенсивности рефлексов отражения рентгенограмме порошкового образца, полученного упариванием водного раствора солей с последующей термообработкой.

3.2.1.4. Теплофизические свойства

В фосфате $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ионы Bi^{3+} не локализованы в месте своей инверсионной симметрии [126], кроме того, его большой ионный радиус и активная неподеленная электронная пара могут ограничивать его подвижность и ионную проводимость. Поэтому $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ является многообещающим материалом в свете его магнитных и диэлектрических свойств. Учитывая потенциальное применение фосфата, необходимо знать его термическое поведение и теплофизические свойства.

Экспериментальные результаты теплоемкости $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне температур от 5 до 660 К приведены в Табл. 8 Приложения и представлены на Рис. 25.

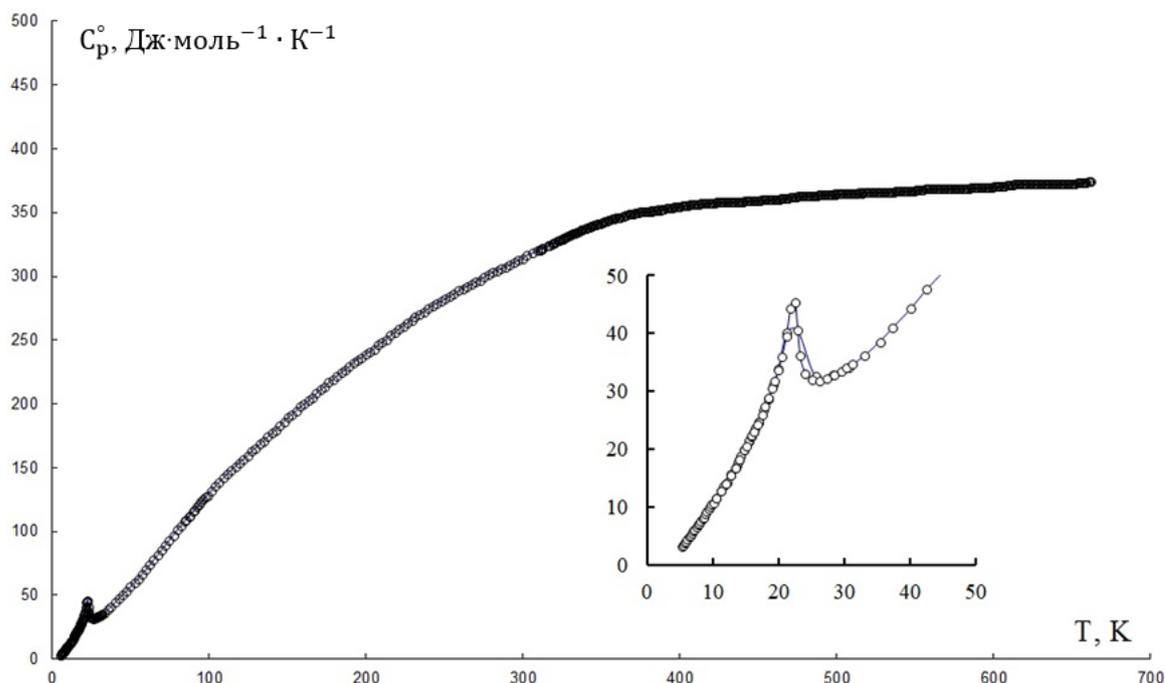


Рис. 25. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Фазовый переход, наблюдаемый при температурах 12–32 К, предположительно связан с упорядочением магнитных моментов в структуре соединения: $\Delta H_{\text{tr}} = 87.4 \pm 1.8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tr}} = 4.00 \pm 0.08 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. За исключением этой области, теплоемкость фосфата постепенно увеличивалась с повышением температуры.

При высоких температурах теплоемкость образца близка к значению, теоретически предсказываемому из правила Дюлонга и Пти:

$$C_{v,m}^0(\text{predicted}) = 3RN = 3 \cdot 8.314 \cdot 18 = 449 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},$$

где N — число атомов в формульной единице).

При низких температурах для расчета термодинамических функций (Табл. 8 Приложения) теплоемкость исследуемого фосфата описывали функцией Дебая

$$C_{p,m}^0 \sim T^3 :$$

$$C_{p,m}^0 = nD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

где D — функция теплоемкости Дебая, а n и Θ_D — специально подобранные параметры. Их значения для $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и погрешности их определения представлены в Табл. 11.

Таблица 11. Параметры функций теплоемкости Дебая для $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^a

вещество	n	Θ_D , К	δ , %	температурный интервал, К
$\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$	6	142.5	0.5	5–11

^aСтандартные неопределенности u , для C_p^0 , T и p составляют $u_r(C_p^0(T)) = 0.02$ (уровень достоверности = 0.95); $u(T) = 0.01$ К и $u(p) = 10$ кПа.

Термодинамические функции кристаллического $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ рассчитывали по кривой $C_{p,m}^0 = f(T)$ в диапазоне от 0 до 660 К (Табл. 12). Энтальпии [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$] и энтропии $S^\circ(T)$ рассчитывали численным интегрированием кривой по T и $\ln T$ соответственно. Функции Гиббса [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] рассчитывали по значениям [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$] и $S^\circ(T)$ при соответствующих температурах.

Используя значения абсолютных энтропий (Табл. 9 Приложения), определенных для $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$, и элементарных веществ (Табл. 12), стандартную энтропию образования $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при $T = 298.15$ К оценили как (1464 ± 2) Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Таблица 12. Абсолютные энтропии простых веществ, необходимые для расчета стандартной энтропии образования $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$; $T = 298.15$ К, $p = 0.1$ МПа.^a

вещество	физическое состояние ^b	$\Delta_0^{298.15 \text{ K}} S_m^0 / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Bi	cr	56.9±0.4
Fe	cr	27±1
P	cr, white	41.08±0.08
O ₂	g	205.03±0.03

^aСтандартные неопределенности u для T и p составляют $u(T) = 0.1$ К, $u(p) = 10$ кПа; ^bcr, кристаллический; g, газообразный

Полученное значение соответствует следующему уравнению:



Исследование образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом ДСК выше 660 К показало наличие обратимого фазового перехода при 980 К (Рис. 26). Небольшое изменение энтальпии при переходе связано с незначительной перестройкой структуры (пр. гр. $R6_3$ и $R6_3/m$). Энтальпия фазового перехода $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при 980 К составила 27.9 Дж/моль.

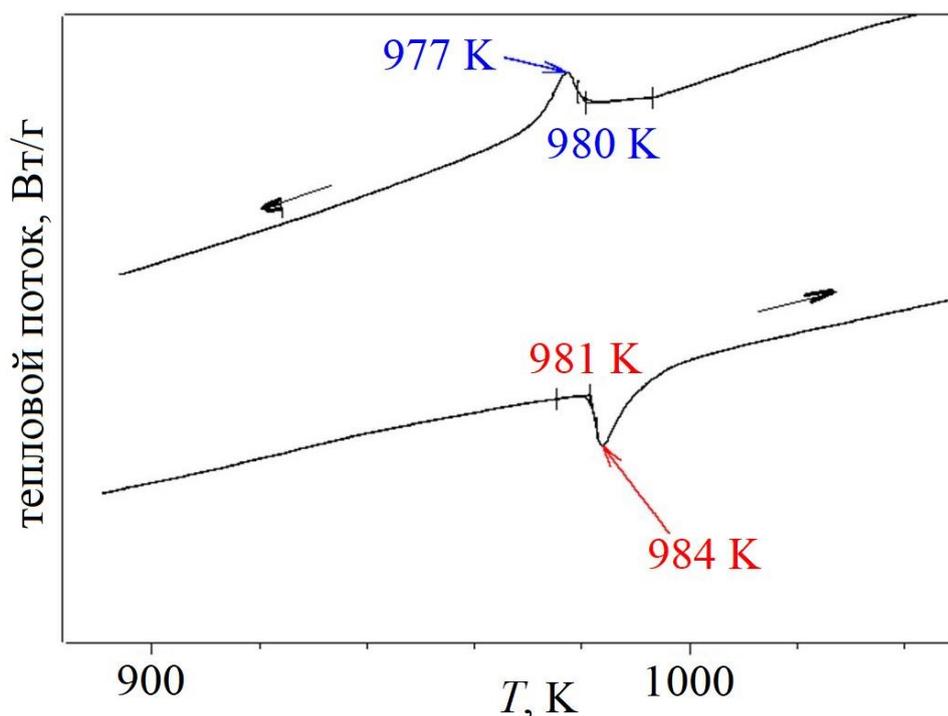


Рис. 26. Кривая ДСК $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Использование терморентгенографии позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки и преобразовании кристаллической структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, фиксирующихся по термическому изменению дифракционной картины. Тепловое расширение структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ изученное в области температур от 173 до 473 К, анизотропно: прослеживается тенденция незначительного изменения параметра c и увеличения параметра a с ростом температуры. Температурная зависимость параметров

ячейки $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ аппроксимирована линейно: $a = 14.301 + 6 \cdot 10^{-5}T$, $c = 7.4261 - 3 \cdot 10^{-5}T \text{ \AA}$, $V = 1315.4 + 0.0057T \text{ \AA}^3$.

Тепловое расширение напрямую зависит от типа и силы химических связей в структуре: чем больше деформируются связи между атомами, тем ангармоничнее колебания, больше их амплитуда и больше тепловое расширение. При изменении температуры PO_4 -полиэдры могут лишь разворачиваться друг относительно друга вокруг общих атомов кислорода, практически не изменяя свою конфигурацию и размер [127]. В то же время, Bi^{3+} имеет высокую поляризуемость, а наличие заполненных *ns*-орбиталей, вакантных *np*- и *nd*-оболочек приводят к относительно легкой деформации внешних электронных оболочек. В $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам BiO_6 -октаэдров сильно деформированы, в отличие от столбцов димеров (Fe_2O_9) меньшего размера [126]. Поскольку цепочки BiO_6 -октаэдров и димеров Fe_2O_9 ориентированы параллельно оси *c*, свидетельствуя о наибольшей прочности связей в данном направлении, можно ожидать проявления наименьшего теплового расширения именно вдоль оси *c*, что подтверждается экспериментальными данными. Для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\alpha_a = 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -3.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{av} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) характерны противоположные по знаку и близкие по величине коэффициенты теплового линейного расширения (КТЛР). Фосфат характеризуется малыми КТЛР и анизотропией расширения и относится к низкорасширяющимся материалам.

Керамику с плотностью 98% использовали для измерения температуропроводности и изучения теплопроводности. От теплопроводности керамики зависит скорость поступления тепла в материал и его выхода из материала, от удельной теплоемкости – скорость подъема температуры материала после поступления в него тепла. Эти зависимости могут быть объединены таким показателем, как температуропроводность. Температурная зависимость измеренной температуропроводности в совокупности с данными по удельной теплоемкости и плотности используется для расчета теплопроводности.

Измерение температуропроводности керамики проводили методом лазерной вспышки (Рис. 27). Температуропроводность χ висмут-железо фосфата незначительно возрастает с уменьшением температуры, что характерно для диэлектрических материалов и обусловлено возрастанием длины свободного пробега фононов.

Теплопроводность λ , была рассчитана на основе измерений температуропроводности χ , теплоемкости C_p и плотности ρ , используя соотношение $\lambda = \chi \cdot C_p \cdot \rho$. Объемная плотность для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, оцененная геометрически, составила $\rho_g = 4.3 \pm 0.4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а объемная плотность, измеренная с использованием обычного принципа Архимеда, составила $\rho_A = 4.4 \pm 0.4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

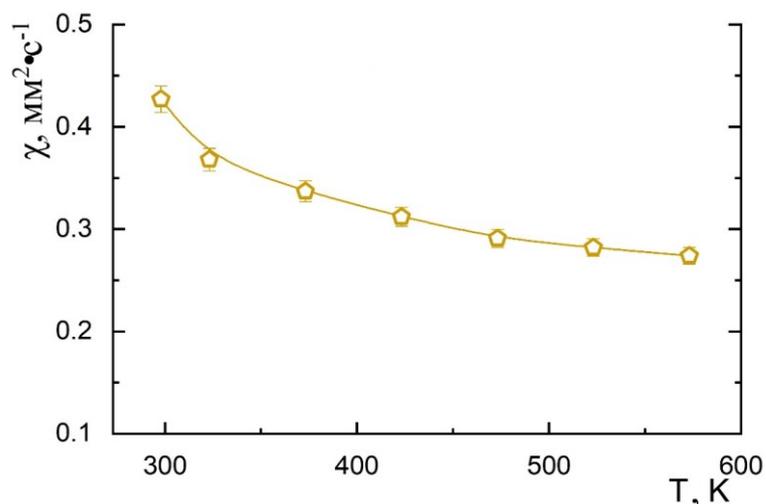


Рис. 27. Температурная зависимость температуропроводности для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Температурная зависимость теплопроводности висмут-железо фосфатной керамики представлена на Рис. 28. Установлено, что керамика, полученная на основе порошков $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, обладает низкой теплопроводностью, которая монотонно уменьшается с 1.36 до 0.87 Вт/(м·К) в интервале 298–573 К.

В целом, изученная фосфатная керамика по значениям температуропроводности и теплопроводности сопоставима с известными огнеупорами, такими как промышленный стабилизированный ZrO_2 ($\alpha = 0.57\text{--}0.54$

мм²/с, $\lambda = 1.64\text{--}1.74$ Вт/(м·К) в интервале температур 298–573 К) и представляет интерес с точки зрения создания защитных покрытий для теплоизоляции.

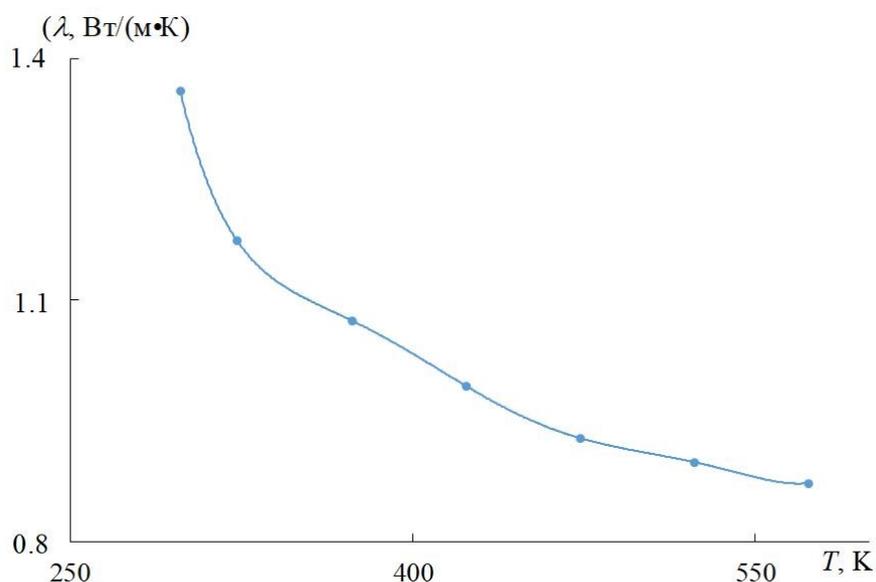


Рис. 28. Зависимость теплопроводности от температуры для керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.2.1.5. Генерация второй оптической гармоники

Исследование образца $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ методом ДСК показало наличие обратимого фазового перехода при 993 К. В связи с этим образец керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ с плотностью 96% от теоретической был протестирован методом ГВГ и дал положительный результат. Величина эффекта ГВГ небольшая, что можно связать с окрашенностью керамики. Значение сигнала относительно кварцевого эталона составило 1.5 ед. SiO_2 .

Обращает внимание относительно низкий сигнал ГВГ и для порошка $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$. Вероятно, здесь также сказалась окрашенность образца неконтролируемыми примесями. Наиболее светлый $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ получился в виде керамики после ее многократной шлифовки и отжига на воздухе. При этом регистрируемый сигнал ГВГ увеличился почти на порядок и достиг 12 ед. SiO_2 . Керамика и порошковые образцы демонстрируют фазовый переход в

центросимметричное состояние при температуре 980 К близкой к эффекту на кривой ДСК.

3.2.1.6. Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства керамики и порошка (Рис. 29–31) тоже схожи, однако на горячепрессованной керамике их удалось определить более надежно.

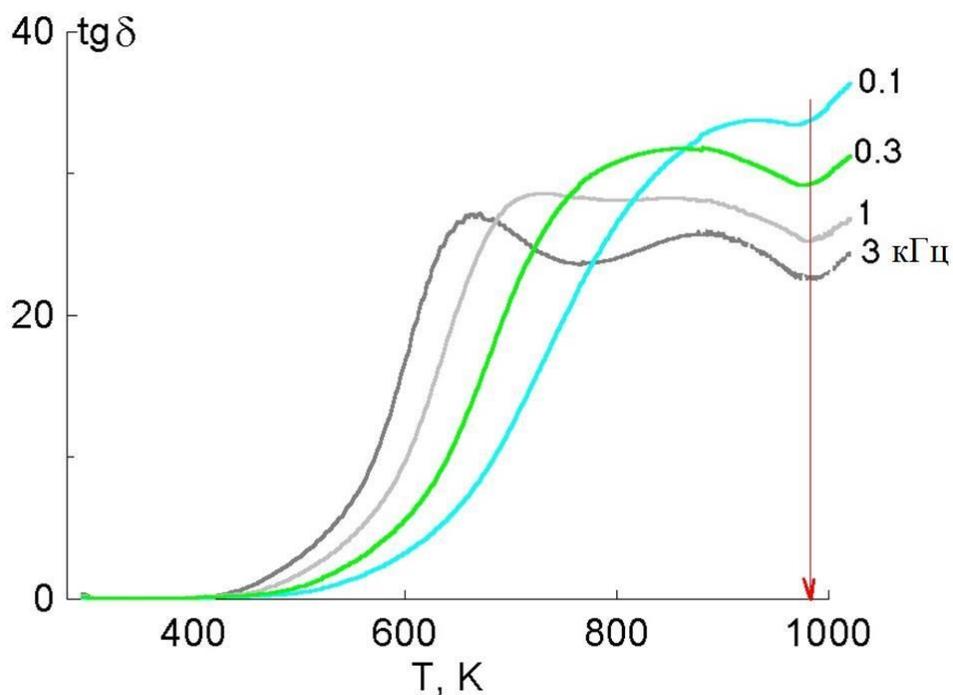


Рис. 29. Тангенс угла диэлектрических потерь керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ на частоте 0.1, 0.3, 1 и 3 кГц, включающий область фазового перехода при 980 К.

Диэлектрические потери в интервале температур 300–1000 К (Рис. 29) демонстрируют 2 максимума, первый из которых имеет релаксационную природу, на что указывает сильная зависимость температуры максимума от частоты приложенного электрического поля. Второй максимум предшествует фазовому переходу при 980 К и от частоты не зависит. После этого максимума следует минимум, температура которого практически совпадает с температурой фазового перехода. Такое явление характерно для сегнетоэлектриков, в которых подвижные заряженные доменные стенки как раз и исчезают в точке Кюри, и тем самым перестают давать вклад в электропроводность (этому отвечает минимум

потерь). Как видно, по этому параметру фазового перехода в $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, он соответствует представлению о сегнетоэлектрическом кристалле (полярность структуры + подвижные доменные стенки).

Диэлектрическая проницаемость ϵ при фазовом переходе (ФП) в $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ не имеет характерного острого максимума (Рис. 30). Вместо этого, при переходе через ФП в сторону высоких температур диэлектрическая проницаемость несколько уменьшается (Рис. 31), а при охлаждении опять возрастает.

