ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.Н.И.ЛОБАЧЕВСКОГО»
(ННГУ)

На правах рукописи



Корытцева Анастасия Константиновна

Термодинамические и структурные свойства фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Нижний Новгород

2026

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национального исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» на кафедре химии твердого тела химического факультета

Научный консультант:	**Князев Александр Владимирович**, доктор химических наук, профессор.
Официальные оппоненты:	**Столярова Валентина Леонидовна**, доктор химических наук, академик РАН, профессор кафедры общей и неорганической химии, Санкт-Петербургский государственный университет.
	Гавричев Константин Сергеевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.
	Цветков Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».
Ведущая организация:	ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится « 24 » декабря 2026 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр-кт. Гагарина, 23, корп.5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского» и на сайте https://diss.unn.ru/1679.

Автореферат разослан «___»_____2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, доцент Буланов Е.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Современный мир веществ и материалов широк и разнообразен, а достижения в области синтеза позволяют целенаправленно получать все новые вещества с заранее заданными функциональными свойствами. При этом создание производственной цепочки от получения вещества в лаборатории до промышленно производимого материала базируется на знаниях их фундаментальных физико-химических свойств, в том числе термодинамических, являющихся основой для составления тепловых балансов процессов получения новых веществ, построения их фазовых диаграмм. Анализ литературы показывает, что число известных веществ значительно превышает число термодинамически охарактеризованных веществ; а скорость появления новых веществ во много раз опережает скорость появления данных о их термодинамических свойствах. Все это открывает большие перспективы для экспериментальных исследований термодинамики новых веществ и материалов и делает их актуальными.

Объектами исследования в данной работе являются неорганические фазы, которые уже имеют применение в современной технике: бораты лития, известные оптические материалы с нелинейно-оптическими функциями, пленки SiOCH, используемые в микроэлектронике, силикоферриты кальция и алюминия, используемые в сталелитейной промышленности, карбонаты редкоземельных элементов (РЗЭ, RE), которые используются как реагенты для получения оксидов, хелатов и всего многообразия соединений на основе РЗЭ. Также были изучены фазы, которые находятся на стадии перспективных разработок, например, сложные фосфаты циркония со структурами минералов лангбейнита и $NaZr_2(PO_4)_3$, изучаемые в качестве экологически безопасных керамических форм иммобилизации радиоактивных отходов; фосфаты ниобия и тантала, изучаемые как материалы с регулируемым тепловым расширением, что важно, например, для создания керамических размеростойчивых форм.

Объекты исследования были классифицированы по структурному признаку: на кристаллические и некристаллические фазы, а также по виду присутствующих

оксоанионов тетраэдрической и треугольной структуры. Эти атомные группировки являются важнейшими у солей кислородных кислот. Треугольные оксоанионы (полиэдры)характерны для боратов $[B^{+3}O_3]^{3-}$, карбонатов $[C^{+4}O_3]^{2-}$. Тетраэдрические полиэдры являются основой боратов $[B^{+3}O_4]^{5-}$, фосфатов $[P^{+5}O_4]^{3-}$, силикатов $[Si^{+4}O_4]^{4-}$, ферритов $[Fe^{+3}O_4]^{5-}$. Для удобства восприятия объекты исследования представлены в виде таблицы (таблица 1).

Таблица 1. – Классификация объектов исследования

Фазы с тетраэдрическими оксоанионами XO_4 (X - B, P, Si, Fe) $[B^{+3}O_4]^{5-}$, $[P^{+5}O_4]^{3-}$, $[Si^{+4}O_4]^{4-}$, $[Fe^{+3}O_4]^{5-}$	**Фазы с треугольными оксоанионами** XO_3 (X - B, C) $[B^{+3}O_3]^{3-}$, $[C^{+4}O_3]^{2-}$
Кристаллические фазы	
Фосфаты циркония, ниобия, тантала: • $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} –Al, Fe $0 \le x \le 1$), • $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), • $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $CsZr_2(PO_4)_3$, • $T^{I}_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs). • $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – Na, K, Rb; T^{III} – Al, Cr, Fe, Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb; T^{V} – Nb, Ta).	Бораты лития $xLi_2O\cdot(1\text{-}x)\ B_2O_3$ $(0.2 \le x \le 0.5)$
Силикоферриты, ферриты кальция и алюминия (SFCA): $M_{14}O_{20}$ (M – Fe, Ca, Si, Al), $M_{20}O_{28}$ (M – Fe, Ca, Al)	Карбонат лантана $(La_2(CO_3)_3\cdot 8H_2O)$
Некристаллические фазы	
$Si_aO_bC_cH_d$ $(16.4 \le a \le 37.1;\ 0.3 \le b \le 45.2;\ 10 \le c \le 36.3;$ $8.6 \le d \le 38.3)$	Карбонаты РЗЭ $RE_2O_3\cdot xCO_2\cdot yH_2O)$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7;\ 3.1 \le y \le 6.3$)
Бораты лития $xLi_2O\cdot(1\text{-}x)B_2O_3$ $(0.2 \le x \le 0.5)$	Бораты лития $xLi_2O\cdot(1\text{-}x)\ B_2O_3$ $(0.2 \le x \le 0.5)$