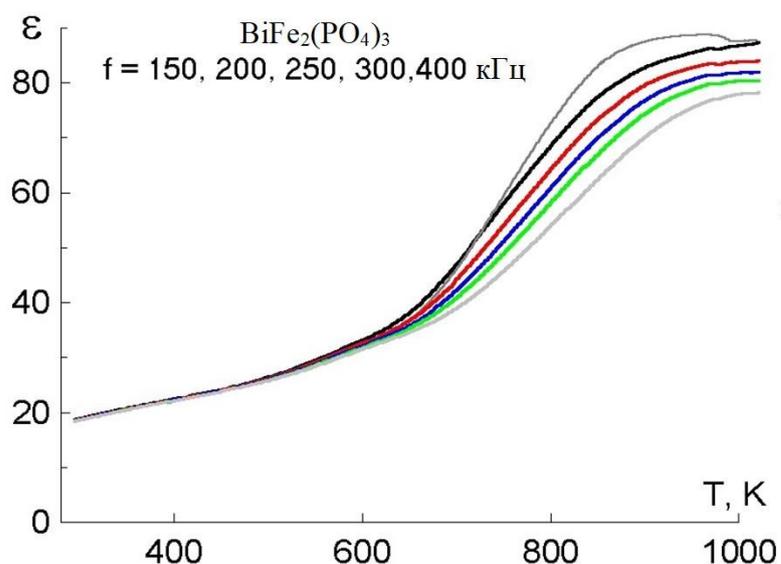


Рис. 30. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ на частотах 150–400 кГц в интервале 300–1000 К в режиме нагрева.

Видимый на Рис. 31 температурный гистерезис в поведении диэлектрической проницаемости ϵ согласуется с превращением I рода. Отсутствие максимума на кривых $\epsilon(T)$ указывает на иную природу структурного превращения, нежели диполь-дипольное взаимодействие. Действующий в $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ механизм скорее соответствует возникновению/снятию упругих напряжений в кристаллической решетке. Такие превращения классифицируются как несобственные сегнетоэлектрические.

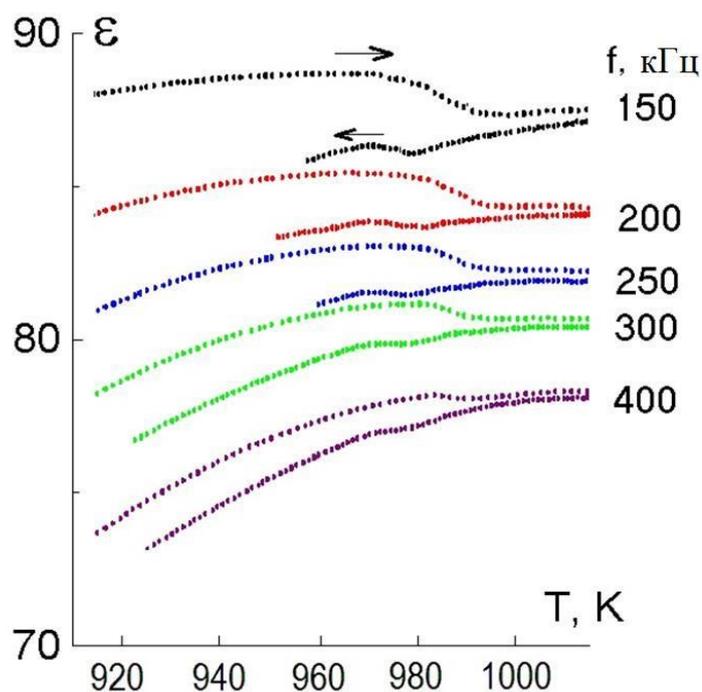


Рис. 31. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ керамики $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ на частотах 150–400 кГц в области фазового перехода при 980 К в цикле нагрев–охлаждение (направление изменения температуры показано стрелками).

3.2.2. Система $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

3.2.2.1. Фазообразование

Фосфаты $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) с ожидаемой структурой типа α - $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ были спрогнозированы на основе кристаллохимических данных. Предполагали, что каркас структуры образуют октаэдры CrO_6 и тетраэдры PO_4 . Внекаркасные позиции занимают катионы большего радиуса в одинаковых степенях окисления – это Sb^{3+} и Bi^{3+} .

Поликристаллические фосфаты $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) получены упаривание раствора солей с последующей термообработкой.

Термическое поведение реакционной системы, соответствующей стехиометрической формуле фосфата $\text{SbCr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ и подвергнутой предварительной обработке при 473 К, проводили в интервале температур 473–1373 К при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин. (Рис. 32).

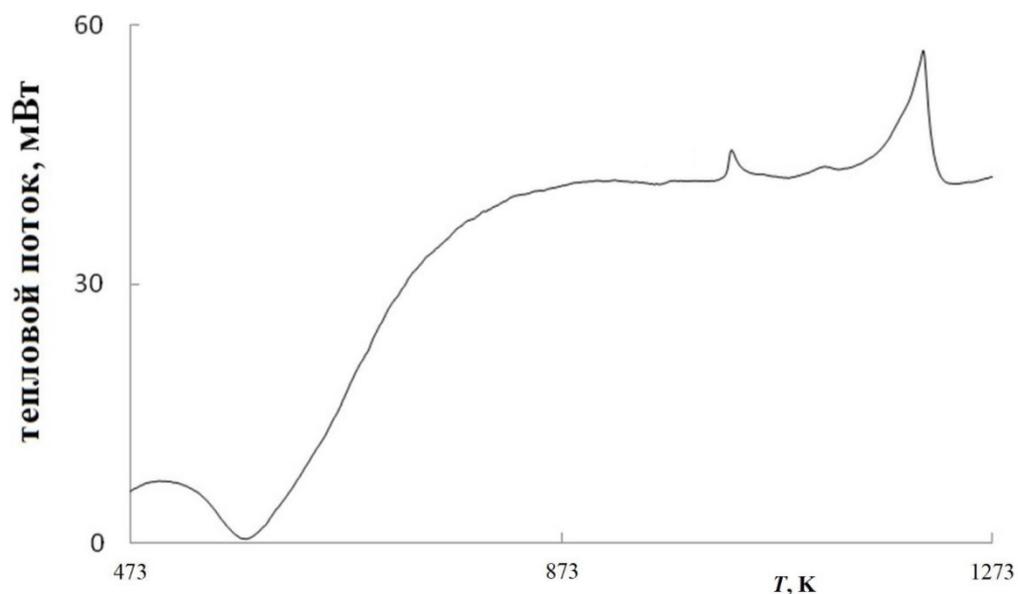


Рис. 32. Кривая ДТА реакционной системы состава $\text{SbCr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$.

Эндотермический эффект на кривой ДТА в температурной области 273–403 К показывает удаление оставшейся в образце кристаллизационной воды и разложение исходных реагентов. При 958–1183 К на кривой ДТА присутствуют экзо- и эндоэффекты, отвечающие за завершение синтеза и кристаллизацию целевого продукта. Эти данные соответствуют данным РФА по температурам образования и разложения соединений в твердой фазе.

Полученные фосфаты $\text{Vi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляли собой поликристаллические порошки. Результаты растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального элементного микроанализа доказали гомогенность образцов, подтвердили соответствие химического состава исследуемых порошков заданному (Таблица 6 Приложения).

Отжиг образцов $\text{Vi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 1073 К приводил к образованию однофазных продуктов (Рис. 33). Данные РФА показали кристаллизацию образцов в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$) [64, 128].

С повышением температуры происходило увеличение интенсивности отражений на рентгенограммах, что свидетельствует о росте кристалличности фосфатов. Образцы $\text{Vi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) устойчивы до 1473 К.

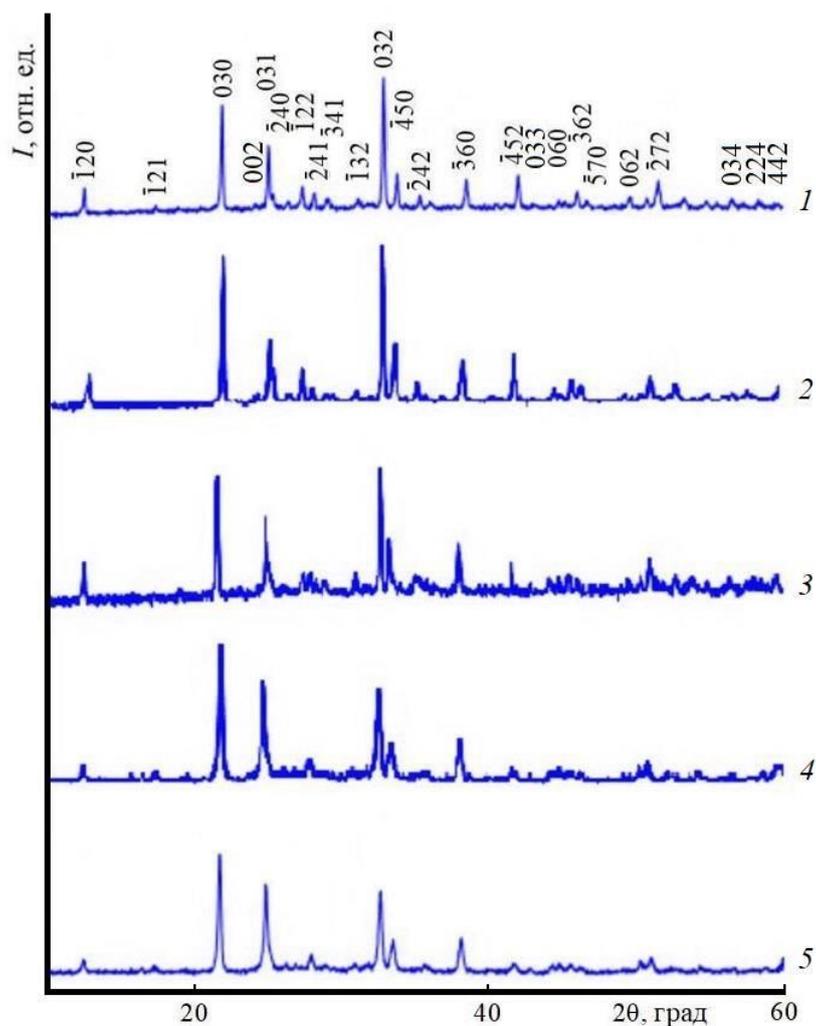


Рис. 33. Рентгенограммы фосфатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1.0 (5).

РФА образцов системы $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ показал, что дифрактограммы изучаемых фосфатов аналогичны дифрактограмме $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, но наблюдается плавное смещение максимумов (Рис. 33).

Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-1.0$) аппроксимирована линейно: $a = 14.174 + 0.116x$ (Å), $c = 7.4046 - 0.0664x$ (Å), $V = 1287.4 + 7.56x$ (Å³) в соответствии с составом твердого раствора. Прямолинейная зависимость параметров ячейки с ростом x (Рис. 34) свидетельствует об образовании неограниченного твердого раствора в соответствии с правилом Вегарда.

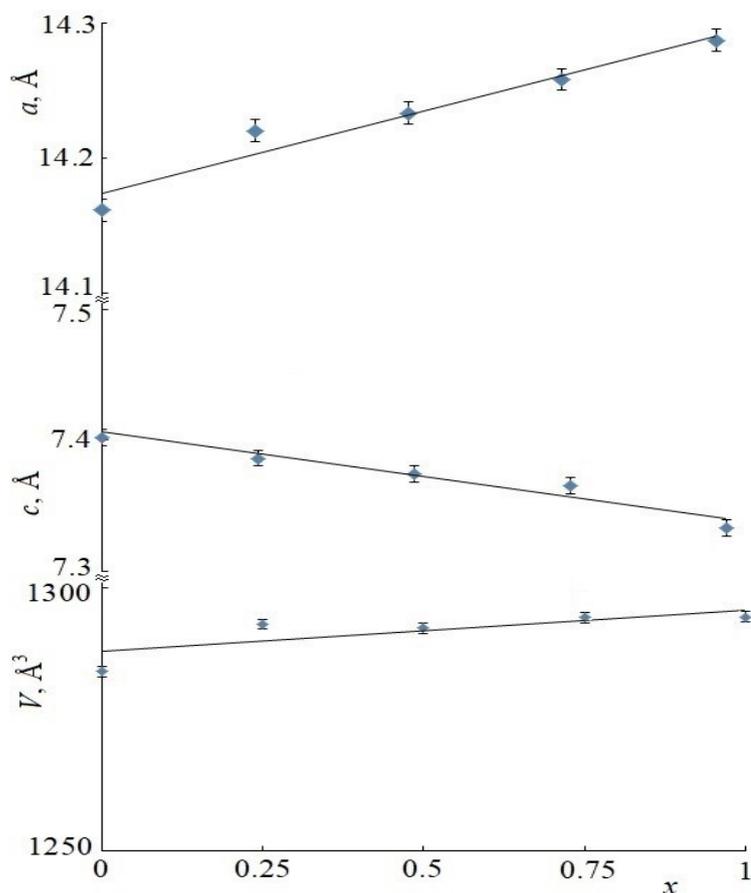


Рис. 34. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ от состава.

ИК-спектры образцов твердого раствора представлены на Рис. 11 Приложения. Они относятся к типичным для сложных безводных фосфатов и в соответствии с фактор-групповым анализом представляют собой сложную суперпозицию большого числа колебаний. Число представленных максимумов колебаний в валентных ($1245\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($675\text{--}400\text{ см}^{-1}$) областях достигает 12–13, что ниже теоретически предсказанного.

3.2.2.2. Уточнение структуры

Для подтверждения строения твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ проведено уточнение его структуры при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки, основные данные по уточнению структуры, координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в Табл. 10–15 Приложения. На Рис. 35 и 36 показаны

экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ и $x = 1$).

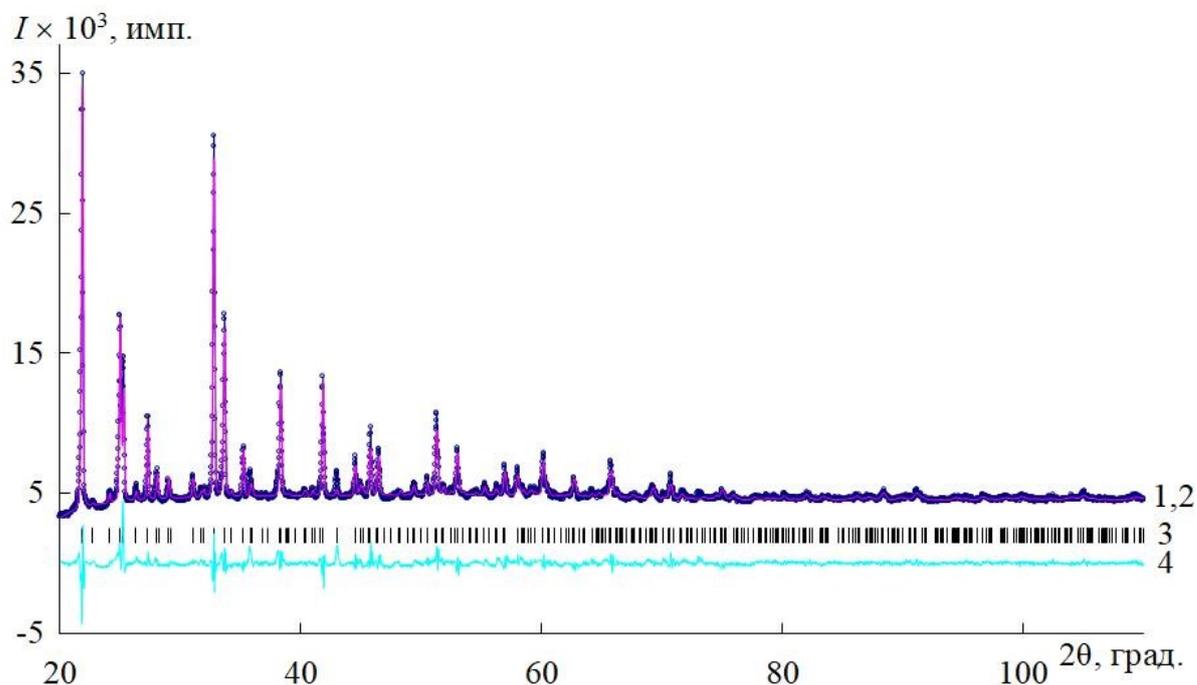


Рис. 35. Экспериментальный (сплошная линия) рентгendifракционный спектр синтезированного образца (1) и рассчитанный (точки) рентгendifракционный спектр (2) фосфата $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$. Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы, кривая в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров (4).

Исследуемые соединения $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) обладают гексагональной симметрией с примитивной P -решеткой. Фрагмент структуры фосфата $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ идентичен фрагменту структуры $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Рис. 37). В основе структуры соединений лежит каркас смешанного типа $\{[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, состоящий из вытянутых вдоль направления c бесконечных цепочек из сдвоенных гранями октаэдров, занятых атомами хрома и скрепленных между собой в двух других направлениях тетраэдрами PO_4 . Связи между тетраэдрами PO_4 и октаэдрами CrO_6 осуществляются через общие вершины. Разброс расстояний $\text{Cr}-\text{O}$ 1.92–2.08 Å и $\text{P}-\text{O}$ 1.46–1.59 Å находится в обычных пределах. Подобие

строения смешанных каркасов $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляется в соизмеримости параметров элементарных ячеек. В полостях структуры располагаются атомы Bi или Sb (координационные полиэдры – тригональные призма $\text{Bi}(\text{Sb})1$ и антипризма $\text{Bi}(\text{Sb})2$). Расстояния Bi–O и Sb–O распределены в пределах 2.02–2.78 Å и 1.86–3.08 Å соответственно. Величины межатомных расстояний Bi–O и Sb–O близки друг другу, кроме того Bi^{3+} и Sb^{3+} являются электронными аналогами (близки значения электроотрицательностей, электронное строение, тип химической связи). В силу этого возможен изовалентный изоморфизм и образование непрерывного твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

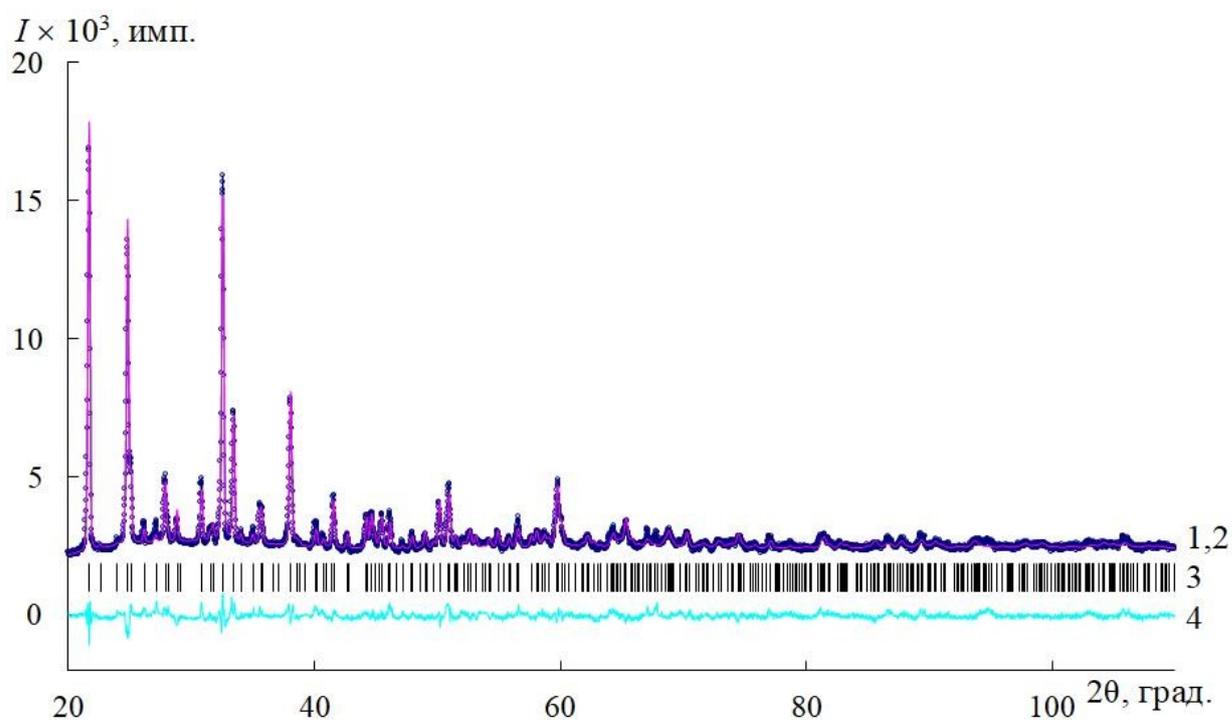


Рис. 36. Экспериментальный (сплошная линия) рентгendifракционный спектр синтезированного образца (1) и рассчитанный (точки) рентгendifракционный спектр (2) фосфата $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$. Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы, кривая в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров (4).