Цели и задачи исследования

Цель работы – экспериментальное определение термодинамических свойств кислородсодержащих фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами, имеющих важное практическое применение, установление их закономерностей от состава и строения, а также расчет процессов с их участием.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи:**

- выполнить прогноз составов соединений каркасного типа структуры с ожидаемым строением и свойствами и проверить возможности прогнозирования;
- синтезировать индивидуальные кристаллические соединения и твердые растворы на основе фосфатов ниобия и тантала с элементами в степенях окисления +1, +2, +3 формульных типов $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – элементы в степени окисления +3; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – щелочноземельные катионы); $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – щелочные катионы; T^{III} – элементы в степени окисления +3; T^{V}– Nb, Ta; $0 \le x \le 1$), $T^{I}_2Ln_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – щелочные катионы; Ln – лантаноиды);
- синтезировать кристаллические и некристаллические соединения в системах RE_2O_3–CO_2–H_2O (RE – редкоземельные элементы);
- изучить кристаллическую структуру (в т.ч. методом полно-профильного анализа) и функциональный состав индивидуальных соединений и твердых растворов $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb);
- изучить строение и функциональный состав некристаллических соединений $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE –Nd, Dy, Yb, $2.4 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$);
- получить керамики высокой плотности на основе фосфатов циркония, ниобия и железа;
- определить параметры теплового расширения для $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta);
- определить энтальпии образования кристаллических $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^{I}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs), $Si_{0.5}Fe_{11-x}Ca_{2.5}Al_xO_{20}$ (x = 0.6, 1.0, 1,4); $Si_{0.5+x}Fe_{10-2x}Ca_{2.5+x}AlO_{20}$ (x = 0, 0.07, 0.14), $Fe_{15.27}Ca_{3.22}Al_{1.20}O_{28}$, и некристаллических $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$), $xLi_2O \cdot (1\text{-}x)B_2O_3$ ($0.2 \le x \le 0.5$) фаз;

- определить теплоемкости цезий содержащих фосфатов $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$ в широком интервале температур;
- рассчитать термодинамические функции реакций с участием $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$, $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$), включая синтез и разложение;
- получить зависимости термодинамических параметров от состава, структурных данных и установить закономерности их изменения;
- установить взаимосвязи между кислотно-оснóвными взаимодействиями в оксидных расплавах и их термодинамическими свойствами;
- установить последовательность относительной термодинамической устойчивости сложных кислородсодержащих соединений.

Научная новизна полученных результатов

В результате проведенных исследований впервые:

- получены фосфаты ниобия и тантала каркасного строения вида $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (где T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I}– K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), изучено их строение;
- определены энтальпии образования фаз $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^{I}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs);
- определены энтальпии образования фаз $Si_{0.5}Fe_{11-x}Ca_{2.5}Al_xO_{20}$ (x = 0.6, 1.0, 1,4), $Si_{0.5+x}Fe_{10-2x}Ca_{2.5+x}AlO_{20}$ (x = 0, 0.07, 0.14), $Fe_{15.27}Ca_{3.22}Al_{1.20}O_{28}$;
- определены энтальпии образования некристаллических фаз $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$);
- изучено строение и функциональный состав некристаллических фаз $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – Nd, Dy $2.4 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$);
- получены образцы керамики высокой плотности на основе фосфатов натрия, ниобия и железа, кальция и циркония;
- определены параметры термического расширения для

$Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta);

- определены стандартные энтальпии образования $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$) фаз;
- определены теплоемкости цезий содержащих фосфатов $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$ в широком интервале температур;
- рассчитаны термодинамические функции реакций с участием $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$, $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$), включая синтез и разложение;
- установлены закономерности изменения термодинамических свойств изучаемых фаз от их состава, структурных свойств и кислотно-основных свойств;
- установлена взаимосвязь между кислотно-основными взаимодействиями бинарных оксидов и оксидных расплавов и их термодинамическими свойствами;
- установлена последовательность относительной термодинамической устойчивости сложных кислородсодержащих соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Фундаментальная научная проблема, на решение которой направлена работа – экспериментальное определение термодинамических функций новых фаз как физико-химическая основа получения новых материалов.

Термодинамические параметры на микроскопическом уровне дают представление о силе химических связей в веществах, природе колебаний атомов в кристаллических решетках, а также о процессах, связанных с упорядочением атомов. Структурные параметры (размер катиона, межатомные расстояния) объясняют образование той или иной структуры. Сочетание в данной работе изучения соединений как методами термодинамики, так и методами изучения структуры позволяет делать выводы о факторах, связывающих структуру, химическую связь и термодинамическую стабильность. Такое комплексное изучение веществ способствует получению материалов с улучшенными характеристиками.