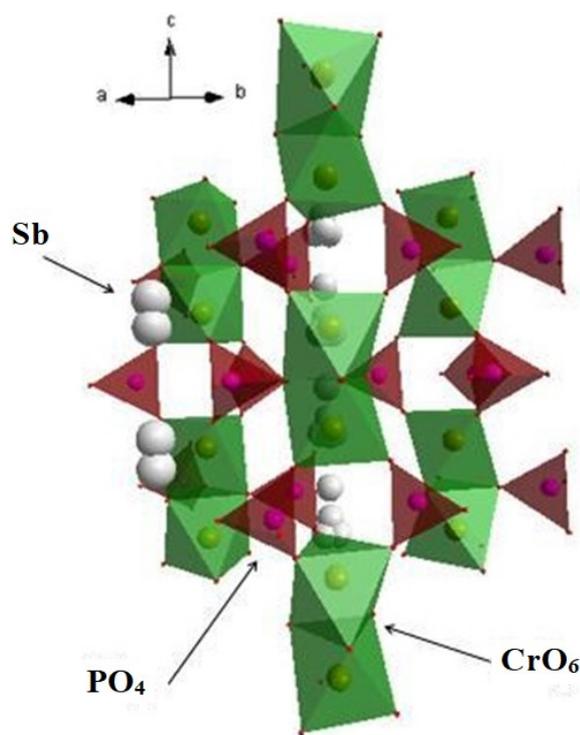


Рис. 37. Структура $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Длины связей Cr–O в сдвоенных гранями октаэдрах из каркасообразующих атомов хрома слабо зависят от радиуса катионов Bi или Sb, размещенных во внекаркасных позициях (Рис. 38). В цепочках из BiO_6 - или SbO_6 -октаэдров, параллельных оси *c* и заселяющих полости структуры, BiO_6 -октаэдры, соединенные друг с другом по ребрам сильно искажены по сравнению с недеформированными SbO_6 -октаэдрами (Рис. 38). Структура $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ из-за разброса расстояний Bi–O в сдвоенных BiO_6 -октаэдрах усложнена разворотами октаэдров вокруг своих осей и дополнительными наклонами относительно друг друга, что приводит к их сближению по оси *c*. Изменение валентных углов O–Bi–O влечет за собой деформацию связанных с ними PO_4 -тетраэдров. Происходит разворот тетраэдров вокруг своих осей симметрии и дополнительный наклон относительно друг друга, что сокращает расстояние между колонками и приводит к уменьшению параметра *a* элементарной ячейки. Из-за скоррелированного поворота фрагментов структуры происходит закономерное уменьшение параметров *a*, *c* и *V* решетки твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ с ростом содержания более крупного катиона Bi^{3+} в составе фосфата.

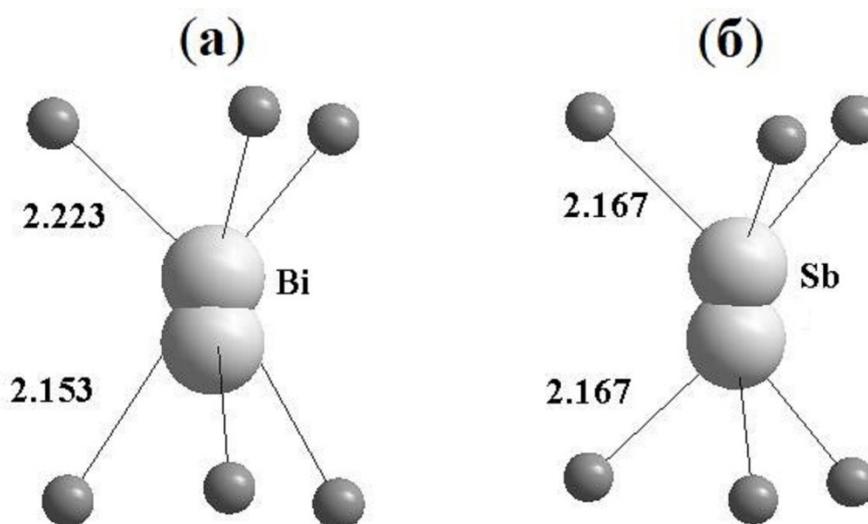


Рис. 38. Межатомные расстояния (Å) в BiO_6 - и SbO_6 -октаэдрах фосфатов $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б).

3.2.2.3. Тепловое расширение

Использование терморентгенографии позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки фосфатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и преобразовании структуры, фиксирующихся по термическому изменению дифракционной картины. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ близки к линейным (Рис. 39). Отклонение экспериментальных значений от аппроксимирующей прямой не превышает погрешности измерения параметров элементарной ячейки.

По результатам терморентгенографических измерений вычислены количественные характеристики теплового расширения (Табл. 13). Тепловое расширение структуры твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ анизотропно. Для образцов твердого раствора характерны противоположные по знаку и близкие по величине осевые КТЛР. Минимальной анизотропией расширения при небольшом значении среднего КТЛР характеризуются образцы с $0.5 \leq x \leq 0.75$, для которых $\alpha_{av} = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $|\alpha_a - \alpha_c| = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, они относятся к низко расширяющимся, устойчивым к тепловым ударам, материалам.

Изменяя состав твердого раствора, можно получать материалы с регулируемыми КТЛР и анизотропией расширения (Табл. 13).

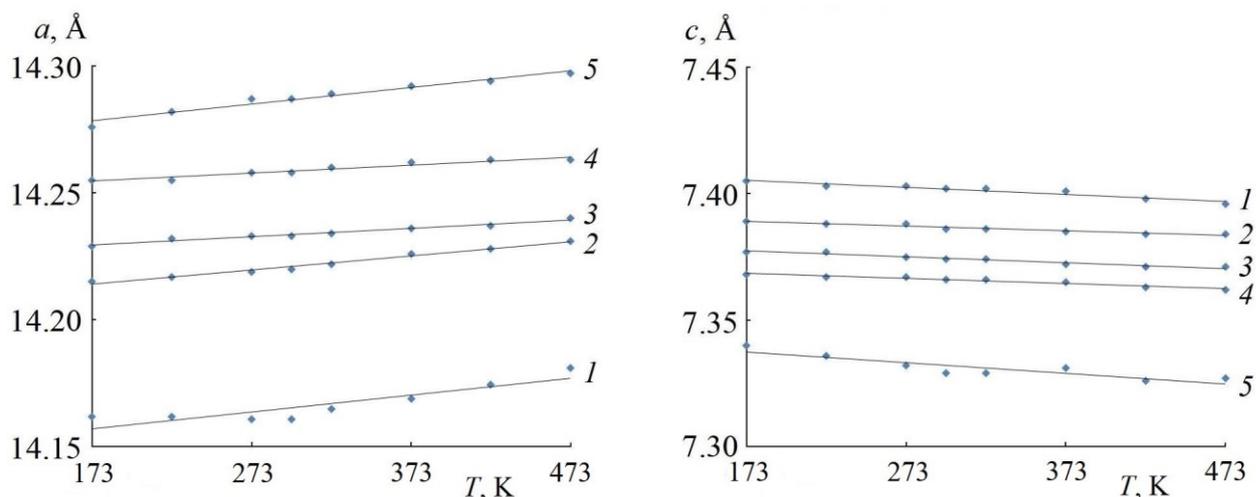


Рис. 39. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ от температуры, $x=0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1 (5).

Таблица 13. Коэффициенты теплового расширения и анизотропия фосфатов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

x	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{av} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_V \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$ \alpha_a - \alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
0	4.9	-4.1	1.9	5.7	9.0
0.25	4.2	-2.7	1.9	5.7	6.9
0.5	2.1	-2.7	0.5	1.5	4.8
0.75	2.1	-2.7	0.5	1.5	4.8
1	4.9	-5.5	1.4	4.3	10.4

3.2.2.4. Генерация второй оптической гармоники

Образцы были протестированы методом ГВГ. Величина эффекта ГВГ небольшая, что можно связать с окрашенностью препаратов. Значения сигнала относительно кварцевого эталона составили:

$$\text{Sb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.9,$$

$$\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.85,$$

$$\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.8,$$

$$\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3 - 0.8.$$

Для последнего фосфата провели температурные измерения ГВГ. Они показали сохранение эффекта выше 1100 К с последующим уменьшением сигнала

вблизи 1200 К. Здесь возможен фазовый переход в centrosymmetric состояние (наподобие $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ при 980 К).

3.2.3. Фазообразование в системе $\text{BiAl}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Фосфаты $\text{BiAl}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с ожидаемой структурой $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ были спрогнозированы на основе кристаллохимических данных. В данном случае каркас структуры образуют октаэдры CrO_6 и AlO_6 (одинаковые степени окисления, ионные радиусы близки), тетраэдры PO_4 . Внекаркасные позиции занимают катионы большего радиуса – Bi^{3+} .

По данным рентгенографии образцы состава $\text{BiAl}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) кристаллизуются в структуре $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (Рис. 40). Данные электронно-зондового микроанализа показали однородность состава их зерен и соответствие ожидаемых (спрогнозированных) и фактических составов с учетом погрешности метода.

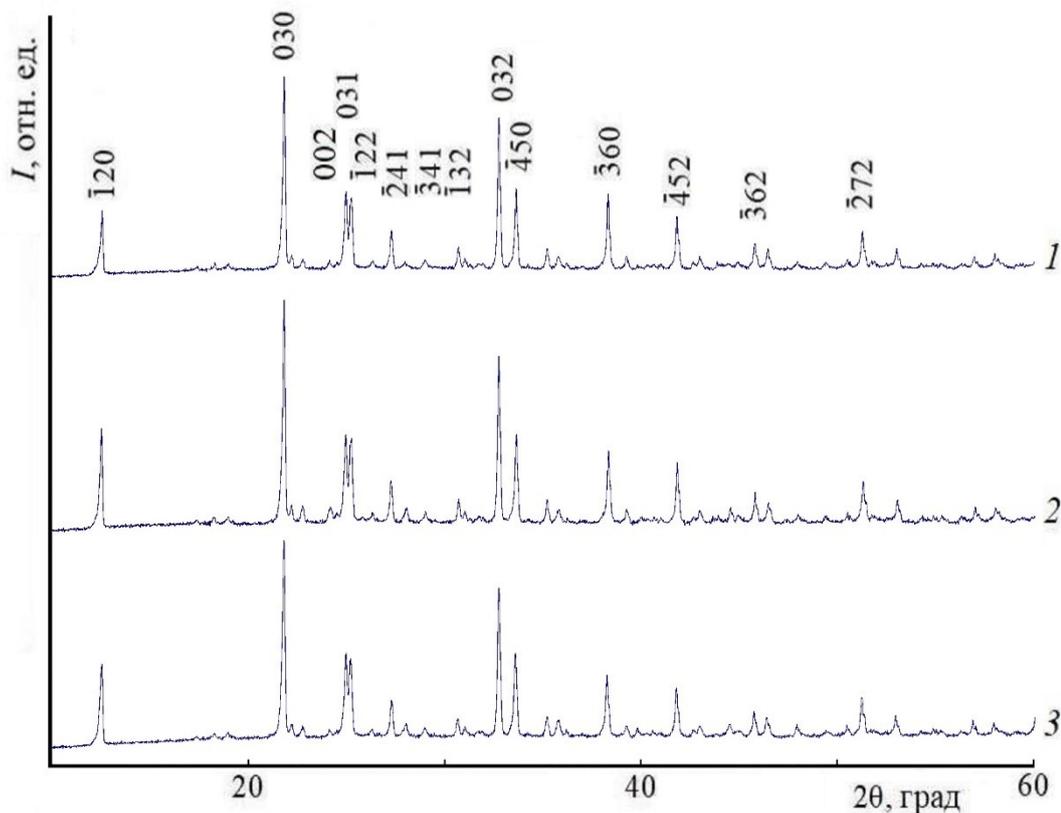


Рис. 40. Рентгенограммы фосфатов $\text{BiAl}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

3.2.4. Фосфаты $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$

3.2.4.1. Фазообразование

Фосфаты $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, с ожидаемой $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ -структурой были спрогнозированы на основе кристаллохимических данных. В данном случае каркас структуры образуют октаэдры CrO_6 и тетраэдры PO_4 . Внекаркасные позиции занимают катионы большего радиуса – R^{3+} .

По данным рентгенографии все образцы состава $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуются в структуре $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (Рис. 41). Данные электронно-зондового микроанализа показали однородность состава их зерен и соответствие ожидаемых (спрогнозированных) и фактических составов с учетом погрешности метода.

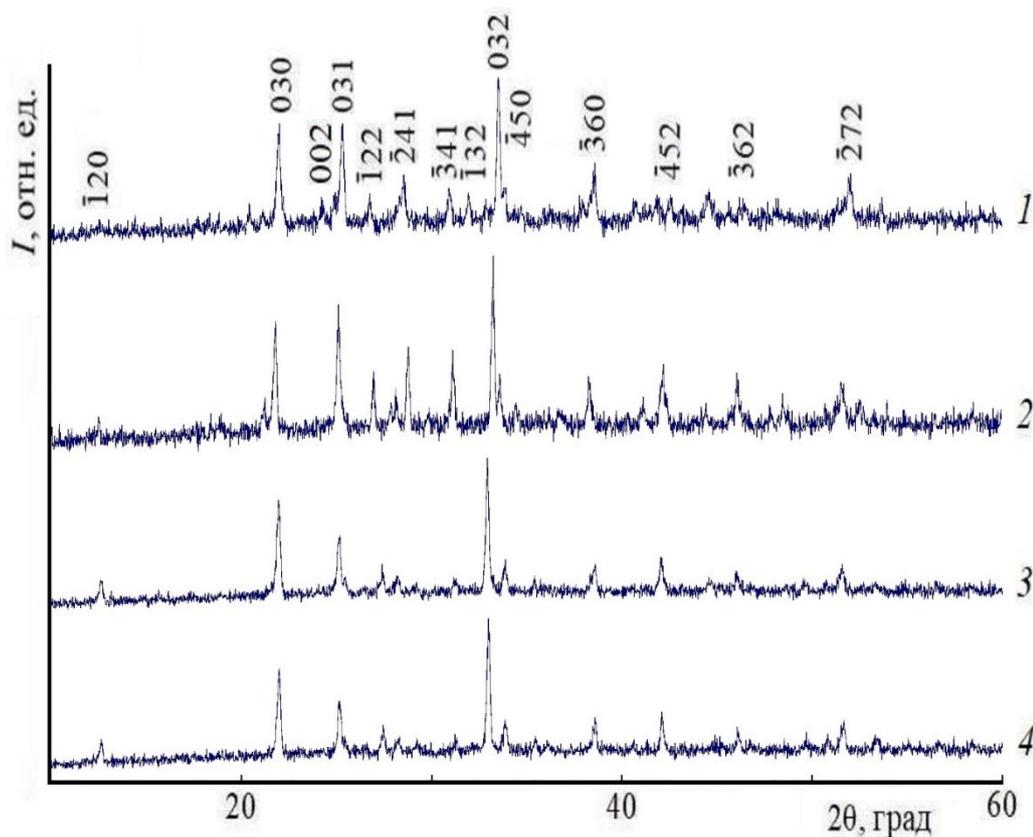


Рис. 41. Рентгенограммы фосфатов $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$: $R = \text{La}$ (1), Ce (2), Pr (3), Nd (4).

3.2.4.2. Уточнение структуры

Для подтверждения строения фосфата $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$ проведено уточнение его структуры при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в

Табл. 14 и Табл. 16 Приложения. На Рис. 42 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в Табл. 15.

Таблица 14. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$

Характеристика	$\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$
Пространственная группа, Z	$P6_3/m, 6$
$a, \text{Å}$	13.9889(6)
$c, \text{Å}$	7.3261(3)
$V, \text{Å}^3$	1241.57(10)
$\rho_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	4.277
Интервал углов 2θ , град	20.00 – 110.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражения	566
Число уточняемых параметров	структ. – 48 прочие – 22
Факторы достоверности:	
$R_{\text{wp}}, \%$	2.48
$R_{\text{p}}, \%$	1.84
S	1.51

Рентгенографический анализ показал, что соединение обладает гексагональной симметрией с примитивной P -решеткой. Фрагмент структуры фосфата $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$, кристаллизующегося в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, идентичен структуре $\text{ViFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Рис. 23а). Основу структуры формирует каркас $\{[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Cr координированы шестью атомами кислорода от шести тетраэдров PO_4 с расстоянием Cr–O 1.899–2.069 Å и P–O 1.414–1.545 Å. Тетраэдры PO_4 двумя вершинами скрепляют вершины двух сдвоенных гранями октаэдров CrO_6 , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса располагаются атомы Nd, которые окружены шестью атомами кислорода (координационные полиэдры – тригональные призма Nd1 и антипризма Nd2). Расстояния Nd–O распределены в пределах 2.353–2.426 Å.

Таблица 15. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре фосфата $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Nd(1)	0.6667	0.3333	0	2.41(9)	1.0
Nd(2)	0.0	0.0	0.4999(3)	2.41(9)	0.5
Cr	0.0333(4)	0.6833(6)	0.5584(5)	0.56(13)	1.0
P(1)	0.9242(6)	0.7711(9)	0.25	1.54(8)	1.0
P(2)	0.7907(5)	0.5536(2)	0.75	1.07(3)	1.0
P(3)	0.9094(4)	0.4896(3)	0.25	0.76(6)	1.0
O(1)	0.9773(5)	0.7665(5)	0.4198(3)	0.70(5)	1.0
O(2)	0.8010(9)	0.6844(4)	0.25	2.79(9)	1.0
O(3)	0.9238(5)	0.8794(5)	0.25	1.91(8)	1.0
O(4)	0.9114(3)	0.6479(7)	0.75	1.57(5)	1.0
O(5)	0.7804(4)	0.4478(4)	0.75	1.22(7)	1.0
O(6)	0.1691(4)	0.7339(5)	0.4218(5)	1.72(7)	1.0
O(7)	0.9485(7)	0.5520(4)	0.4216(3)	1.11(6)	1.0
O(8)	0.0819(6)	0.6136(7)	0.75	1.21(8)	1.0
O(9)	0.7822(4)	0.4341(5)	0.25	0.71(6)	1.0

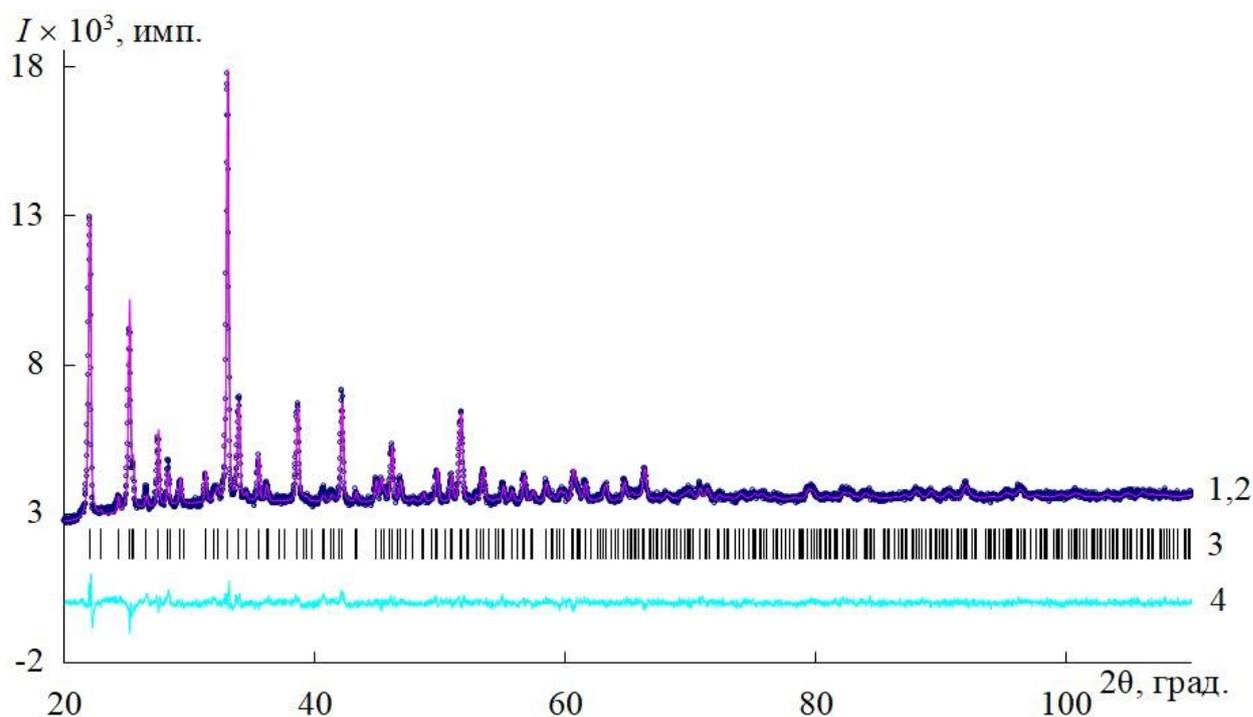


Рис. 42. Экспериментальный (1, сплошная линия) и рассчитанный (2, точки) рентгendifракционные спектры фосфата $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$. Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы, кривая в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров (4).