С практической точки зрения термодинамические исследования и расчеты определяют выбор рационального способа получения и обработки материалов, совместимости компонентов в производстве композиционных материалов.

В частности, в данной работе на основании анализа значений тепловых эффектов различных процессов с участием исследованных фаз был сделан ряд заключений, представляющих непосредственный практический интерес:

- присутствие различных количеств SFCA относительно бинарных оксидов в агломерате имеет незначительное влияние на тепловой баланс в доменной печи во время образования шлака, что позволяет скорректировать коэффициент расхода кокса, загружаемого в доменную печь;
- полученные энтальпии образования стеклообразных и кристаллических боратов лития могут быть использованы для оптимизации технологии их производства и применения;
- анализ температурных зависимостей термодинамических функций реакций образования фосфатов цезия-циркония и цезия-магния-циркония из оксидов и солей в широком температурном диапазоне показал возможность их формирования в недрах земли;
- для достижения более высокой термодинамической стабильности пленок SiOCH предложено снижать содержания свободного углерода, вводить в систему большее количество водорода, а также проводить процесс в зоне кинетического контроля.

С теоретической точки зрения, в данной работе выполнен анализ взаимосвязи между кислотно-основными взаимодействиями в многокомпонентных алюмосиликатных расплавах и их термодинамикой и показано, что, ионная модель в сочетании с описанием кислотно-основных реакций по Люксу-Флуду обеспечивает последовательную интерпретацию данных и их применение для понимания термодинамической стабильности тройных оксидных систем в твердом и жидком состояниях, имеющих значение в керамической, стекольной и геохимической областях.

Методология и методы исследования

Данная работа является комплексным экспериментальным исследованием неорганических соединений с использованием современных методов калориметрии и химии твердого тела. Состав устанавливали с помощью методов химического

анализа, обратного Резерфордовского рассеяния, электронного микрозондового анализа. Структурные исследования проводили с помощью методов дифракции: порошковой нейтронографии, порошковой рентгенографии, терморентгенографии, анализа распределения парных функций (PDF); метода колебательной спектроскопии (Фурье-инфракрасной спектроскопии). Калориметрические исследования проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с гравиметрическим и масс-спектрометрическим анализами, калориметрии сброса-растворения в оксидных расплавах, адиабатической вакуумной калориметрии.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты определения энтальпий образования и условия их получения для кристаллических фаз фосфатов $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – K, Rb, Cs), силикоферритов $Si_{0.5}Fe_{11-x}Ca_{2.5}Al_xO_{20}$ (x = 0.6, 1.0, 1,4); $Si_{0.5+x}Fe_{10-2x}Ca_{2.5+x}AlO_{20}$ (x=0, 0.07, 0.14), $Fe_{15.27}Ca_{3.22}Al_{1.20}O_{28}$ и боратов $xLi_2O\cdot(1\text{-}x)B_2O_3$ ($0.2 \le x \le 0.5$);
- результаты определения энтальпий образования и условия их получения для некристаллических фаз $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), карбонатов РЗЭ $RE_2O_3\cdot xCO_2\cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$), и боратов $xLi_2O\cdot(1\text{-}x)B_2O_3$ ($0.2 \le x \le 0.5$);
- результаты определения энтропии $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии и результаты расчета термодинамических функций образования для соединений $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$;
- результаты расчёта термодинамических функций реакций с участием $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$, $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), $RE_2O_3\cdot xCO_2\cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$), включая их синтез и разложение;
- закономерности изменения термодинамических функций бинарных и сложных кислородсодержащих соединений от их состава, структурных и кислотно-основных свойств;
- условия получения соединений в виде порошков в системах $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $T^I_2T^{III}_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I– Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^V

– Nb, Ta; $0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) методом твердофазной реакции, в системах RE_2O_3–CO_2–H_2O (RE – La, Nd, Dy, Yb) осаждением из водного раствора;

- условия получения керамик $NaFeNb(PO_4)_3$ и $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ плотностью >99% методом электроимпульсного спекания;
- данные о строении кристаллических фаз $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $Na_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), полученные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, колебательной спектроскопии и термического анализа;
- данные о строении некристаллических фаз $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot {}_yH_2O$ (RE –Nd, Dy, $1.9 \le x \le 2.7$, $3.1 \le y \le 6.3$), полученные методами PDF и термического анализа; а также $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \le a \le 0.37$, $0 \le b \le 0.45$, $0.1 \le c \le 0.36$, $0.08 \le d \le 0.43$), полученные методом колебательной спектроскопии;
- кристаллохимическая систематика, закономерности структурообразования октаэдро-тетраэдрических каркасных соединений типа $\{[T_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, где T_2 – элементы в одинаковых или разных степенях окисления от +1 до +5, конструирование соединений с ожидаемым строением и заданными свойствами (тепловое расширение);
- данные о параметрах теплового расширения для $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta) и закономерности их изменения от состава и заполнения кристаллографических позиций.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, аттестованных приборов, воспроизводимостью экспериментальных данных и их статистической обработкой, интерпретацией результатов экспериментов на основе современных теоретических представлений физической и неорганической химии, а также согласованностью полученных в работе результатов с известными в литературе данными, когда это возможно.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на 9 международных (16 European Conference on Thermophysical properties (Лондон, 2002), XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург, 2003), IV Workshop on Investigations at the IBR-2 Pulsed Reactor (Дубна, 2005), 15 Radiochemical Conference (Марианске Лазне, 2006), 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Екатеринбург, 2018), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Москва, 2020), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Казань, 2022), XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Иваново, 2024), Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения. Международная конференция (Новосибирск, 2025)), а также на 3 Всероссийских конференциях (XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003), 5 Всероссийская конференция по радиохимии (Дубна, 2006), XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024»).

По материалам диссертации опубликована 21 статья в журналах, индексируемых библиографическими базами данных Web of Science (WoS), Scopus, РИНЦ и входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук; тезисы 14 докладов Международных и Всероссийских профильных конференций. Одна из статей: Wu L., Koryttseva A., Groß Ch.B.M., Navrotsky A. Thermochemical investigation of lithium borate glasses and crystals. // Journal of the American Ceramic Society. V.102. Issue 8. 2019. P. 4538-4545 удостоена премии редакции журнала «Journal of the American Ceramic Society» за лучшую публикацию 2019 года.

Личный вклад Корытцевой А.К. состоит в выборе темы и методов решения поставленных задач, непосредственном проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, их представлении в виде научных публикаций в журналах и в виде докладов на научных конференциях. Уточнение кристаллической структуры фосфатов ниобия и тантала методом дифракции нейтронов проводили в сотрудничестве с Лабораторией нейтронной физики им. И. М. Франка Объ-

единенного Института ядерных исследований (г. Дубна, Московской обл.). Поведение фосфатов при нагревании изучали совместно с сотрудниками Физико-энергетического института им. А. И. Лейпунского (г. Обнинск, Калужской обл.). Измерение теплоемкости фосфата цезия-магния-циркония методом адиабатической вакуумной калориметрии проводили в лаборатории химической термодинамики Научно-исследовательского института химии ННГУ. Получение керамических образцов методом электроимпульсного плазменного спекания проводили в Научно-исследовательском физико-техническом институте ННГУ. Изучение структуры аморфных карбонатов лантаноидов проводили совместно с сотрудниками станции синхротронного излучения ЦКП СКИФ (г. Новосибирск). Экспериментальное определение термодинамических свойств изучаемых фаз методом высокотемпературной калориметрии в расплавах солей выполнено автором в термохимической лаборатории им. П.А. Рока и Исследовательском Центре «Наноматериалы в технике, окружающей среде, сельском хозяйстве» Университета Калифорнии в г. Дэвис в рамках реализации международного сотрудничества по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации «Поддержка ведущих российских университетов и повышение их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров (проект «5-100», мероприятие 2.4.1.). Часть работ по калориметрии сброса-растворения была выполнена в сотрудничестве со специалистами лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Диссертационное исследование выполнено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 01-03-33013, 02-03-32181, 02-03-06007, 05-03-32127, 08-03-00082) и РНФ (проект № 21-13-00308 «Высокоустойчивые керамические материалы на основе сложных соединений с тетраэдрическими оксоанионами XO_4: моделирование, строение, свойства и научные основы новых технологий синтеза»).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 337 страницах машинописного текста, иллюстрирована 112 рисунками и 103 таблицами. Список цитируемой литературы

содержит 542 наименования. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка использованных литературных источников и приложений**.**

Основное содержание работы

В **главе 1** (**введение**) обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и задачи, которые необходимо решить для ее достижения, приведены основные положения, характеризующие научную новизну, практическую и теоретическую значимость работы, методологию и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные по апробации результатов диссертации, а также по ее объему и структуре.

Глава 2 посвящена обзору литературных данных о строении, физико-химических свойствах и применении изучаемых объектов исследования. Представленный материал показывает, что несмотря на практическую значимость соединений их термодинамические свойства изучены фрагментарно, а в большинстве случаев полностью отсутствуют. Это позволило сформулировать цели и задачи, которые решаются в данной работе.

В **главе 3** представлены методы синтеза изучаемых фаз, сведения о методах установления их состава, изучения их строения и определения термодинамических свойств.