В фосфате присутствуют два типа цепочек, а именно бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам NdO_6 -октаэдров и столбцы димеров $[\text{CrO}_{3/1}\text{O}_{3/2}]_2 = \text{Cr}_2\text{O}_9$.

В представленных в разделе 3.2 примерах, в синтезе использованы катионы металлов: V^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} . Однако, синтез фосфатов может приводить к получению веществ с более широким спектром металлов в тех же степенях окисления, например, еще не изученных фосфатов $\text{R}^{3+}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и в более общем случае $\text{RR}'_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}' = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$).

3.2.5. Фазообразование в системах вида $RR'_2(PO_4)_3$

Среди фосфатов, содержащих в своем составе только элементы в степени окисления +3, исследованы и описаны в литературе соединения формульного состава RPO_4 [129]. Большинство соединений приведенного состава кристаллизуются в структурных типах монацита и ксенотима (или циркона). Фосфаты La, Ce, Pd, Nd, Sm, Eu, Gd являются структурными аналогами минерала монацита (пр. гр. $P2_1/n$) [130-140], фосфаты Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – циркона (пр. гр. $I4_1/amd$) [130-140]. Морфотропное структурное превращение монацит–циркон в ряду фосфатов лантаноидов при переходе от La к Lu происходит вследствие уменьшения ионных радиусов R^{3+} .

На рентгенограммах синтезированных нами образцов состава $RR'_2(PO_4)_3$ (R – Sc, Y, In, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu; R' – Al, Cr, Fe, Ga) во всем исследованном температурном интервале наблюдались рефлексы отражения характерные для различных полиморфных модификаций фосфатов (RPO_4 , $R'PO_4$) и их оксидов за исключением описанных выше фосфатов $BiFe_2(PO_4)_3$, $BiCr_2(PO_4)_3$, $SbCr_2(PO_4)_3$, $LaCr_2(PO_4)_3$, $CeCr_2(PO_4)_3$, $PrCr_2(PO_4)_3$, $NdCr_2(PO_4)_3$ и твердых растворов $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $BiAl_xCr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Отсюда следует, что одной из кристаллохимических предпосылок стабильности структуры типа α - $CaMg_2(SO_4)_3$ являются подбор ионных радиусов и степеней окисления катионов: позиции каркаса могут быть заселены ионами металлов в степени окисления +3 с ионными радиусами 0.60–0.65 Å.

Для образца состава $BiGa_2(PO_4)_3$ ($r(Ga^{3+}) = 0.62$ Å) наблюдали следующую картину фазовых превращений: при 1173 К на рентгенограмме присутствовали рефлексы отражения характерные для фосфата галлия гексагональной модификации, а при 1373 К – рефлексы отражения характерные для фосфата галлия орторомбической модификации и фосфата висмута. То есть соединение с Ga в каркасных позициях не образуется, несмотря на одинаковые эффективные ионные радиусы Cr^{3+} и Ga^{3+} . Аналогичная картина была с предполагаемыми фосфатами $RAI_2(PO_4)_3$ ($r(Al^{3+}) = 0.53$ Å, $R = Bi, La, Ln, Y, Sb, Sc$).

Рентгенограммы фосфатов $RR'_2(PO_4)_3$ с $R = Bi, Sm, Eu, Gd, Lu, Y, Sc$ и $R' =$

Al, Cr, Fe, Ga содержат рефлексы отражения, характерные для фосфатов RPO_4 со структурами типа монацита, циркона и фосфата железа или хрома.

На рентгенограммах образца $InCr_2(PO_4)_3$ во всем температурном интервале синтеза наблюдали рефлексы отражения характерные для фосфата индия $InPO_4$ и оксида хрома Cr_2O_3 . Однофазных продуктов такого состава не получено, по-видимому, из-за небольшого ионного радиуса индия (0.80 \AA), заселяющего внекаркасные позиции.

Таким образом, для фосфатов со структурой $\alpha-CaMg_2(SO_4)_3$ каркасные позиции могут быть заселены только атомами переходных металлов в степени окисления +3 (Cr и Fe) с ионными радиусами $0.60-0.65 \text{ \AA}$. Внекаркасные позиции могут быть заселены ионами Sb^{3+} , Bi^{3+} и лантаноидов в степени окисления +3 (с ионными радиусами бóльшими, чем у Sm).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные методики синтеза фосфатов $M^{II}_{0.5+x}M'^{III}_x E^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ ($M, M' - Mg, Zn, Mn E - Ti, Zr$) и $R^{III}R'^{III}_2(PO_4)_3$ ($R, R' - Al, Cr, Fe, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Bi$). Изучены закономерности их фазообразования.

2. Проведено структурное исследование фосфатов (метод Ритвельда поликристаллических порошков $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Mn_{1.0}Zr_{1.75}(PO_4)_3$, $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$, $BiCr_2(PO_4)_3$, $SbCr_2(PO_4)_3$, $NdCr_2(PO_4)_3$ и монокристалла $BiFe_2(PO_4)_3$). Установлено влияние природы катионов в степенях окисления +2, +4 и +3 на формирование различных структурных типов: $M^{II}_{0.5+x}M'^{III}_x E^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ ($M, M' - Mg, Zn, Mn E - Ti, Zr$) кристаллизуются в структурах типа NZP и SW; $R^{III}R'^{III}_2(PO_4)_3$ – в новой для фосфатов структуре типа α -CaMg₂(SO₄)₃.

3. Разработаны методики изготовления и получены керамические образцы $BiFe_2(PO_4)_3$ с относительной плотностью 95–98% с использованием горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания. Изучены их нелинейно-оптические и диэлектрические свойства. Показано, что природа полиморфного перехода в $BiFe_2(PO_4)_3$ при 980 К соответствует представлению о сегнетоэлектричестве.

4. Изучены теплофизические свойства соединений и твердых растворов ($Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $BiFe_2(PO_4)_3$, $BiCr_2(PO_4)_3$, $SbCr_2(PO_4)_3$, $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$): температурные зависимости кристаллографических параметров, тепловое расширение, теплоемкость, температуро- и теплопроводность. Установлена взаимосвязь между химическим составом и теплофизическими свойствами каркасных фосфатов, некоторые из которых по уровню теплофизических характеристик превосходят известные малорасширяющиеся керамики и промышленные огнеупоры.

5. Проведены каталитические испытания $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в модельных реакциях риформинга этанола. Показано, что каталитическая активность и селективность цирконийсодержащих фосфатов по отношению к получаемому продукту зависят от их химического состава и характеристик поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hagman, L.-O. The Crystal Structure of $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ / L.-O. Hagman, P. Kierkegaard // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1968. – V. 22. – N 6. – P. 1822–1832.
2. Boilot, J.P. Evidence of a relation between structural defects and phase transitions in NASICON type compounds / J.P.Boilot, G.Collin, R.Comes // *Solid State Commun.* – 1983. – V. 45. – N 3. – P. 231-236.
3. Brochu, R. Crystal chemistry and thermal expansion of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Cd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramics / R.Brochu, M.El-Yacoubi, M.Louer // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – N 1. – P. 15-23.
4. Barre, M. Room temperature crystal structure of $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, a NASICON-type compound / M.Barre, M.P.Crosnier-Lopez, F.Le Berre, J.Emery, E.Suard, J.-L.Fourquet // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – N 26. – P. 6605-6610.
5. Ефремов, В.А. Определение кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / В.А.Ефремов, В.Б.Калинин // *Кристаллография*. – 1978. – Т. 23. – N 4. – С. 703-708.
6. Sotofte, I. Redetermination of the crystal structure of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / I.Sotofte, D.C.Fu // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 26. –N 4. – P. 307-310.
7. Catti, M. Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction. I. Triclinic α' - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / M.Catti, S.Stramare, R.Ibberson // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 123. – N 1-4. – P. 173-180.
8. Максимов, Б.А. Кристаллическая структура моноклинной модификации $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ / Б.А.Максимов, Л.А.Мурадян, Е.А.Генкина, В.И.Симонов // *Докл. АН СССР*. – 1986. – Т. 288. – N 3. – С. 634-638.
9. Bykov, A.V. Superionic conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Sc}, \text{Cr}$): Synthesis, structure and electrophysical properties / A.V.Bykov, A.P.Chirkin, L.N.Demyanets, S.N.Doronin, E.A.Genkina, A.K.Ivanov-Shits, I.P.Kondratyuk, B.A.Maksimov, O.K.Mel'nikov, L.N.Muradyan, V.I.Simonov, V.A.Timofeeva // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 38. – N 1-2. – P. 31-52.

10. Ono, A. Phase relations in the system $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-(\text{NH}_4)_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{M} = \text{Y}, \text{Al}$ or In / A.Ono // *J. Mater. Sci. Let.* – 1985. – V. 4. – N 8. – P. 936-939.
11. Сигарев, С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{3\infty}$: кристаллическая структура и физические свойства. I. Литийпроводящие фосфаты / С.Е.Сигарев // *Кристаллография.* – 1992. – Т. 37. – N 4. – С. 1055-1085.
12. Сигарев, С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{3\infty}$: кристаллическая структура и физические свойства. II. Натрийпроводящие фосфаты / С.Е.Сигарев // *Кристаллография.* – 1993. – Т. 38. – N 3. – С. 203-238.
13. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела: в 2 т. Т.1 / А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин. – Спб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2000. – 616 с.
14. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С.Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
15. Hong, H.Y.-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ / H.Y.-P.Hong // *Mater. Res. Bull.* – 1976. – V. 11. – N 2. – P. 173-182.
16. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю.Бутягин // *Успехи химии.* – 1994. – Т. 63. – N 12. – С. 1031-1043.
17. Садыков, В.А. Разработка научных основ технологии синтеза высокодисперсных каркасных цирконийфосфатов – катализаторов процессов изомеризации парафинов и их селективного окисления / В.А.Садыков, С.Н.Павлова, Г.В.Заболотная, М.В.Чайкина, Р.И.Максимовская, С.В.Цыбуля, Е.Б.Бургина, В.И.Зайковский, Г.С.Литвак, Ю.В.Фролова, Д.И.Кочубей, В.В.Кривенцов, Е.А.Паукштис, В.Н.Коломийчук, В.В.Лунин, Н.Н.Кузнецова, Д.Агравал, Р.Рой // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42. – N 3. – С. 432-441.
18. Agrawal, D.K. Low-temperature sol-gel synthesis of $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ / D.K.Agrawal, J.H.Adair // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73. – N 7. – P. 2153-2155.
19. Kuriakose, A.K. Synthesis, sintering, and microstructure of NASICONs / A.K.Kuriakose, T.A.Wheat, A.Ahmad, J.Disecco // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1984. – V. 67. – N 3. – P. 179-183.

20. Lenain, G.E. Improvement of crystallinity of $\text{KZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ by sol-gel synthesis / G.E.Lenain, H.A.McKinstry, D.K.Agrawal // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – V. 68. – N 9. – P. 224-225.
21. Zhang, S. Preparation and characterization of NASICON with a new sol-gel process / S.Zhang, B.Quan, Z.Zhao, B.Zhao, Y.He, W.Chen // Mater. Lett. – 2003. – V. 58. – N 1-2. – P. 226-229.
22. Yoldas, B.E. Nasicon formation by chemical polymerization / B.E.Yoldas, I.K.Lloyd // Mater. Res. Bull. – 1983. – V. 18. – N 10. – P. 1171-1177.
23. Porkodi, P. Synthesis of NASICON– a molecular precursor-based approach / P.Porkodi, V.Yegnaraman, P.Kamaraj, V.Kalyanavalli, D.Jeyakumar // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – N 20. – P. 6410-6419.
24. Di Vona, M.L. On hydrolytic routes for the synthesis of NASICON / M.L.Di Vona, E.Traversa, S.Licoccia // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2000. – V. 19. – N 1-3. – P. 463-467.
25. Pechini, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / M.P.Pechini. – US Patent 3330697. – 1967.
26. Mariappan, C.R. Synthesis of nanostructured $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ powder by a Pechini-type polymerizable complex method / C.R.Mariappan, C.Galven, M.P.Crosnier-Lopez, F.Le Berre, O.Bohnke // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – N 2. – P. 450-456.
27. Rhodes, W.H. Agglomerates and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia / W.H.Rhodes // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – V. 64. – N 1. – P. 19-22.
28. Галахов, А.В. О влиянии пористой структуры формовки из субмикронных порошков на прочность керамики из диоксида циркония / А.В.Галахов, И.В.Вязов, В.Я.Шевченко // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1990. – Т. 26. – С. 828-833.
29. Clearfield, A. Synthesis of sodium dizirconium triphosphate from α -zirconium phosphate / A.Clearfield, P.Jirustithipong, R.N.Cotman, S.P.Pack // Mater. Res. Bull. – 1980. – V. 15. – N 11. – P. 1603-1610.
30. Byrappa, K. Crystal-chemistry and its significance on the growth of technological materials: Part I: Silicates, phosphates and their analogues / K.Byrappa,

- D.Y.Pushcharovsky // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 1992. – V. 24. – N 4. – P. 269-359.
31. Komarneni, S. Hydrothermal preparation of the low-expansion NZP family of materials / S.Komarneni // Int. J. High Technol. Ceram. – 1988. – V. 4. – N 1. – P. 31-39.
32. Yong, Y. Hydrothermal synthesis of $MTi_2(PO_4)_3$ (M=Li, Na, K) / Y.Yong, P.Wenqin // Mat. Res. Bull. – 1990. – V. 25. – N 7. – P. 841-847.
33. Clearfield, A. The use of hydrothermal procedures to synthesize NASICON and some comments on the stoichiometry of NASICON phases / A.Clearfield, M.A.Subramanian, W.Wang, P.Jerus // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9-10. – P. 895-902.
34. Yamanaka, S. Unusual ionic conductivities of hydrothermally prepared $MZr_2(PO_4)_3$ (M=Na, K) / S.Yamanaka, K.Yoshioka, M.Hattori // Solid State Ionics. – 1990. – V. 40-41. – Pt. 1. – P. 43-47.
35. Yue, Y. Hydrothermal synthesis and characterization of $LiTi_2(PO_4)_3$ / Y.Yue, W.Panq // J. Mater. Sci. Lett. – 1990. – V. 9. – N 12. – P. 1392-1394.
36. Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – N 2. – С. 147-168.
37. Пинус, И.Ю. Влияние ультразвука на формирование и свойства кислого фосфата циркония $HZr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ со структурой NASICON / И.Ю.Пинус, А.Е.Баранчиков, А.Г.Вересов, А.Б.Ярославцев // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53. – N 8. – С. 1253-1256.
38. Barj, M. Domaines d'existence, distorsions structurales et modes de vibration des ions conducteurs dans les reseaux hotes de type nasicon / M.Barj, H.Perthuis, Ph.Colomban // Solid State Ionics. – 1983. – V. – 11. – N 2. – P. 157-177.
39. Ivanov-Schitz, A.K. Ionic conductivity of the $NaZr_2(PO_4)_3$ single crystals / A.K.Ivanov-Schitz, A.B.Bykov // Solid State Ionics. – 1997. – V. 100. – P. 153-155.

40. Иванов-Шиц, А.К. Аномалия ионной проводимости в монокристаллах $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ из семейства NASICON / А.К.Иванов-Шиц, А.Б.Быков, И.А.Верин // Кристаллография. – 1996. – V. 41. – N 6. – С. 1060-1062.
41. Petit, D. Fast ion transport in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: Structure and conductivity / D.Petit, Ph.Colomban, G.Collin, J.P.Boilot // Mater. Res. Bull. – 1986. – V. 21. – N 3. – P. 365-371.
42. Matković, B. Preparation and structural studies of phosphates with common formula $\text{M}^1\text{M}_2^4(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^1 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, $\text{M}^4 = \text{Th, U, Zr, Hf}$) / B.Matković, B.Prodić, M.Šljukić // Bull. Soc. Chim. France. – 1968. – N 4 (spec.). – P. 1777-1779.
43. Boilot, J.P. Zirconium deficiency in nasicon-type compounds: Crystal structure of $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ / J.P.Boilot, G.Collin, R.Comes // J. Solid State Chem. – 1983. – V. 50. – N 1. – P. 91-99.
44. Krimi, S. The structure of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ / S.Krimi, I.Mansouri, A.El Jazouli, J.P.Chaminade, P.Gravereau, G.Le Flem // J. Solid State Chem. – 1993. – V. 105. – N 2. – P. 561-566.
45. Варадараджу, У.В. Интеркаляция лития в фосфаты титана со структурой $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ / У.В.Варадараджу, К.А.Томас, Б.Сивасанкар, Ж.В.Субба Рао // Изв. Сиб. отд. АН. Сер. хим. науки. – 1987. – Т. 19. – N 6. – С. 10-15.
46. Nadiri, A. Lithium Intercalation in lithium titanium phosphate / A.Nadiri, C.Delmas // C. R. Acad. Sci., Ser. II. – 1987. – V. 304. – N 9. – P. 415-418.
47. Delmas, C. A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / C.Delmas, F.Cherkaoui, A.Nadiri, P.Hagenmuller // Mater. Res. Bull. – 1987. – V. 22. – N 5. – P. 631-639.
48. Vaidhyanathan, B. High microwave susceptibility of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: rapid synthesis of crystalline and glassy phosphates with NASICON-type chemistry / B.Vaidhyanathan, K.J.Rao // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 132. – N 2. – P. 349-354.
49. Vaidhyanathan, B. Microwave assisted synthesis and sintering of NZP compounds / B.Vaidhyanathan, D.K.Agrawal // 101st Annual Meeting and Exposition “Setting the

Pace for the Next Century". (Abstracts). Amer. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1999. – P. 224.

50. Güler, H. A rapid synthesis of sodium titanium phosphate, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by using microwave energy / H.Güler, F.Kurtuluş // Mater. Chem. Phys. – 2006. – V. 99. – N 2-3. – P. 394-397.

51. Naik, A.H. Microwave-assisted low temperature synthesis of sodium zirconium phosphate (NZP) and the leachability of some selected fission products incorporated in its structure – A case study of leachability of cesium / A.H.Naik, S.B.Deb, A.B.Chalke, M.K.Saxena, K.L.Ramakumar, V.Venugopal, S.R. Dharwadkar // J. Chem. Sci. – 2010. – V. 122. – N 1. – P. 71-82.

52. Третьяков, Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов / Ю.Д.Третьяков // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – N 9. – С. 899-921.

53. Brownfield, M.E. Kosnarite, $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, a new mineral from Mount Mica and Black Mountain, Oxford Country, Maine / M.E.Brownfield, E.E.Foord, S.J.Sutley, T.Botinelly // Am. Mineral. – 1993. – V. 78. – N 5-6. – P. 653-656.

54. Петьков, В.И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV / В.И.Петьков // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – N 7. – С. 606-637.

55. Wang, J. Simultaneous immobilization of radionuclides Sr and Cs by sodium zirconium phosphate type ceramics and its chemical durability / J.Wang, Y.Wei, J.Wang, X.Zhang, Y.Wang, N.Li // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – N 9. – P. 12772-12778.

56. Moussadik, A. In situ synthesis of selfsupported Ag NPs on $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON type phosphate: Application in catalytic reduction of 4-nitrophenol / A.Moussadik, M.Halim, S.Arsalane, F.Tielens, M.Kacimi, A.Hamidi // Materials Research Bulletin. – 2022. – V. 150. – P. 111764.

57. Liu, F. Alkali ions substitution induced tuning of sensitivity in mixed-valence europium ion co-doped $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ thermochromic phosphor for optical thermometry /

F.Liu, D.Deng, M.Wu, B.Chen, L.Zhou, S.Xu// Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 865. – P. 158820.

58. Ivanets, A.. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $MZr_4P_6O_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization / A.Ivanets, I.Shashkova, N.Kitikova, A.Radkevich, E.Venhlinskaya, A.Dzikaya, A.V.Trukhanov, M.Sillanpää // Separation and Purification Technology. – 2021. – V. 272. – P. 118912.

59. Balaji, D. $Bi_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, a negative thermal expansion material with Nasicon-type structure / D.Balaji, S.P.Kumar // Dalton Trans. – 2022. – V. 51. – N 45. – P. 17310 - 17318

60. Evans, J.S.O. Negative thermal expansion in $Sc_2(WO_4)_3$ / J.S.O.Evans, T.A.Mary, A.W.Sleight // J. Solid State Chem. – 1998. – V. 137. – N 1. – P. 148-160.

61. Асабина, Е.А. Синтез и каталитические свойства $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Co, Ni, Cu; $0 \leq x \leq 2$) в реакциях превращения метанола / Е.А.Асабина, Н.В.Орехова, М.М.Ермилова, В.И.Петьков, И.О.Глухова, Н.А.Жиляева, А.Б.Ярославцев // Неорган. материалы. – 2015. – Т. 51. – N 8. – С. 864-869.

62. Поварова, Е.И. Каталитические превращения спиртов C3-C4 на твердых электролитах семейств BIMEVOX и NZP с ионами-допантами Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} : дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.04 / Поварова Елена Игоревна. – М., 2016. – 171 с.

63. Mayorov, P. Catalytic properties of the framework-structured zirconium-containing phosphates in ethanol conversion / P.Mayorov, E.Asabina, A.Zhukova, D.Osaulenko, V.Pet'kov, D.Lavrenov, A.Kovalskii, A.Fionov // Res. Chem. Intermed. – 2021. – V. 47. – N 9. – P. 3645-3659.

64. Weil, M. Single crystal growth of $CaMg_2(SO_4)_3$ via solid- / gas-phase reactions and its Nasicon-related crystal structure / M.Weil // Cryst. Res. Technol. – 2007. – V. 42. – N 11. – P. 1058-1062.

65. Morris, M.C. Strontium Zirconium Phosphate / M.C.Morris, H.F.McMurdie, E.H.Evans, B.Paretzkin, H.S.Parker, N.P.Pyrros, C.R. Hubbard // Natl. Bur. Stand. (U.S.). Monogr. – 1984. – V. 25. – N 20. – P. 94.

66. Subramaniam, S. Synthesis and Cell Refinement of $Ba_{0.5+x/2}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ with $x=0$ and 0.175 / S.Subramaniam, D.P.Stinton, O.B.Cavin, C.R.Hubbard, P.F.Becher // Powder Diffraction. – 1994. – V. 9. – P. 111-114.
67. Суханов, М.В. Теоретическое и экспериментальное исследование сложных цирконийсодержащих фосфатов: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.01 / Суханов Максим Викторович. – Нижний Новгород, 2006. – 151 с
68. Петьков, В.И. Кристаллохимический подход к прогнозированию теплового расширения соединений со структурой фосфата натрия-дициркония / В.И.Петьков, А.И.Орлова // Неорган. материалы. – 2003. – Т. 39. – N 10. – С. 1177–1188.
69. Sukhanov, M.V. 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, E.R.Gobechiya, Yu.K.Kabalov, A.V.Markin, N.N.Smirnova // Eur. Chem.-Tech. J. – 2010. – V. 12. – N 3-4. – P. 241-245.
70. 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 / I.O.Glukhova, E.A.Asabina, V.I.Pet'kov, O.V.Butrina, A.M.Kovalyskii // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2019. – V. 194. – N 4-6. – P. 554-555.
71. Asabina, E. Synthesis and crystal structure of phosphates $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Zr, Hf$) / E.Asabina, I.Glukhova, O.Butrina, V.Pet'kov, A.Kovalysky // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 741. – P. 1229-1234.
72. Глухова, И.О. Фазообразование, структура и тепловое расширение фосфатов $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Mn, Zn$) / И.О.Глухова, Е.А.Асабина, В.И.Петьков, Е.Ю.Боровикова, А.М.Ковальский // Журн. неорган. химии. – 2016. – N 6. – С. 717-723.
73. Orlova, M. Temperature induced phase transition of $CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ phosphate / M.Orlova, L.Perfler, M.Tribus, P.Salnikov, A.Orlova, B.Glorieux // J. Solid State Chem. – 2016. – V. 235. – P. 36-42.
74. Петьков, В.И. Получение фосфатов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$, содержащих титан (цирконий) и элементы в степени окисления 2+ (Ca, Zn) / В.И.Петьков,

- Е.В.Жилкин, Е.А.Асабина, Е.Ю.Боровикова //Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59. – N 10. – С. 1322-1329.
75. Асабина, Е.А. Фазообразование, кристаллическая структура и электропроводность тройных фосфатов щелочных металлов и титана. / Е.А.Асабина, В.И.Петьков, М.В.Богуславский, А.П.Малахо, Б.И.Лазорьяк // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51. – N 8. – С. 1252-1260.
76. Asabina, E. Crystal chemistry of complex orthophosphates with framework structure containing group IV d-transition metals and sodium. / E.Asabina, V.Pet'kov, E.Gobechiya, U.Kabalov // Solid State Sciences. – 2008. – V. 10. – N 4. –P. 377-381.
77. Ziyad, M. Synthesis and properties of a new copper(II)-hafnium phosphate $\text{Cu}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ / M.Ziyad, R.Ahmamouch, M.Rouimi, S.Gharbage, J.C.Védrine // Solid State Ionics. – 1998. – V. 110. – N 3–4. – P. 311-318.
78. Barre, M. La^{3+} diffusion in the NASICON-type compound $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: X-ray thermodiffraction, ^{31}P NMR, and ionic conductivity investigations / M.Barre, F.Le Berre, M.P.Crosnier-Lopez, O.Bohnke, J.Emery, J.-L.Fourquet // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – N 23. – P. 5486-5491.
79. Гобечия, Е.Р. Синтез и структура фосфата железа циркония $\text{Fe}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ / Е.Р.Гобечия, Ю.К.Кабалов, А.И.Орлова, И.Г.Трубач, Д.М.Быков, В.С.Куражковская // Кристаллография. – 2004. – Т. 49. – N 3. – С. 456-461.
80. Кондратюк, И.П. Рентгеноструктурное исследование микродвойникования кристаллов $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ / И.П.Кондратюк, М.И.Сирота, Б.А.Максимов, Л.А.Мурадян, В.И.Симонов // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – N 3. – С. 488-494.
81. D'Yvoire, F. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: A = Li, Na, Ag, K; M = Cr, Fe / F.D'Yvoire, M.Pintard-Screpel, E.Bretey, M.de la Rochere // Solid State Ion. – 1983. – V. 9–10. – Pt. 2. – P. 851-857.
82. Ткачев, В.В. Кристаллическая структура твердого электролита $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур 27–350°C / В.В.Ткачев, В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян // Журн. структур. химии. – 1984. – Т. 25. – N 1. – С. 128-134.

83. Pintard-Screpel, M. Polymorphisme et conduction ionique du phosphate $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ / M.Pintard-Screpel, F.d'Yvoire, F.Remy // *Compt. Rend. Acad. Sci. C.* – 1978. – V. 286. – N 13. – P. 381-383.
84. Perret, R. Les phosphates triples $\text{M}^{\text{II}}\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Ca, Sr, Ba}$) / R.Perret, A.Boudjada // *Bulletin de Minéralogie.* – 1977. – V. 100. – N 1. – P. 5-8.
85. Sugantha, M. Synthesis and characterization of NZP phases, $\text{AM}^{3+}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_{12}$ / M.Sugantha, U.V.Varadaraju, G.V.Subba Rao // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 111. – N 1. – P. 33-40.
86. Berry, F. J. Synthesis and characterisation of Cr^{3+} -containing NASICON-related phases / F.J.Berry, N.Costantini, L.E.Smart // *Solid State Ion.* – 2006. – V. 177. – N 33–34. – P. 2889-2896.
87. Saito, Y. Ionic conductivity of NASICON-type conductors $\text{Na}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}: \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) / Y.Saito, K.Ado, T.Asai, H.Kageyama, O.Nakamura // *Solid State Ion.* – 1992. – V. 58. – P. 327-331.
88. Ногай, А. Ионная проводимость и фазовые переходы в системе $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ / А.Ногай, В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович, Ю.Н.Веневцев // *Журн. неорган. химии.* – 1985. – Т. 30. – N 11. – С. 2939-2944.
89. Ногай, А. Ionic-conductivity and phase-transitions in the $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2$ system / А.Ногай, В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович, Р.Р.Шифрина, Я.Н.Веневцев // *Журн. неорг. химии.* – 1986. – Т. 31. – N 1. – С. 181-185.
90. Zemmann, A. Die kristallstruktur von Langbeinit, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ / A.Zemmann, J.Zemmann // *Acta Crystallogr.* – 1957. – V. 10. – N 6. – P. 409-413.
91. Орлова, А.И. Семейство фосфатов со структурой лангбейнита. Кристаллохимический аспект иммобилизации радиоактивных отходов / А.И.Орлова, А.К.Корытцева, Е.Е.Логинова // *Радиохимия.* – 2011. – Т. 53. – N 1. – С.48-57.
92. Pet'kov, V. I. Thermal expansion in the Zr and 1, 2-valent complex phosphates of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) structure / V.I.Pet'kov, A.I.Orlova, G.N.Kazantsev, S.G.Samoilov, M.L.Spiridonova // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2001. – V. 66. – N 2. – P. 623-632.

93. Breval, E. Thermal expansion characteristics of [NZP], $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -type materials: a review / E.Breval, D.K.Agrawal // Brit. Ceram. Trans. – 1995. – V. 94. – N 1. – P. 27-32.
94. Alamo, J. Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton / J.Alamo // Solid State Ion. – 1993. – V. 63-65. – P. 547-561.
95. Lenain, G.E. Structural model for thermal expansion in $\text{MZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) / G.E.Lenain, H.A.McKinstry, J.Alamo, D.K.Agrawal // J. Mater. Sci. – 1987. – V. 22. – N 1. – P. 17-22.
96. Петьков, В.И. Разработка и создание насыпных и мембранных катализаторов на основе фосфатов и молибдатов каркасного строения / В.И.Петьков, М.В.Суханов, М.М.Ермилова, Н.В.Орехова, Г.Ф.Терещенко // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83. – N 10. – С. 1591-1601.
97. Liu, D.-M. Thermal conduction behaviour of $(\text{Ca}, \text{X})\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ceramic (X= Li, Mg, Zr) / D.-M.Liu // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – V. 13. – N 2. – P. 129-130.
98. Лазорьяк, Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами / Б.И.Лазорьяк // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – N 4. – С. 307-325.
99. Калинин, В.Б. Катионная подвижность в ортофосфатах. В кн. Химия твердого тела. Т. 8. (Итоги науки и техники) / В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович. – М.: Изд-во ВИНТИ, 1992. – 131 с.
100. Shchelokov, I. Synthesis, surface properties and catalytic activity of phosphates $\text{Cu}_{0.5(1+y)}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ in methanol conversion / I.Shchelokov, E.Asabina, M.Sukhanov, M.Ermilova, N.Orekhova, V.Pet'kov, G.Tereshchenko // Solid State Sci. – 2008. – V. 10. – N 4. – P. 513-517.
101. Ильин, А.Б. Каталитические превращения С1-С3 спиртов с использованием катализаторов на основе двойных фосфатов циркония: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.13 и 05.17.18 / Ильин Андрей Борисович. – Нижний Новгород, 2020. – 137 с.
102. Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа: пер. с англ. / Ч.Сеттерфилд. – М.: Мир, 1984. – 520 с.

103. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В.Крылов. – М.: Академкнига. 2004. – 679 с.
104. Saad, L. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration–dehydrogenation of isobutanol / L.Saad, M.Riad // J. Serb. Chem. Soc. – 2008. – V.73. – N 6. – P. 997-1009.
105. Akhmedova, L.S. Acidic properties of $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ catalysts: effect on ethanol dehydration activity / L.S.Akhmedova, A.I.Pylinina, S.M.Abrosimova, I.O.Glukhova, E.A.Asabina, E.I.Knyazeva, V.I.Petykov, Y.A.Fionov, D.A.Osaulenko, E.A.Sokolova // Fifth International scientific conference «Advances in synthesis and complexing». Book of abstracts. Moscow, Russia, 22-26 April 2019. – RUDN. – V. 2. – P. 145.
106. Pet'kov, V.I. 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, G.F.Tereshchenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 53. – N 7. – P. 993-999.
107. Donald, I.W. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses / I.W.Donald, B.L.Metcalf, R.N.J.Taylor // J. Mater. Sci. – 1997. – V. 32. – N 22. – P. 5851-5887.
108. Orlova, A.I. Elaboration of phosphate ceramics as a safe form for halide salt waste immobilization of “dry” fuel reprocessing / A.I.Orlova, V.I.Petkov, O.V.Skiba, O.V.Egorkova, V.S.Kurazkovskaya, D.V.Kemenov // Int. conf. on future nuclear systems. GLOBAL'97. Yokohama, Japan. October 5-10, 1997. Proceedings. – V. 2. – P. 1253-1258.
109. Itoh, K. Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate / K.Itoh, S.Nakayama // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37. – P. 1701-1704.
110. Rietveld, M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / M.Rietveld // Acta Crystallogr. – 1967. – V. 22. – P. 151-152.
111. Izumi, F. Structure refinements with a new version of the Rietveld-refinement program RIETAN / F.Izumi // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1994. – V. 102. – P. 401-404.

112. Young, R.A. The Rietveld Method / R.A.Young. – International Union of Crystallography. Oxford University Press, 1993. – 298 p.
113. CrysAlisPro 1.171.39.8e (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).
114. Sheldrick, G.M. Synthesis, characterization and crystal structure of a new schiff base ligand from a bis(thiazoline) template and hydrolytic cleavage of the imine bond induced by a Co(II) cation / G.M.Sheldrick // Acta Cryst. C. – 2015. – V. 71. – P. 3.
115. Varushchenko, R. M. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane / R.M.Varushchenko, A.I.Druzhinina, E.L.Sorkin // J. Chem. Thermodyn. – 1997. – V. – 29. – P. 623-637.
116. Pet'kov, V.I. Heat capacity and standard thermodynamic functions of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ / V.I.Pet'kov, E.A.Asabina, A.V.Markin, N.N.Smirnova // J. Chem. Engineering Data. – 2010. – V. 55. – N 2. – P. 856-863.
117. Sabbah, R. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R.Sabbah, A.Xu-wu, J.S.Chickos, M.L.Planas Leitão, M.V.Roux, L.A.Torres // Thermochem. Acta. – 1999. – V. 331. – P. 93-204.
118. Hohne, G.W.H. Differential scanning calorimetry / G.W.H.Hohne, W.F.Hemminger, H.F.Flammersheim. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – 299 p.
119. Drebuschak, V.A. Calibration coefficient of heat-flow DSC. Part II. Optimal calibration procedure / V.A.Drebuschak // J. Therm. Anal. Cal. – 2005. V. – 79. – P. 213-218.
120. Della Gatta, G. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report) / G.Della Gatta, M.J.Richardson, S.M.Sarge, S.Stølen // Pure Appl. Chem. – 2006. – V. 78. – P. 1455–1476.
121. ASTM E1269-11(2018). Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry, ASTM International, West Conshohocken. PA. United States. – 2018. – 6 p.

122. DIN 51007:2019-04, Thermal analysis – Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) – General principles, Beuth Verlag, Berlin, Germany. – 2019. – 30 p.
123. Mill, B.V. Laser and nonlinear optic materials based on LaBGeO_5 and new KTiOPO_4 type compounds / B.V.Mill, E.L.Belokoneva, A.V.Butashin, A.A.Kaminskii, S.Yu.Stefanovich // Proc. Eur. Conference on Lasers and Electro-Optics (OLEO-Europe 94). Amsterdam, The Netherlands, 1994. – P. 249.
124. Майоров, П.А. Синтез, строение и свойства сложных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 1.4.1 / Майоров Павел Андреевич. – Нижний Новгород, 2022. – 148 с.
125. Гобечия, Е.Р. Кристаллическая структура двойного ортофосфата магния-циркония при температурах 298 и 1023 К / Е.Р.Гобечия, М.В.Суханов, В.И.Петьков, Ю.К.Кабалов // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – N 1. – С. 55-60.
126. Петьков, В.И. Синтез и структура двух представителей фосфатов, образованных катионами металлов в степени окисления III, аналогов $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ / В.И.Петьков, Н.В.Сомов, Д.А.Лавренов, М.В.Суханов, Д.Г.Фукина // Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – N 5. – С. 745–750.
127. 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.
128. Krivovichev, S.V. The crystal structure of $\beta\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, a mineral phase from coal dumps of the Chelyabinsk coal basin, Russia / S.V.Krivovichev, E.P.Shcherbakova, T.P.Nishanbaev // The Canadian Mineral. – 2010. – V. 48. – P. 1469-1475.
129. Орлова, А.И. Безводные ортофосфаты $\text{Me}_m(\text{PO}_4)_n$ лантаноидов и актиноидов(III) и (IV). Получение, кристаллизация, строение, свойства / А.И.Орлова, Д.Б.Китаев // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – N 1. – С. 15-30.
130. Bjorklund, C.W. The preparation of PuP_2O_7 and PuPO_4 / C.W.Bjorklund // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 79. – P. 6347-6350.