Глава 4 состоит из двух разделов и содержит результаты изучения кристаллических фаз с тетраэдрическими оксоанионами: фосфатов и силикоферритов.

Раздел 4.1 посвящен сложным фосфатам циркония, ниобия и тантала. На первом этапе работе на основе кристаллохимических принципов были рассчитаны теоретически возможные формульные составы соединений, имеющих октаэдро-тетраэдрическое каркасное строение. Для объединения октаэдров и тетраэдров только кислородными вершинами должно выполняться их соотношение 2:3, формульный тип образуемого каркаса будет $T_2(PO_4)_3$, а взаимное расположение полиэдров может различаться, приводя к формированию 3 структурных типов: NZP (NASICON, минерала коснарит), минерала лангбейнита и минерала граната. Реализация того или иного структурного типа зависит от размерного фактора, электронного строения и координационных возможностей каркасных и некаркасных катионов.

Правильность конструирования составов минералоподобных соединений с ожидаемым строением (структурные типы NZP и лангбейнит) и заданными свойствами (низким и регулируемым тепловым расширением) была проверена при синтезе и кристаллохимических исследованиях фосфатов ниобия и тантала с элементами в степени окисления +3 (включая лантаноиды), щелочными и щелочно-земельными элементами. Методом твердофазной реакции впервые синтезированы фосфаты $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $Na_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb). Золь-гель методом синтезированы: $T^{I}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs). По результатам рентгенофазового и ИК-спектрального анализов установлены области кристаллизации структурных типов NZP и лангбейнита. Методом полнопрофильного анализа выполнено уточнение структуры индивидуальных соединений-фосфатов $Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ (1), $NaFeNb(PO_4)_3$ (2), $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (3), а также ряда твердых растворов $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (4) по данным рентгеновской и нейтронной дифракции. Показано, что натрийсодержащие фосфаты (1), (2), (4) для $0 \le x \le 0.4$ кристаллизуются в структурном типе NZP (рисунок 1), а калий-содержащие фосфаты (4) для $0.9 \le x \le 1$ и (3) кристаллизуются в структурном типе лангбейнита.

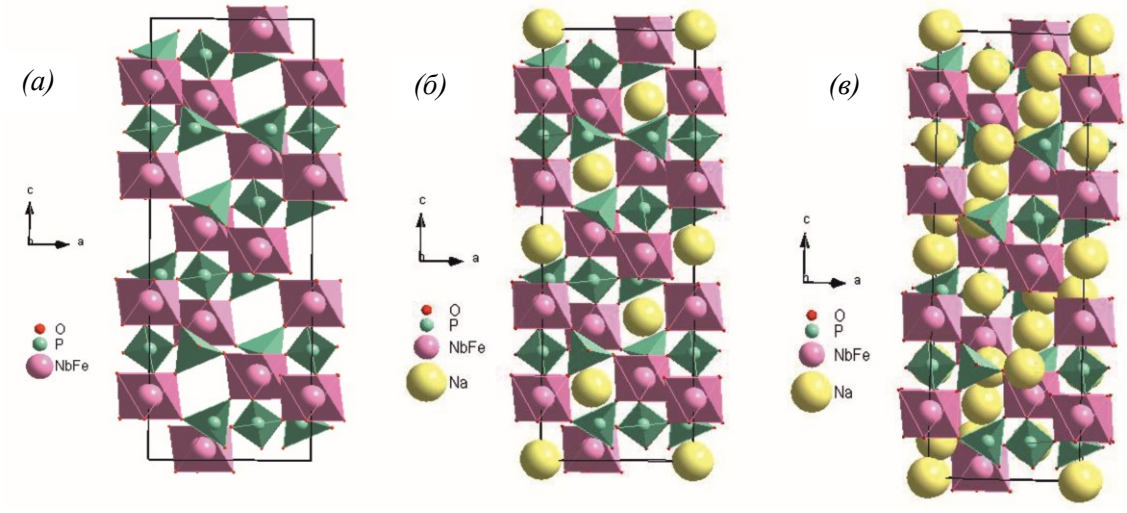


Рисунок 1 – Кристаллическая структура $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ по данным порошковой нейтронной дифракции. *(а)* $x = 0$; *(б)* $x = 1$; *(в)* $x = 2$.

Установлено, что независимо от структурного типа в каркасах фаз (1)-(4) атомы Fe, Nb, Ta и Dy статистически занимают Oh-позиции каркаса, PO_4-тетраэдры

изолированы друг от друга, но посредством общих атомов кислорода они соединены с октаэдрами в соотношении 3:2 в расчете на одну формульную единицу, образуя названный выше димер $\{T_2(PO_4)_3\}_{3\infty}^{n-}$. Некаркасные позиции остаются вакантными в случае (1), частично занятыми в случае (2) и (3) для $0 \le x \le 0.4$, x=0.9 и полностью занятыми в случае (3) для x=1 и (4).