131. Finney, J.J. The crystal structure of cheralite / J.J.Finney, N.N.Rao // *Am. Mineral.* – 1967. – V. 52. – N 1-2. – P. 13-19.
132. Beall, G. W. The structure of cerium ortho-phosphate, a synthetic analog of monazite / G.W.Beall, L.A.Boatner, D.F.Mullica, W.O.Milligan // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1981. – V. 43. – N 1. – P. 101-105.
133. Milligan, W. O. Structural investigations of YPO_4 , ScPO_4 , and LuPO_4 / W.O.Milligan, D.F.Mullica, G.W.Beall, L.A.Boatner // *Inorg. Chim. Acta.* – 1982. – V. 60. – P. 39-43.
134. Milligan, W. O. Structures of erpo_4 , tmpo_4 , and ybpo_4 / W.O.Milligan, D.F.Mullica, G.W.Beall, L.A.Boatner // *Acta Crystallogr., Sect. C: Crystal Structure Communications.* – 1983. – V. 39. – N 1. – P. 23-24.
135. Milligan, W. O. The structures of three lanthanide orthophosphates / W.O.Milligan, D.F.Mullica, G.W.Beall, L.A.Boatner // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – V. 70. – P. 133.
136. Mullica, D. F. Ninefold coordination LaPO_4 : Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron / D.F.Mullica, W.O.Milligan, D.A.Grossie, G.W.Beall, L.A.Boatner // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – V. 95. – N 4. – P. 231-236.
137. Mullica, D.F. Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate / D.F.Mullica, D.A.Grossie, L.A.Boatner // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 58. – N 1. – P. 71-77.
138. Mullica, D. F. Coordination geometry and structural determinations of SmPO_4 , EuPO_4 and GdPO_4 / D.F.Mullica, D.A.Grossie, L.A.Boatner // *Inorg. Chim. Acta.* – 1985. – V. 109. – N 2. – P. 105-110.
139. Mullica, D. F. A new nine-coordination system: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron / D.F.Mullica, C.K.Lok, D.A.Grossie // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 63. – N 3. – P. 452-454.
140. Ni, Y. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures / Y.Ni, J.M.Hughes, A.N.Mariano // *Am. Mineral.* – 1995. – V. 80. – N 1-2. – P. 21-26.



Рис. 1. Схема синтеза фосфатов золь-гель методом.



Рис. 2. Схема синтеза фосфатов методом Печини.

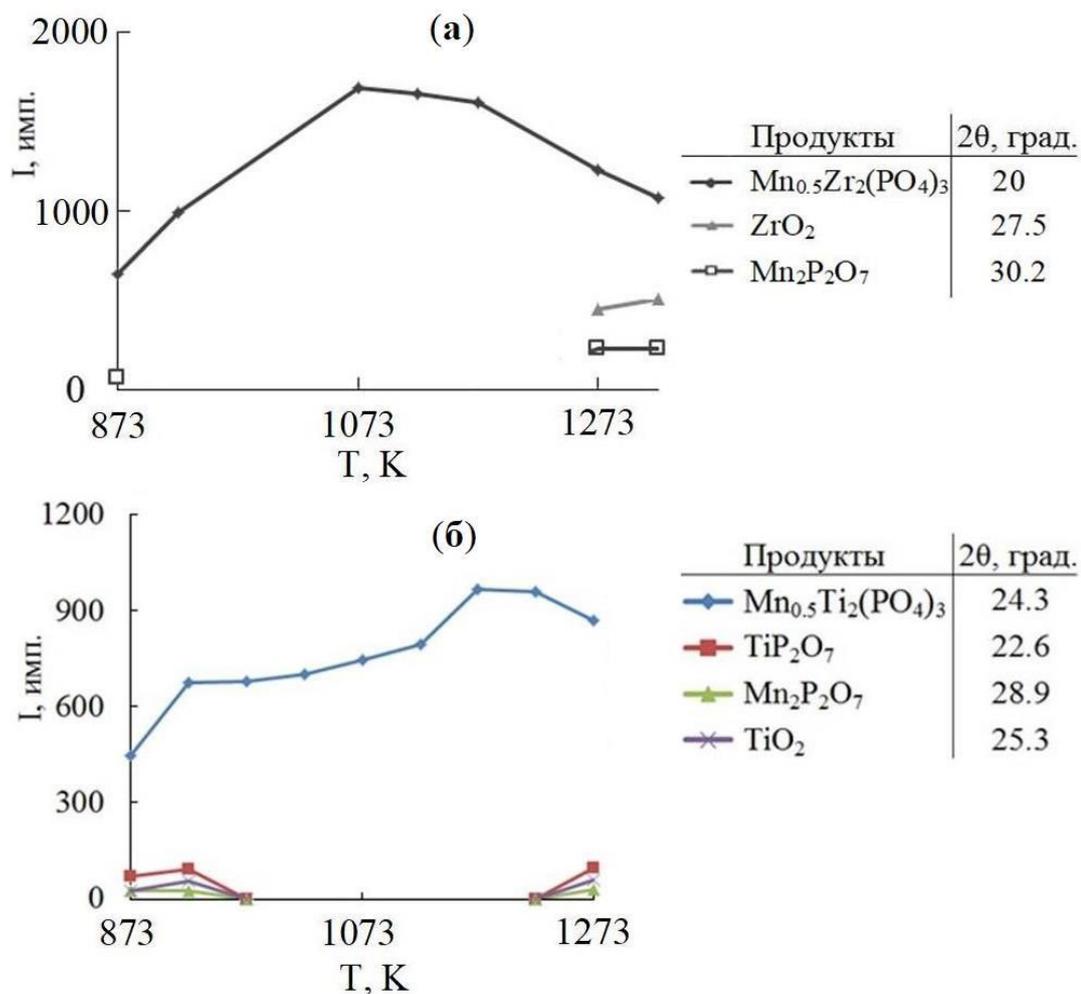


Рис. 3. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз, образующихся при синтезе фосфатов $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б), от температуры.

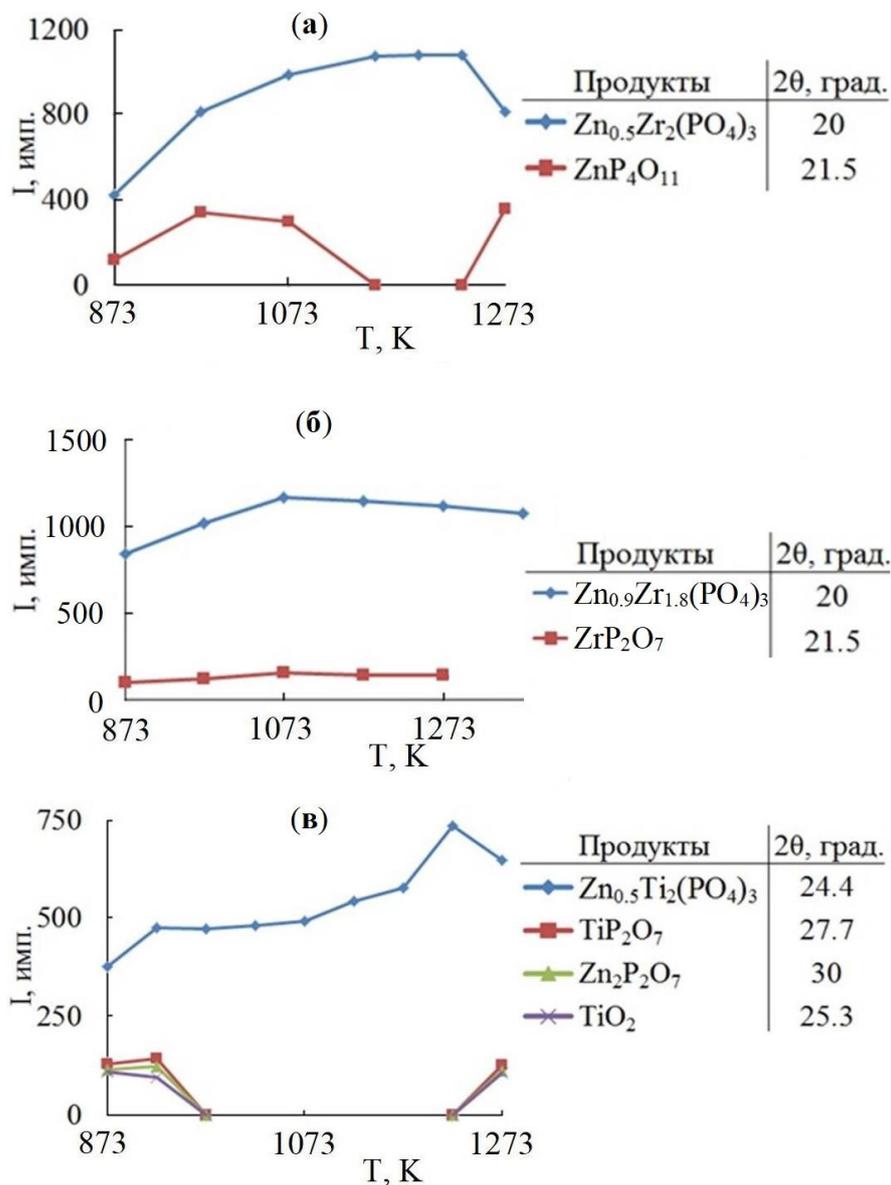


Рис. 4. Влияние температуры на формирование фосфата: а – $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, б – $Zn_{0.9}Zr_{1.8}(PO_4)_3$, в – $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

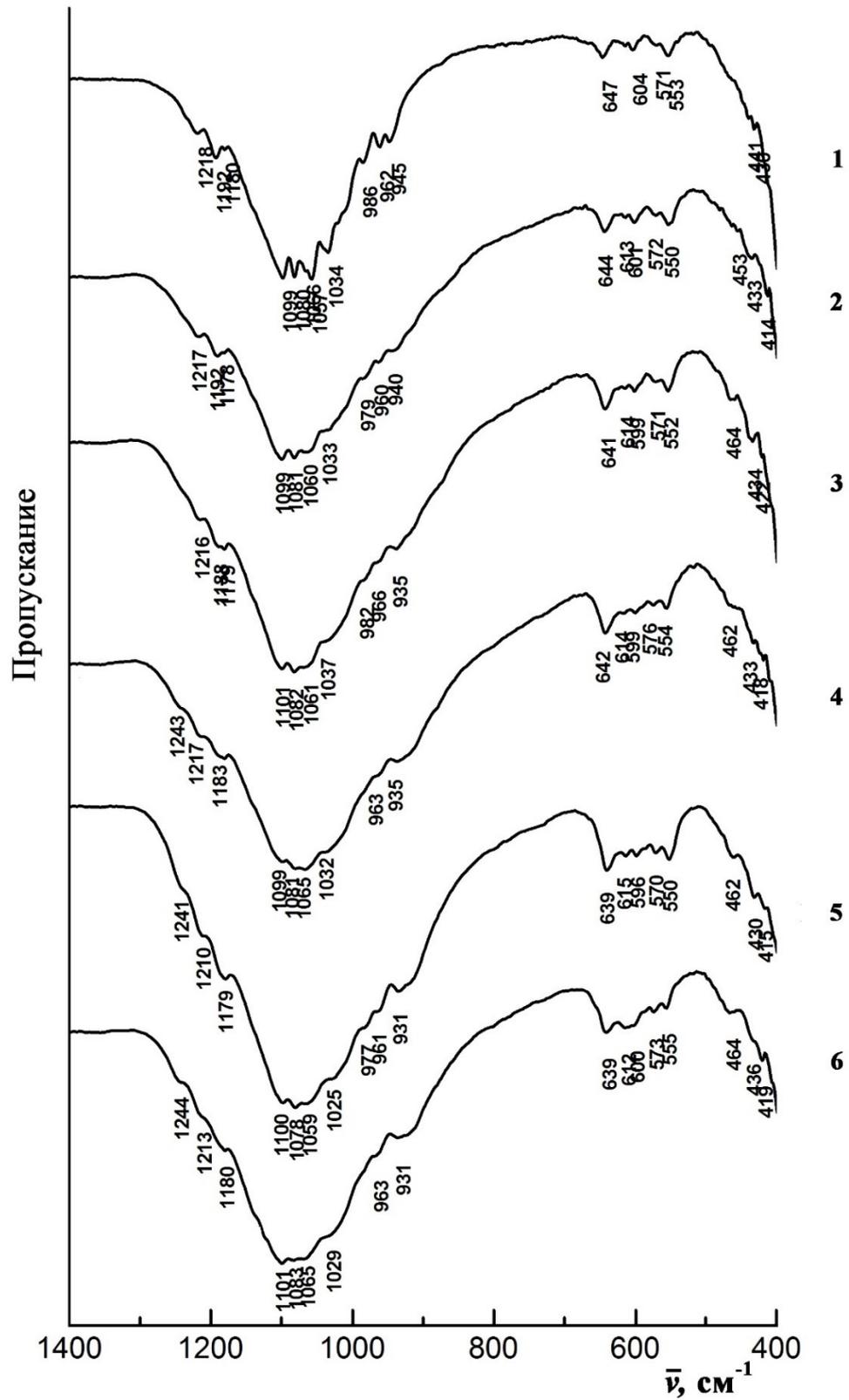


Рис. 5. ИК-спектры фосфатов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

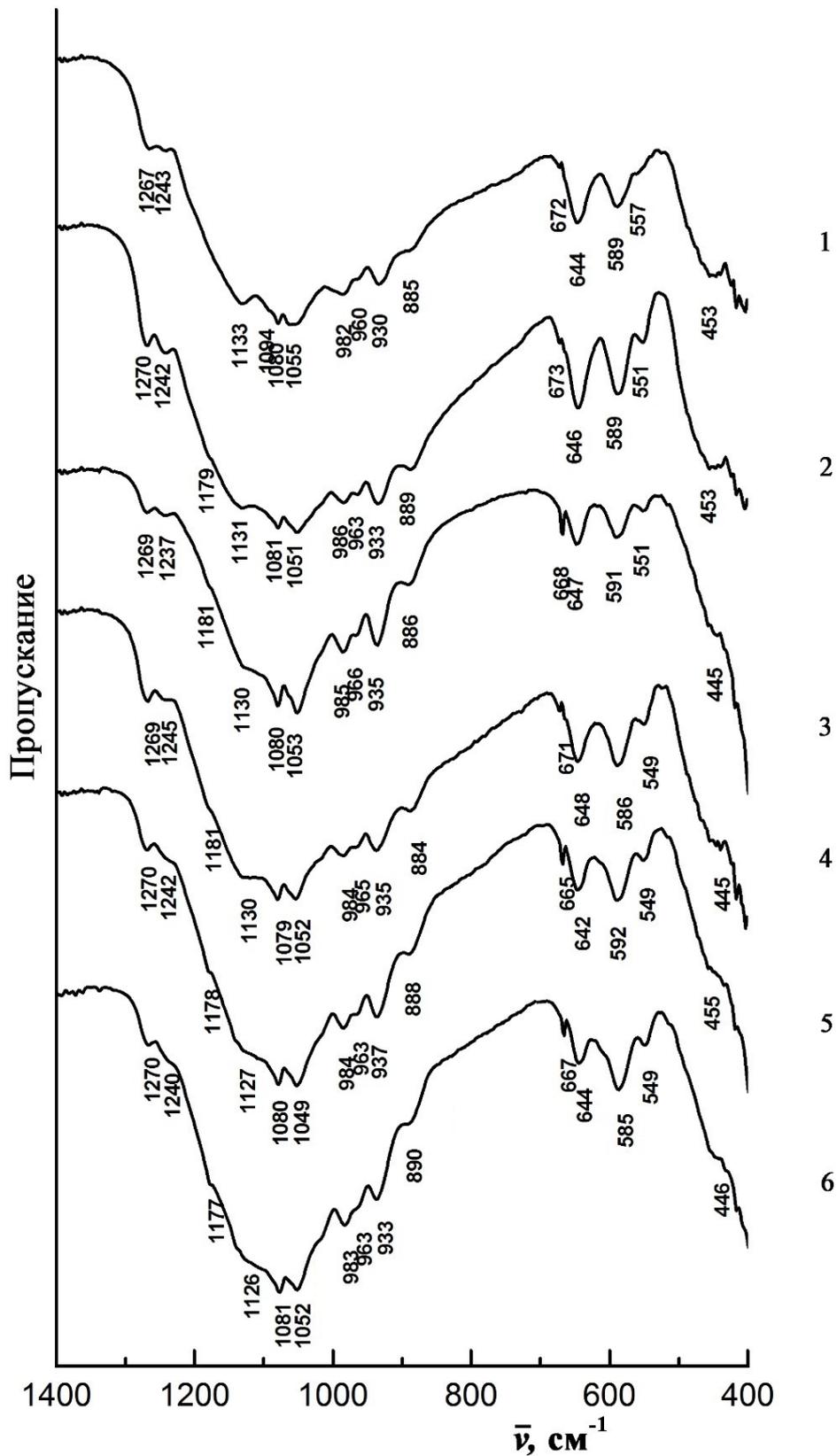


Рис. 6. ИК-спектры фосфатов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5+x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4(5), 0.5 (6).

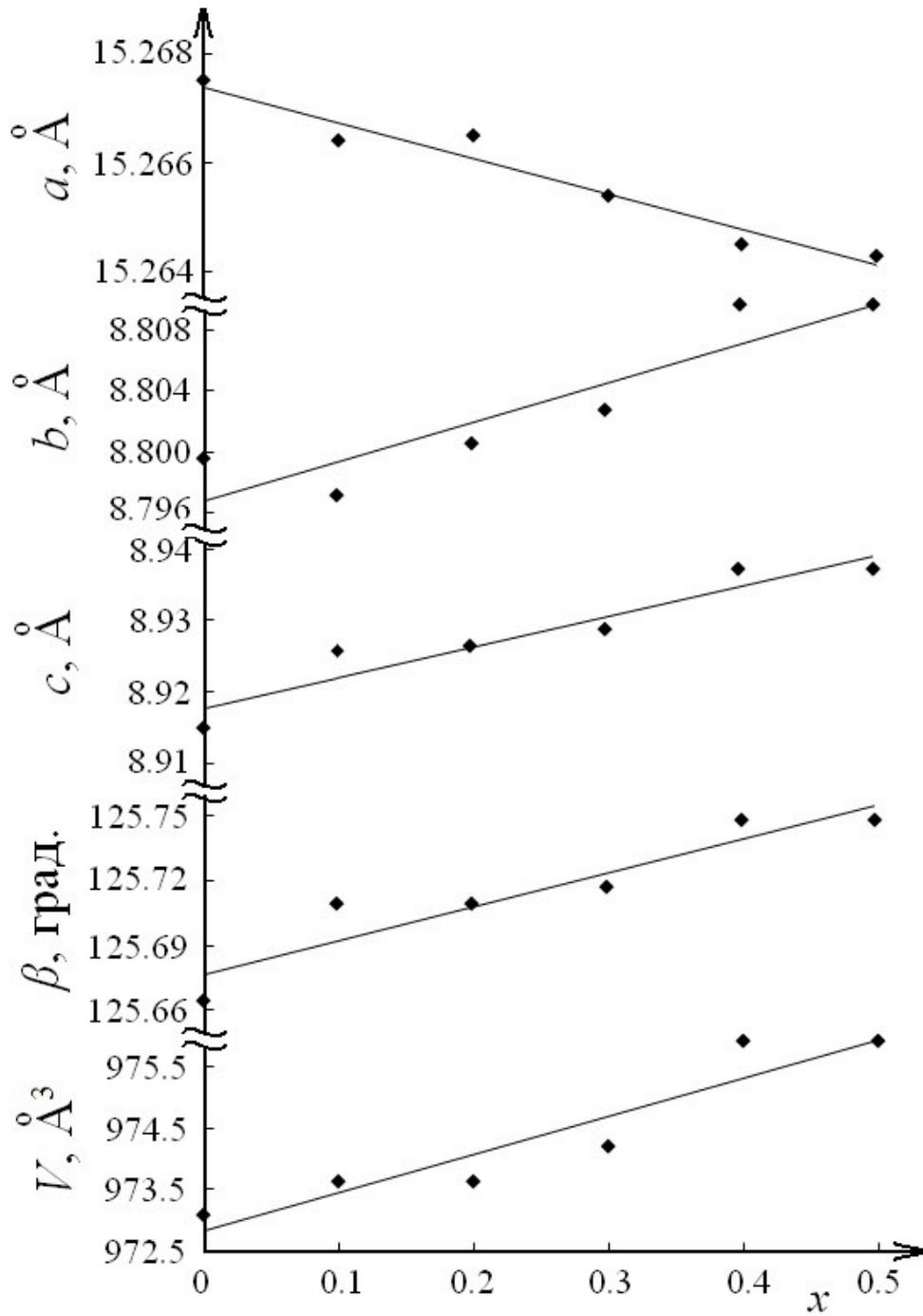


Рис. 7. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов



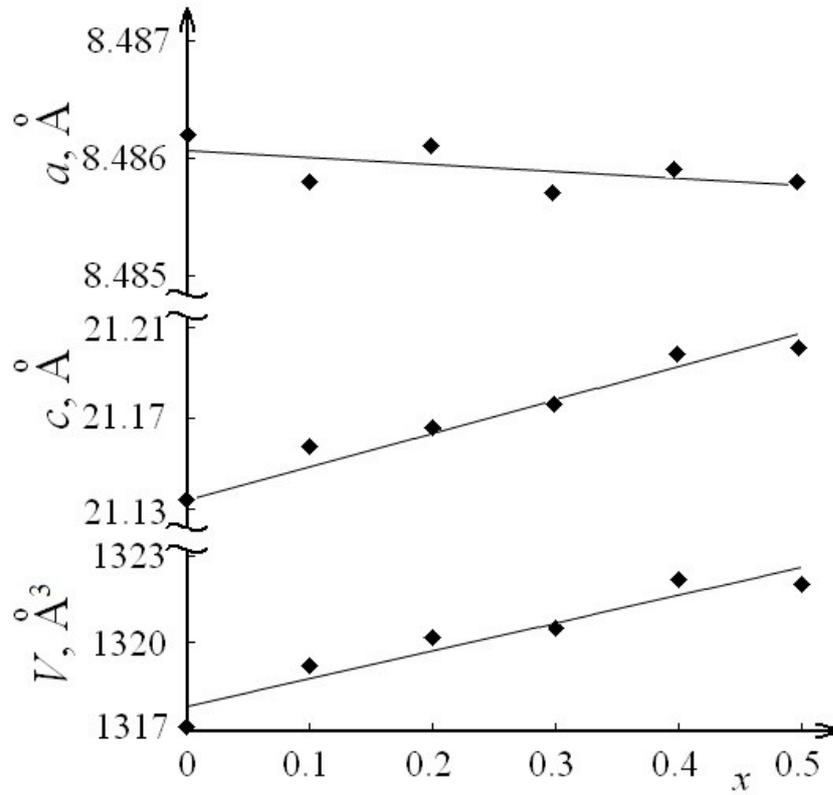


Рис. 8. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ от состава.