Методом калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия ($3Na_2O \cdot 4MoO_3$) впервые определены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^o$) при 298.15 К фаз фосфатов со структурой NZP и лангбейнита: $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (ряд 1), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (ряд 2), $A_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (A – K, Rb, Cs) (ряд 3) (таблица 2). Расчет проводили по термоциклам, комбинируя экспериментальные и литературные данные.

Таблица 2 – Экспериментальные энтальпии сброса-растворения в расплаве молибдата натрия ($\Delta_{ds}H^o$), энтальпии образования ($\Delta_f H^o$) и реакций образования из оксидов ($\Delta_r H^o$) при 298.15К для $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$, ($0 \le x \le 1$), $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \le x \le 1$), $T^I{}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I -K, Rb, Cs).

Состав	$\Delta_{ds}H^o$, кДж/моль*	$\Delta_r H^o$, кДж/моль	$\Delta_f H^o$, кДж/моль
$Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$, ($0 \le x \le 1$)** (ряд 1)			
$Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$	202.4 ± 1.7 {7}	-355.0 ± 2.4	-4242.0 ± 5.0
$Na_{0.2}Fe_{0.6}Nb_{1.4}(PO_4)_3$	241. 7 ± 2.0 {7}	-415.9 ± 5.0	-4290.7 ± 6.7
$Na_{0.4}Fe_{0.7}Nb_{1.3}(PO_4)_3$	257.0 ± 2.1 {7}	-452.8 ± 5.0	-4315.4 ± 6.7
$Na_{0.6}Fe_{0.8}Nb_{1.2}(PO_4)_3$	272.2 ± 5.4 {5}	-489.7 ± 7.1	-4340.1 ± 8.3
$Na_{0.8}Fe_{0.9}Nb_{1.1}(PO_4)_3$	294.1 ± 3.7 {5}	-533.3 ± 5.9	-4371.4 ± 6.9
$NaFeNb(PO_4)_3$	307.2 ± 4.8 {6}	-568.1 ± 6.6	-4394.0 ± 8.0
$K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \le x \le 1$)*** (ряд 2)			
$Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	443.9 ± 6.9 {9}	-752.1 ± 8.3	-4518.2 ± 9.7
$Na_{1,8}K_{0,2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	424.9 ± 6.6 {8}	-744.1 ± 8.7	-4505.2 ± 9.9
$Na_{0,8}K_{1,2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	442.1 ± 4.8 {10}	-816.7 ± 7.4	-4551.9 ± 8.8
$Na_{0,6}K_{1,4}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	449.7 ± 4.7 {10}	-835.3 ± 7.3	-4565.3 ± 8.8
$Na_{0,4}K_{1,6}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	454.3 ± 4.7 {6}	-851.0 ± 7.3	-4575.6 ± 8.8
$Na_{0,2}K_{1,8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	464.4 ± 4.9 {7}	-872.2 ± 7.4	-4591.8 ± 8. 9
$K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	474.9 ± 5.6 {11}	-893.7 ± 6.7	-4609.0 ± 8.3
$T^I{}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I - K, Rb, Cs)** (ряд 3)			
$K_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	352.7 ± 4.4 {8}	- 891 .0 ± 5.4	- 5461.9 ± 5.9
$Rb_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	336.3 ± 5.1 {8}	- 889.1 ± 10.5	- 5435.7 ± 13.5
$Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	384.3 ± 5.9 {9}	- 953.6 ± 6.5	- 5507.3 ± 6.7

* Значения в фигурных скобках представляют собой число индивидуальных экспериментов сброса–растворения, необходимое для получения средних значений и ошибок, представленных в таблице.
** Калориметрические эксперименты выполнены при 973К.
*** Калориметрические эксперименты выполнены при 1073К

Показано, что энтальпии образования фосфатных фаз переменного состава (ряд 1), (ряд 2), (ряд 3) становятся более отрицательными с ростом содержания натрия для ряда (1) и калия – для ряда (2), а также с ростом объема элементарной ячейки (ряд 3) (рисунки 2 и 3).

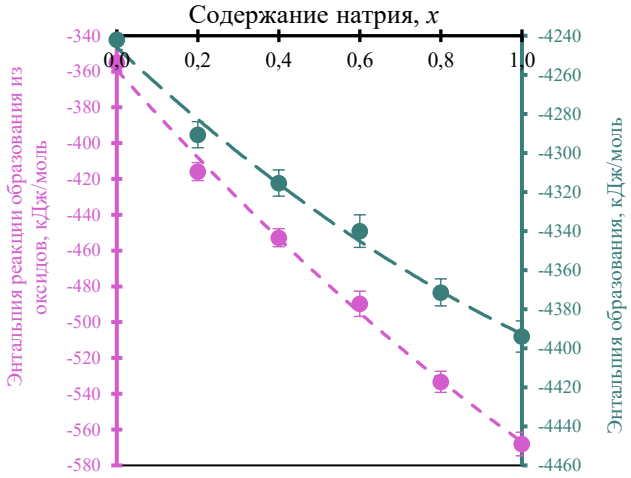


Рисунок 2 – Зависимость энтальпии образования и энтальпии реакций образования из составляющих бинарных оксидов при 298.15K от содержания натрия для $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ $(0 \le x \le 1)$