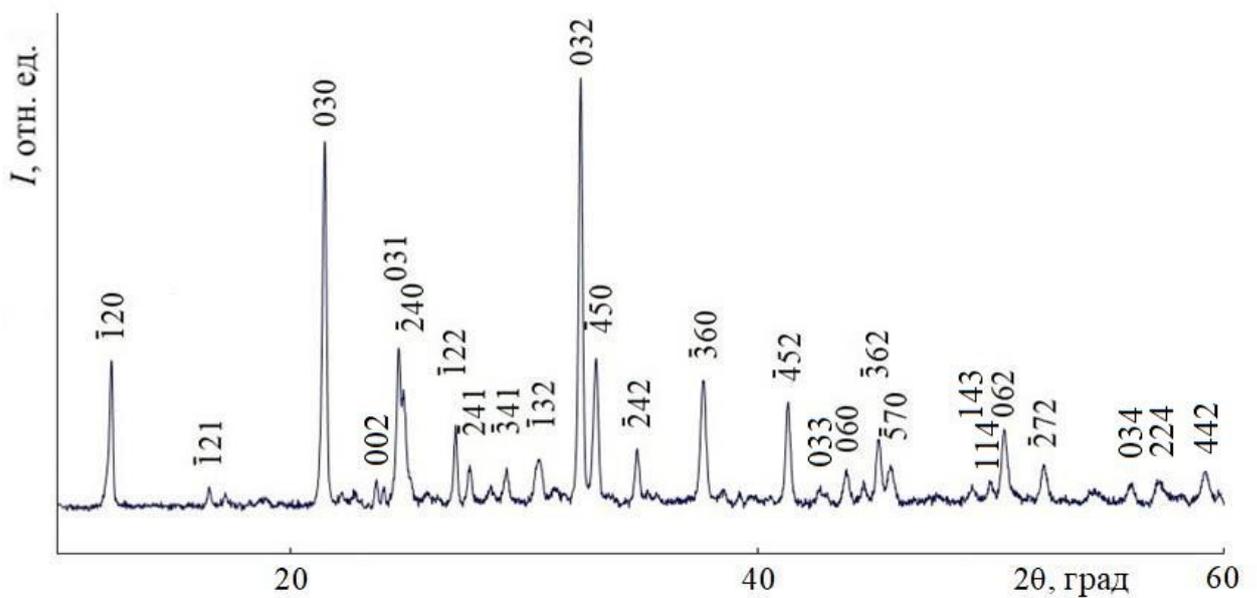


Рис. 9. Дифрактограмма фосфата $BiFe_2(PO_4)_3$

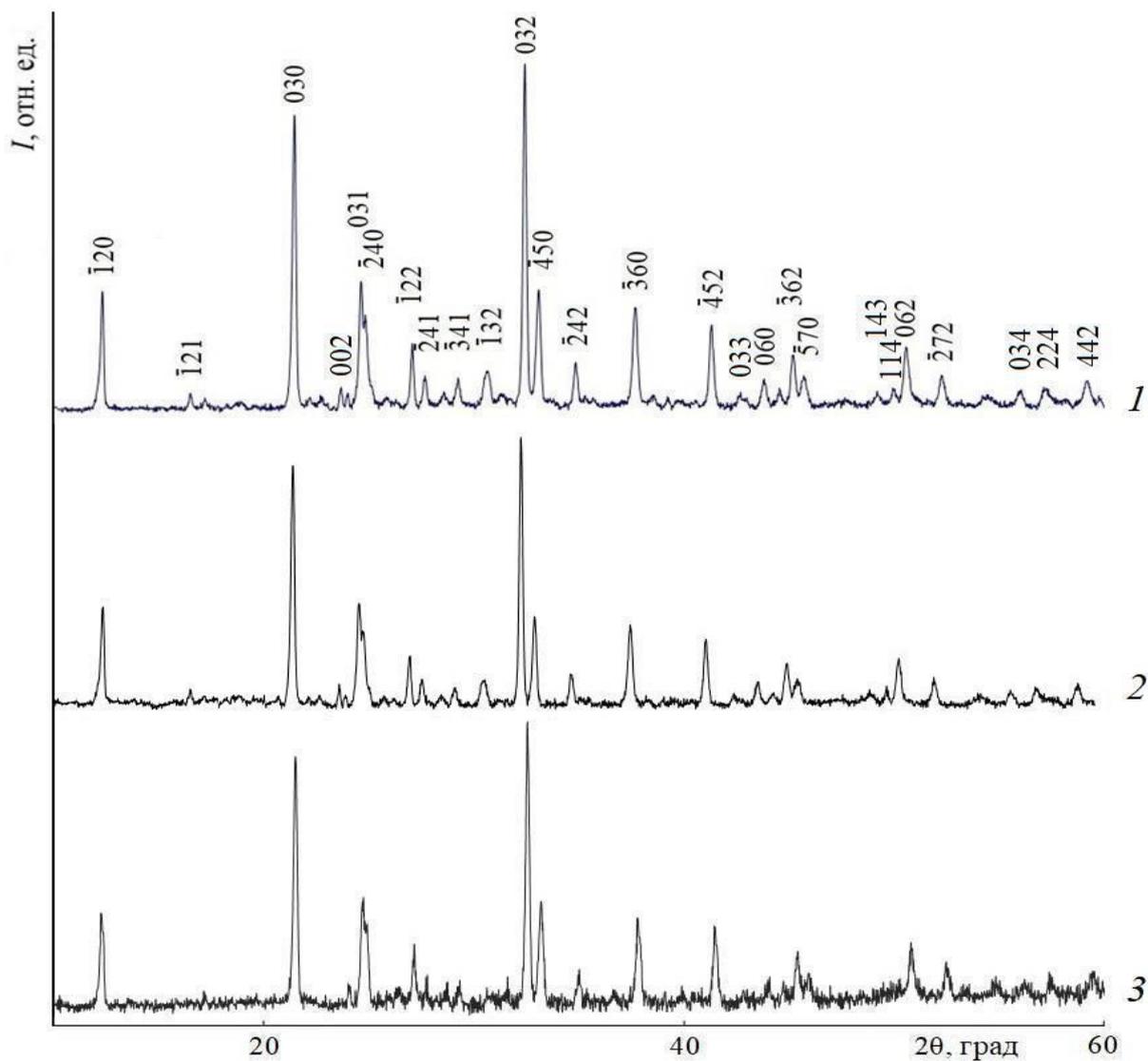


Рис. 10. Рентгенограммы фосфата $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ полученного: 1 – упариванием водного раствора солей с последующей термообработкой, 2 – горячим прессованием, 3 – искровым плазменным спеканием.

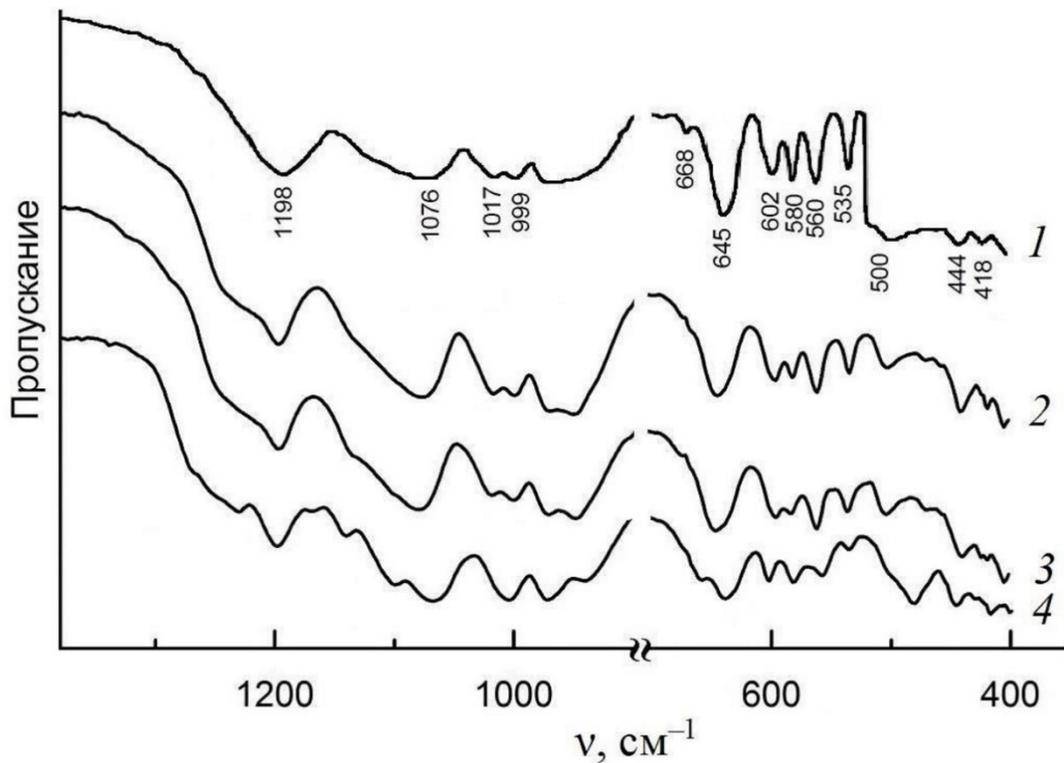


Рис. 11. ИК-спектры фосфатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4).

Таблица 1. Известные фосфаты с каркасами $\{[E_2(PO_4)_3]^{P^-}\}_{3\infty}$, содержащие d-переходные элементы IVB группы.

Состав	Катионы в каркасе	Катионы в полостях	Структурный тип	Пространственная группа
$M_{0.5}E_2(PO_4)_3$	Ti	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Co, Ni, Cd, Pb	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}, R3$
	Zr	Mg, Cu, Ni, Co, Zn	SW	$P2_1/n$
		Mn	SW, NZP	$P2_1/n, R\bar{3}$
		Ca, Sr, Ba, Cd, Pb	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}, R3, R32$
	Hf	Cu	SW	$P2_1/n$
		Ca, Sr, Ba	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}, R32$
$MRE(PO_4)_3$	CrTi	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb	NZP	$R\bar{3}c$
	CrZr, FeZr, GaZr, InZr, YZr, GdZr	Ca, Sr, Ba	NZP	$R\bar{3}c$
$R_{0.33}E_2(PO_4)_3$	Zr	Sc, Fe, Ce–Gd, Bi	SW, NZP	$P2_1/n, R\bar{3}c, R\bar{3}$
$E_{0.25}E_2(PO_4)_3$	Zr, Hf	Zr, Hf	NZP	$R\bar{3}c$

Таблица 2. Структурные типы фосфатов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$

Внекаркасный катион (M^{2+})	Ni	Mg	Cu	Co	Zn	Mn	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
$r(M^{2+}), \text{Å}$	0.55	0.57	0.58	0.58	0.60	0.66 0.83	0.95	1.00	1.18	1.19	1.35
Структурный тип	SW						NZP				

Таблица 3. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры фосфатов $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $MnZr_{1.75}(PO_4)_3$

Характеристика	$Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	$MnZr_{1.75}(PO_4)_3$
Пространственная группа, Z	$P2_1/n, 4$	$P2_1/n, 4$
$a, \text{Å}$	8.861(3)	8.837(4)
$b, \text{Å}$	8.869(2)	8.880(2)
$c, \text{Å}$	12.561(3)	12.595(3)
β , град.	89.51(2)	90.44(3)
$V, \text{Å}^3$	987.1(5)	988.4(5)
$\rho_{\text{рент.}}$, Г/см^3	3.330(1)	3.357(1)
Интервал углов 2θ , град	10.00 – 110.00	10.00 – 90.00
Шаг сканирования	0.02	0.02
Число рефлексов отражения	1232	803
Число уточняемых параметров:		
структурные	59	60
другие	19	19
Факторы достоверности, %:		
R_{wp}	9.14	6.66
R_p	6.68	4.36

Таблица 4. Соотношение атомов различных элементов в фосфате $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Название спектра	Mn	Zr	P	O	Mg	Ni	Сумма
Спектр 75	2.61	10.59	17.07	69.65	0.05	0.04	100
Спектр 76	2.77	10.68	16.9	69.54	0.02	0.09	100
Спектр 77	3.41	11.4	17.83	67.07	0.17	0.12	100
Спектр 78	3.24	11.32	17.79	67.41	0.12	0.12	100
Спектр 79	2.18	9.52	15.57	72.51	0.12	0.1	100
Спектр 80	3.22	11.26	18.03	67.34	0.1	0.06	100
Спектр 81	2.03	9.19	14.81	73.78	0.04	0.15	100
Спектр 82	2.83	10.71	16.98	69.37	0.02	0.1	100
Спектр 83	2.51	10.56	16.47	70.12	0.17	0.16	100
Спектр 84	2.61	10.44	16.54	70.08	0.18	0.14	100
Спектр 85	2.68	10.34	15.95	70.86	0.1	0.08	100
Спектр 86	3.26	11.09	17.79	67.59	0.17	0.09	100
Спектр 87	3.3	11.81	18.71	65.93	0.19	0.06	100
Спектр 88	2.88	11.22	17.93	67.74	0.15	0.08	100
Среднее значение	2.82	10.72	17.03	69.21	0.11	0.10	100

Таблица 5. Соотношение атомов различных элементов в фосфате $Mn_{1.00}Zr_{1.75}(PO_4)_3$.

Название спектра	Mn	Zr	P	O	Mg	Сумма
Спектр 105	6.01	10.72	18.57	64.6	0.1	100
Спектр 106	5.57	10.95	18.27	65.14	0.07	100
Спектр 110	5.37	10.47	18.64	65.51	0.01	100
Спектр 111	6.28	9.97	17.42	66.3	0.03	100
Спектр 112	5.81	9.89	17.76	66.45	0.09	100
Спектр 113	6.3	9.88	17.95	65.77	0.1	100
Спектр 114	6.04	10.41	18.24	65.22	0.09	100
Спектр 115	6.11	10.05	17.95	65.82	0.07	100
Спектр 116	6.03	10.32	18.01	65.47	0.17	100
Спектр 117	5.84	9.01	17.68	67.35	0.12	100
Спектр 118	5.63	10.45	17.38	66.43	0.11	100
Спектр 119	5.53	10.99	17.85	65.58	0.05	100
Спектр 120	5.84	10.92	17.11	66.12	0.01	100
Спектр 121	5.51	10.45	18.04	65.97	0.03	100
Спектр 122	5.72	10.07	18.03	66.13	0.05	100
Спектр 123	5.48	9.29	17.01	68.18	0.04	100
Среднее значение	5.82	10.24	17.87	66.00	0.07	100

Таблица 6. Данные электронно-зондового микроанализа.

Вещество	Ожидаемый состав	Фактический состав
$BiFe_2(PO_4)_3$	$Bi_{1.00}Fe_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Bi_{1.01(2)}Fe_{2.00(1)}P_{3.00(2)}O_{12}$
$BiCr_2(PO_4)_3$	$Bi_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Bi_{1.02(2)}Cr_{2.01(2)}P_{2.98(2)}O_{12}$
$Sb_{0.25}Bi_{0.75}Cr_2(PO_4)_3$	$Sb_{0.25}Bi_{0.75}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Sb_{0.24(2)}Bi_{0.76(2)}Cr_{1.99(1)}P_{3.02(2)}O_{12}$
$Sb_{0.5}Bi_{0.5}Cr_2(PO_4)_3$	$Sb_{0.50}Bi_{0.50}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Sb_{0.51(1)}Bi_{0.49(2)}Cr_{2.00(2)}P_{3.00(2)}O_{12}$
$Sb_{0.75}Bi_{0.25}Cr_2(PO_4)_3$	$Sb_{0.75}Bi_{0.25}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Sb_{0.74(2)}Bi_{0.26(3)}Cr_{2.01(2)}P_{3.01(2)}O_{12}$
$SbCr_2(PO_4)_3$	$Sb_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Sb_{1.00(3)}Cr_{1.99(2)}P_{3.01(1)}O_{12}$
$BiCr_2(PO_4)_3$	$Bi_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Bi_{1.02(3)}Cr_{2.00(1)}P_{3.01(2)}O_{12}$
$BiAl_{0.25}Cr_{1.75}(PO_4)_3$	$Bi_{1.00}Al_{0.25}Cr_{1.75}P_{3.00}O_{12}$	$Bi_{1.03(2)}Al_{0.24(2)}Cr_{1.74(1)}P_{3.00(3)}O_{12}$
$BiAl_{0.5}Cr_{1.5}(PO_4)_3$	$Bi_{1.00}Al_{0.50}Cr_{1.50}P_{3.00}O_{12}$	$Bi_{1.02(2)}Al_{0.48(2)}Cr_{1.48(3)}P_{3.01(2)}O_{12}$
$LaCr_2(PO_4)_3$	$La_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$La_{1.02(3)}Cr_{2.02(1)}P_{3.00(2)}O_{12}$
$CeCr_2(PO_4)_3$	$Ce_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Ce_{1.02(3)}Cr_{2.02(2)}P_{3.00(1)}O_{12}$
$PrCr_2(PO_4)_3$	$Pr_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Pr_{1.02(3)}Cr_{2.02(2)}P_{3.00(2)}O_{12}$
$NdCr_2(PO_4)_3$	$Nd_{1.00}Cr_{2.00}P_{3.00}O_{12}$	$Nd_{1.02(3)}Cr_{2.02(3)}P_{3.00(1)}O_{12}$

Таблица 7. Основные длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ *

Связь	d	Угол	ω
P2 – O4	1.541(5)	O4 – P2 – O5	109.3(3)
P2 – O5	1.559(5)	O5 – P2 – O6 ^(I)	105.85(18)
P2 – O6 ^(I)	1.525(4)	O4 – P2 – O6 ^(I)	111.52(17)
P2 – O6 ^(II)	1.525(4)	O6 ^(I) – P2 – O6 ^(II)	112.5(3)
Fe1 – O7	1.897(4)	O4 – Fe1 – O8	74.92(15)
Fe1 – O1	1.936(4)	O4 – Fe1 – O2 ^(III)	76.97(14)
Fe1 – O6	1.957(4)	O1 – Fe1 – O4	88.81(16)
Fe1 – O2 ^(III)	2.109(3)	O1 – Fe1 – O7	96.01(16)
Fe1 – O8	2.095(3)	O4 – Fe1 – O7	94.70(17)
Fe1 – O4	2.140(3)	O4 – Fe1 – O6	164.30(15)
Bi2A – O3 ^(I)	2.187(4)	O3 – Bi2A – O3 ^(V)	60.11(15)
Bi2A – O3 ^(III)	2.187(4)	O3 – Bi2A – O3 ^(VI)	60.11(15)
Bi2A – O3 ^(IV)	2.187(4)	O3 ^(III) – Bi2A – O3 ^(IV)	73.87(15)
Bi2A – O3	2.624(3)	O3 – Bi2A – O3 ^(I)	112.76(15)
Bi2A – O3 ^(V)	2.624(3)	O3 – Bi2A – O3 ^(III)	112.76(15)
Bi2A – O3 ^(VI)	2.624(3)	O3 – Bi2A – O3 ^(IV)	171.39(2)

*Симметрично-эквивалентные позиции: I) $y, -x + y + 1, -z + 1$; II) $y, -x + y + 1, z + 1/2$; III) $x - y + 1, x, -z + 1$; IV) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; V) $-y + 2, x - y + 1, z$; VI) $-x + y + 1, -x + 2, z$; VII) $-y + 1, x - y, z$; VIII) $-x + y + 1, -x + 1, z$; IX) $x, y, z - 1$; X) $-y + 1, x - y, z - 1$; XI) $x, y, -z + 1/2$; XII) $x, y, -z + 3/2$.

Таблица 8. Экспериментальные молярные теплоемкости кристаллического $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 605,58 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p^0 = 0,1 \text{ МПа}$)^a.

$\frac{T}{\text{К}}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{T}{\text{К}}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{T}{\text{К}}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$
Серия 1. Адиабатический калориметр.					
5.24	3.11	35.31	38.59	66.90	81.39
6.51	5.13	37.27	41.00	69.39	85.47
7.88	7.25	40.03	44.31	71.88	89.18
9.28	9.64	42.41	47.61	74.39	93.16
11.87	14.10	44.81	50.44	76.90	96.99
16.22	23.03	47.22	53.41	79.42	101.0
17.69	26.75	49.65	56.60	81.95	104.7
19.18	31.11	52.10	59.70	84.48	108.5
21.19	40.23	54.55	62.93	87.02	112.2
22.89	40.48	57.00	66.67	89.80	116.0
25.51	32.60	59.46	69.98	92.12	119.4
28.17	32.82	61.94	73.79	94.67	123.0
30.60	34.21	64.41	77.59	97.35	127.0
32.96	36.17				
Серия 2. Адиабатический калориметр.					
85.09	109.1	170.82	211.2	255.91	286.2
87.43	112.4	173.46	213.2	258.76	288.8
90.51	116.8	176.07	216.8	261.51	290.3
93.56	121.2	178.68	218.7	264.25	292.4
96.10	124.8	181.29	222.0	267.00	293.7
98.63	128.4	183.89	224.5	269.75	295.7
101.17	132.1	186.51	226.8	272.49	297.2
103.60	135.3	189.12	229.2	275.23	299.4
106.28	138.7	191.74	232.6	277.97	301.5
108.84	141.8	194.36	234.6	280.69	303.1
111.41	145.1	196.98	236.2	283.40	304.6
113.97	148.1	199.61	239.3	286.11	305.8
116.54	151.1	202.23	240.8	288.80	307.6
119.11	154.1	204.85	243.2	291.47	309.0
121.68	156.8	207.48	246.2	294.13	311.0
124.26	159.5	210.12	248.4	296.77	312.4
126.83	162.8	212.77	250.7	299.39	313.7
129.40	165.4	215.47	253.9	302.40	316.8
132.01	168.6	218.13	255.7	305.76	318.2
134.59	171.0	220.79	258.8	309.09	320.0
137.17	174.3	223.46	261.1	312.37	322.1
139.75	176.9	226.13	263.3	315.62	324.0

Таблица 8. Продолжение.

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$
142.33	179.6	228.81	265.4	318.82	325.9
144.91	182.6	230.80	268.0	321.99	327.7
147.49	186.3	234.18	270.6	325.12	329.6
150.07	189.2	236.88	272.4	328.22	331.4
152.66	191.9	239.59	274.7	331.28	333.2
155.25	194.5	242.29	277.1	334.31	334.7
157.85	197.7	245.01	279.1	337.30	336.4
160.43	199.6	247.73	280.4	340.26	337.9
163.02	202.7	250.45	282.5	343.18	339.2
165.62	204.6	253.18	284.5	346.07	340.6
168.22	208.5				

Серия 3. ДСК.

310.2	320	430.0	358	548.0	367
312.2	322	432.0	358	550.0	367
316.0	324	434.0	358	552.0	368
318.0	325	436.0	359	554.0	368
320.0	326	438.0	359	556.0	368
322.0	328	440.0	359	558.0	369
324.0	329	442.0	359	560.0	369
326.0	330	444.0	359	562.0	369
328.0	331	446.0	359	564.0	369
330.0	333	448.0	359	566.0	369
332.0	334	450.0	359	568.0	369
334.0	334	452.0	360	570.0	369
335.9	335	454.0	360	572.0	369
338.0	337	456.0	360	574.0	369
340.0	338	458.0	360	576.0	369
342.0	339	460.0	360	578.0	369
344.0	340	462.0	361	580.0	369
346.0	340	464.0	361	582.0	369
348.0	341	466.0	361	584.0	369
350.0	342	468.0	361	586.0	369
352.0	343	470.0	362	588.0	369
354.0	344	472.0	362	590.0	369
356.0	345	474.0	363	592.0	369
358.2	345	476.0	363	594.0	370
360.0	346	478.0	363	596.0	370
362.0	346	480.0	363	598.0	370
364.0	347	482.0	363	600.0	370

Таблица 8. Окончание.

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}$
366.0	348	484.0	363	602.0	370
368.0	349	486.0	364	604.0	371
370.0	349	488.0	364	606.0	371
372.0	350	490.0	364	608.0	371
374.0	350	492.0	364	610.0	372
376.0	351	494.0	364	612.0	372
378.0	351	496.0	364	614.0	372
380.0	351	498.0	365	616.0	373
382.0	351	500.0	365	618.0	373
384.0	352	502.0	365	620.0	373
386.0	352	504.0	365	622.0	372
388.0	352	506.0	365	624.0	372
389.8	353	508.0	365	626.0	372
392.0	353	510.0	365	628.0	372
394.0	354	512.0	365	630.0	372
396.0	354	514.0	366	632.0	372
398.0	355	516.0	365	634.0	372
400.0	355	518.0	366	636.0	372
402.0	355	520.0	366	638.0	372
404.0	356	522.0	366	640.0	372
406.0	356	524.0	366	642.0	372
408.0	356	526.0	366	644.0	372
410.0	356	528.0	366	646.0	373
412.0	357	530.0	366	648.0	373
414.0	357	532.0	366	650.0	373
416.0	357	534.0	366	652.0	373
418.0	357	536.0	366	654.0	373
420.0	358	538.0	366	656.0	373
422.0	358	540.0	367	658.0	374
424.0	358	542.0	367	660.0	374
426.0	358	544.0	367		
428.0	358	546.0	367		

^aСтандартные неопределенности u для T и p составляют $u(T) = 0.01$ К между $T = 5$ К и $T = 350$ К, $u(T) = 0.5$ К в диапазоне $T = (350-660)$ К, $u(p) = 10$ кПа.

Объединенные расширенные относительные неопределенности $U_{c,r}(c_p^\circ(T)) = 0.02$, 0.005 и 0.002 применяются к различным диапазонам температур в сериях 1 и 2, а последняя $U_{c,r}(c_p^\circ(T)) = 0.02$ применяется ко всей Серии 3. Данные неопределенности соответствуют доверительному уровню 0.95 ($k \approx 2$).

Таблица 9. Сглаженные молярные теплоемкости и термодинамические функции кристаллического $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 605,58 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $p^0 = 0,1 \text{ Мпа}$)^a.

T K	$C_{p,m}^0$ Дж · K ⁻¹ · моль ⁻¹	$[H _0(T) - H^0(0)]$ кДж · моль ⁻¹	$S^0(T)$ Дж · K ⁻¹ · моль ⁻¹	$-[G _0(T) - H^0(0)]$ кДж · моль ⁻¹
5	3.13	0.00554	1.71	0.00303
5.5	3.55	0.00725	2.04	0.00396
10	10.8	0.0392	6.07	0.0215
15	20.31	0.1162	12.18	0.0666
20	34.28	0.2494	19.76	0.1457
25	31.93	0.4400	28.29	0.2674
30	33.98	0.6016	34.17	0.4235
35	38.33	0.7806	39.68	0.6081
40	44.24	0.9865	45.17	0.8201
45	50.73	1.224	50.74	1.060
50	56.99	1.493	56.41	1.328
60	70.90	2.131	68.00	1.949
70	86.29	2.916	80.08	2.689
80	101.7	3.856	92.61	3.552
90	116.4	4.947	105.4	4.543
100	130.3	6.181	118.4	5.662
110	143.2	7.549	131.5	6.911
120	155.1	9.042	144.4	8.291
130	166.2	10.65	157.3	9.800
140	177.1	12.37	170.0	11.44
150	189.3	14.20	182.6	13.20
160	199.5	16.14	195.2	15.09
170	210.2	18.19	207.6	17.10
180	220.4	20.34	219.9	19.24
190	230.0	22.59	232.1	21.50
200	239.4	24.94	244.1	23.88
210	248.6	27.38	256.0	26.38
220	257.8	29.91	267.8	29.00
230	266.6	32.54	279.4	31.74
240	274.9	35.24	291.0	34.59
250	282.5	38.03	302.3	37.56
260	289.5	40.89	313.6	40.64
270	296.0	43.82	324.6	43.83
273.15	298.0	44.76	328.1	44.86
280	302.2	46.81	335.5	47.13
290	308.3	49.86	346.2	50.54
298.15	313.3	52.40	354.8	53.39

Таблица 9. Продолжение.

T	$C_{p,m}^0$	$[H^0(T) - H^0(0)]$	$S^0(T)$	$-[G^0(T) - H^0(0)]$
K	$Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$кДж \cdot моль^{-1}$	$Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$кДж \cdot моль^{-1}$
300	314.5	52.98	356.8	54.05
310	320.7	56.15	367.2	57.67
320	326.8	59.39	377.5	61.40
330	332.4	62.69	387.6	65.22
340	337.7	66.04	397.6	69.15
350	344.2	69.45	407.5	73.17
360	345.8	72.85	414.0	76.19
370	348.7	76.33	423.5	80.38
380	351	79.8	433	84.7
390	353	83.3	442	89.0
400	355	86.9	451	93.5
410	356	90.4	460	98.1
420	357	94.0	468	102.7
430	358	97.6	477	107.4
440	359	101.2	485	112.2
450	360	104.8	493	117.1
460	361	108.4	501	122.1
470	362	112.0	509	127.1
480	363	115.6	516	132.3
490	363	119.3	524	137.5
500	364	122.9	531	142.7
510	365	126.5	538	148.1
520	366	130.2	546	153.5
530	366	133.8	553	159.0
540	367	137.5	559	164.6
550	368	141.2	566	170.2
560	368	144.9	573	175.9
570	369	148.6	579	181.6
580	370	152.2	586	187.5
590	370	155.9	592	193.4
600	371	159.6	598	199.3
610	371	163.4	604	205.3
620	372	167.1	610	211.4
630	372	170.8	616	217.5
640	373	174.5	622	223.7
650	373	178.2	628	230.0
660	374	182.0	634	236.3

Таблица 9. Окончание.

^aСтандартные неопределенности u для T и p составляют $u(T) = 0.01$ К между $T = 5$ К и $T = 350$ К, $u(T) = 0.5$ К в диапазоне $T = (350-660)$ К, $u(p) = 10$ кПа. Объединенные расширенные относительные неопределенности $U_{c,r}(c_p^\circ(T)) = 0.02, 0.005, 0.002$ и 0.02 ; $U_{c,r}(j) = 0.022, 0.007, 0.005$ и 0.022 ; $U_{c,r}(S^0(T)) = 0.023, 0.008, 0.006$ и 0.023 ; $U_{c,r}([\]) = 0.03, 0.01, 0.009$ и 0.03 в интервалах $T = (5-15)$ К, $T = (15-40)$ К, $T = (40-350)$ К и $T = (350-660)$ К соответственно. Сообщенные неопределенности соответствуют доверительному уровню 0.95 ($k \approx 2$).

Таблица 10. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Характеристика	$\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$
Пространственная группа, Z	$P6_3/m, 6$
$a, \text{Å}$	14.0974(8)
$c, \text{Å}$	7.3766(3)
$V, \text{Å}^3$	1269.59(11)
$\rho_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	4.690
Интервал углов 2θ , град	20.00 – 110.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражения	573
Число уточняемых параметров	структ. – 48 прочие – 22
Факторы достоверности:	
$R_{\text{wp}}, \%$	4.13
$R_p, \%$	2.73
S	2.95

Таблица 11. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре фосфата $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Bi(1A)	0.6667	0.3333	0.0442(19)	1.67(11)	0.5
Bi(1B)	0.6667	0.3333	-0.0438(20)	1.67(11)	0.5
Bi(2)	0.0	0.0	0.5668(14)	1.67(11)	0.5
Cr	0.0342(7)	0.6871(11)	0.5596(10)	2.7(3)	1.0
P(1)	0.9225(7)	0.7702(2)	0.25	0.51(9)	1.0
P(2)	0.7924(8)	0.5628(5)	0.75	0.50(8)	1.0
P(3)	0.9089(9)	0.4894(9)	0.25	0.48(5)	1.0
O(1)	0.9789(3)	0.7667(2)	0.4196(6)	0.64(3)	1.0
O(2)	0.8015(4)	0.6832(4)	0.25	0.53(3)	1.0
O(3)	0.9233(5)	0.8784(5)	0.25	1.23(6)	1.0
O(4)	0.9126(5)	0.6486(7)	0.75	0.97(5)	1.0
O(5)	0.7809(5)	0.4490(4)	0.75	0.89(5)	1.0
O(6)	0.1682(9)	0.7329(6)	0.4213(6)	0.65(4)	1.0
O(7)	0.9493(6)	0.5532(3)	0.4207(5)	0.89(8)	1.0
O(8)	0.0821(4)	0.6142(5)	0.75	0.79(8)	1.0
O(9)	0.7819(5)	0.4330(5)	0.25	0.91(4)	1.0

Таблица 12. Длины связей в структуре фосфата $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

СВЯЗЬ	Длина связи
Bi(1A)–O(9) (×3)	2.153(11)
Bi(1A)–O(5) (×3)	2.708(12)
Bi(1B)–O(5) (×3)	2.222(11)
Bi(1B)–O(9) (×3)	2.651(12)
Bi(2)–O(3) (×3)	2.020(9)
Bi(2)–O(3)' (×3)	2.778(9)
Cr-O(7)	1.946(12)
Cr-O(6)	1.951(14)
Cr-O(1)	1.952(15)
Cr-O(2)	2.017(10)
Cr-O(8)	2.044(14)
Cr-O(4)	2.068(10)
P(1)-O(1) (×2)	1.496(7)
P(1)-O(3)	1.519(10)
P(1)-O(2)	1.524(8)
P(2)-O(4)	1.512(10)
P(2)-O(6) (×2)	1.524(11)
P(2)-O(5)	1.530(11)
P(3)-O(7) (×2)	1.486(7)
P(3)-O(8)	1.528(16)
P(3)-O(9)	1.554(13)

Таблица 13. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Характеристика	$\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$
Пространственная группа, Z	$P6_3/m, 6$
$a, \text{Å}$	14.1611(8)
$c, \text{Å}$	7.4149(3)
$V, \text{Å}^3$	1287.75(12)
$\rho_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	4.624
Интервал углов 2θ , град	20.00 – 110.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражения	578
Число уточняемых параметров	структ. – 48 прочие – 22
Факторы достоверности:	
$R_{\text{wp}}, \%$	3.70
$R_{\text{p}}, \%$	2.87
S	1.97

Таблица 14. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре фосфата $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Sb(1A)	0.6667	0.3333	0.0468(13)	0.55(8)	0.5
Sb(1B)	0.6667	0.3333	-0.0547(13)	0.55(8)	0.5
Sb(2)	0.0	0.0	0.6097(7)	0.55(8)	0.5
Cr	0.0285(4)	0.6836(5)	0.5667(5)	0.67(11)	1.0
P(1)	0.9216(6)	0.7723(2)	0.25	0.59(9)	1.0
P(2)	0.7970(5)	0.5639(7)	0.75	1.87(7)	1.0
P(3)	0.9059(2)	0.4871(9)	0.25	1.03(3)	1.0
O(1)	0.9715(3)	0.7624(7)	0.4165(3)	1.62(6)	1.0
O(2)	0.8006(7)	0.6868(2)	0.25	1.32(4)	1.0
O(3)	0.9228(9)	0.8760(8)	0.25	0.54(9)	1.0
O(4)	0.9156(9)	0.6483(5)	0.75	0.63(5)	1.0
O(5)	0.7804(5)	0.4472(3)	0.75	0.95(3)	1.0
O(6)	0.1619(2)	0.7319(6)	0.4209(2)	0.59(9)	1.0
O(7)	0.9491(7)	0.5553(2)	0.422	0.98(6)	1.0
O(8)	0.0856(2)	0.6127(4)	0.75	1.22(3)	1.0
O(9)	0.7827(9)	0.4362(7)	0.25	1.13(4)	1.0

Таблица 15. Длины связей в структуре фосфата $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Связь	Длина связи
Sb(1A)–O(9) (×3)	2.167(10)
Sb(1A)–O(5) (×3)	2.727(8)
Sb(1B)–O(5) (×3)	2.166(8)
Sb(1B)–O(9)	2.744(10)
Sb(2)–O(3) (×3)	1.855(10)
Sb(2)–O(3)' (×3)	3.078(8)
Cr–O(7)	1.917(6)
Cr–O(4)	1.963(10)
Cr–O(6)	1.978(6)
Cr–O(1)	2.009(11)
Cr–O(2)	2.013(5)
Cr–O(8)	2.078(8)
P(1)–O(3)	1.460(14)
P(1)–O(1) (×2)	1.464(6)
P(1)–O(2)	1.526(10)
P(2)–O(4)	1.497(11)
P(2)–O(5)	1.549(11)
P(2)–O(6) (×2)	1.595(7)
P(3)–O(8)	1.477(14)
P(3)–O(9)	1.519(12)
P(3)–O(7) (×2)	1.531(6)

Таблица 16. Длины связей в структуре фосфата $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

СВЯЗЬ	Длина связи
Nd(1)–O(9) ($\times 3$)	2.385(9)
Nd(1)–O(5) ($\times 3$)	2.426(9)
Nd(2)–O(3) ($\times 3$)	2.353(6)
Nd(2)–O(3)' ($\times 3$)	2.354(4)
Cr–O(7)	1.899(7)
Cr–O(6)	1.941(7)
Cr–O(1)	1.978(11)
Cr–O(8)	2.012(11)
Cr–O(2)	2.030(6)
Cr–O(4)	2.069(6)
P(1)–O(1) ($\times 2$)	1.467(7)
P(1)–O(3)	1.518(15)
P(1)–O(2)	1.533(12)
P(2)–O(5)	1.414(7)
P(2)–O(4)	1.537(6)
P(2)–O(6) ($\times 2$)	1.538(7)
P(3)–O(7) ($\times 2$)	1.471(4)
P(3)–O(8)	1.508(12)
P(3)–O(9)	1.545(7)