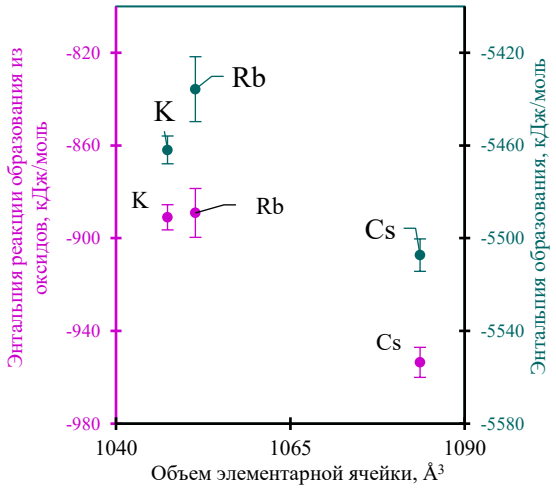


Рисунок 3 – Зависимость энтальпий образования и энтальпий реакций образования из оксидов при 298.15K от объема элементарной ячейки для $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, ($T^I$–K,Rb,Cs)

В ряду (1) имеет место изоморфизм с заполнением вакансий, для него были рассчитаны энтальпии смешения ($\Delta_{mix}H$) по уравнению (1) с использованием экспериментальных значений ΔH_{ds}.

Полученная зависимость $\Delta_{mix}H$ от состава x показывает при этом отрицательное отклонение от идеального смешения (рисунок 4).

$(1\text{-}x)\ Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ (к, NZP) + x $NaFeNb(PO_4)_3$ (к, NZP) → $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (к, NZP), $(0 \le x \le 1)$	(1)
$\Delta_r H_1 = \Delta_{mix}H^o = \Delta_{ds}H^o\ (Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3) - (1-x)\ \Delta_{ds}H^o\ (Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3) - x\ \Delta_{ds}H^o\ (NaFeNb(PO_4)_3)$	

В случае ряда (2) имеет место изодиморфизм при замещении K на Na: при $0 \le x \le 0.4$ кристаллизуются фазы в структурном типе лангбейнит, а для $09 \le x \le 1$ в структурном типе NZP. Поскольку крайние члены ряда твердых растворов кристаллизуются в разных структурных типах, то рассчитанные энтальпии реакций (2а) и (2б) складываются из энтальпий смешения и энтальпий переходов «лангбейнит-NZP» и «NZP-лангбейнит». Вероятно, что высокие энтальпии реакций (2а) и (2б) связаны с высокими энтальпиями фазовых переходов (рисунок 5).

(x) $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, NZP) + (1-x) $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, лангбейнит) → $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, лангбейнит), ($0 \le x \le 0.4$), $\Delta_r H_{2a} = x\ \Delta_{ds}H(Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3)$ (к, NZP) + $(1-x)\ \Delta_{ds}H(K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3)$ (к, лангбейнит) – $\Delta_{ds}H(K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, лангбейнит), ($0 \le x \le 0.4$)	(2а)
(x) $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$(к, NZP) + (1-$x$) $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, лангбейнит) → $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, NZP), ($0.9 \le x \le 1.0$). $\Delta_r H_{2б} = x\ \Delta_{ds}H(Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3)$ (к, NZP) + $(1-x)\ \Delta_{ds}H(K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3)$ (к, лангбейнит) – $\Delta_{ds}H(K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (к, NZP), ($0.9 \le x \le 1.0$).	(2б)

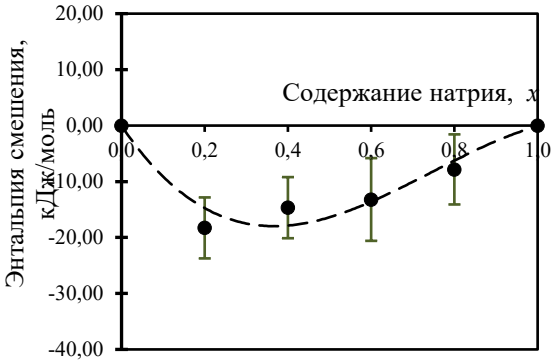


Рисунок 4 – Энтальпии смешения в ряду $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$).

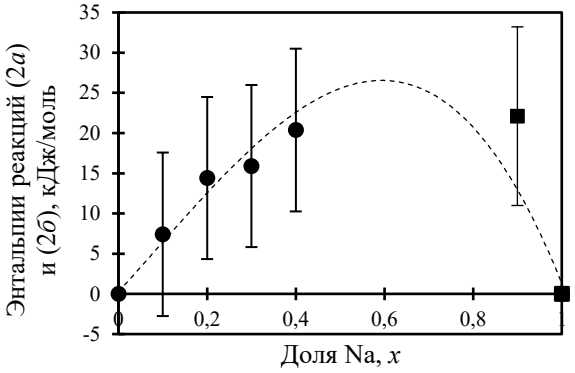


Рисунок 5 – Зависимость энтальпии реакций (2*а*) и (2*б*) от доли натрия x в ряду $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \le x \le 1$). ● (2*а*), ■ (2*б*)

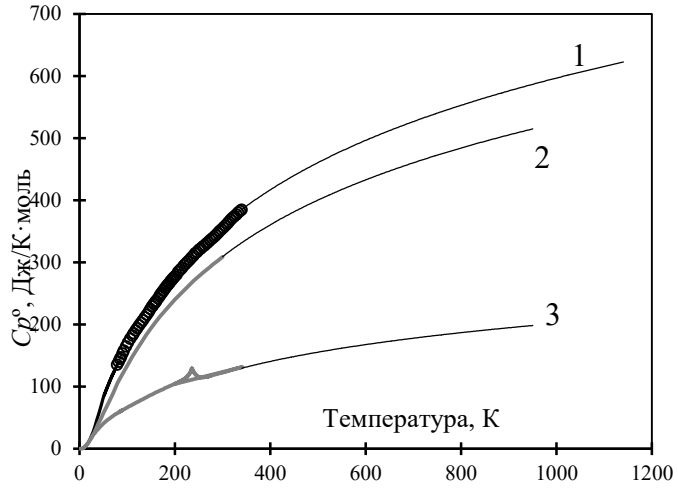


Рисунок 6 – Температурная зависимость теплоемкости Cs- содержащих фосфатов циркония и магния. 1– $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, 2 – $CsZr_2(PO_4)_3$, 3 – $CsMgPO_4$. ▬ литературные данные ; ▬ данные этой работы.

Методом прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые изучена температурная зависимость теплоемкости $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ в области 79-1140 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена теплоемкость $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$ в интервале 320-940 К (рисунок 6). По полученным данным впервые рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$-$H^0(0)$ и $G^0(T)$-$H^0(0)$ для $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ в интервале температур (Т → 0 до 1140 К), для $CsZr_2(PO_4)_3$ и $CsMgPO_4$ с учетом литературных данных в интервале 320-950

К. Рассчитаны стандартные функции Гиббса образования всех изученных фосфатов при 298.15 К и показана их высокая термодинамическая стабильность, подтверждающая возможность их радиохимических применений (таблица 3).

Таблица 3 – Стандартные термодинамические функции образования Cs-содержащих фосфатов при 298.15 К.

Вещество	S^o, Дж/(К·моль)	$\Delta_f S^o$, Дж/(К·моль)	$\Delta_f H^o$, кДж/моль	$\Delta_f G^o$, кДж/моль
$Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	401.0 ± 0.9	–1197.8 ± 0.3	–5507.3 ± 6.7	–5150.2±6.7
$CsZr_2(PO_4)_3$	332.8± 0.7*	–1129 ± 1*	–5301± 9*	–4964±9*
$CsMgPO_4$	169.3±0.5*	–400.0±0.7*	–1931 ± 5*	–1812±5*

* Литературные данные

Поскольку интерес к минералоподобным соединениям цезия связан с разработкой экологически безопасных форм иммобилизации цезия ^{137}Cs из отходов ядерных технологий, то был проведен термодинамический анализ реакций их получения. В качестве модельных реакций рассмотрели образование из двойных оксидов.

Cs_2O (к) + $1.5ZrO_2$ (к) + $0.5MgO$ (к) + $0.75P_4O_{10}$ (к) → $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (к)	(3)
$0.5Cs_2O$ (к) + $2ZrO_2$ (к) + $0.75P_4O_{10}$ (к) → $CsZr_2(PO_4)_3$ (к)	(4)
$0.5Cs_2O$ (к) + MgO (к) + $0.25P_4O_{10}$ (к) → $CsMgPO_4$ (к)	(5)

Расчет зависимостей $\Delta_r H^o = f(T)$, $\Delta_r S^o = f(T)$, $\Delta_r G^o = f(T)$ от температуры проводили по уравнениям $\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H^o$ (298.15 К) + $\Delta_r(nCp)^o$ (T – 298.15), $\Delta_r S^o(T) = \Delta_r S^o$(298.15 К) + $\Delta_r(nCp)^o \ln(T/298.15)$, $\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o(T) - T\Delta_r S^o(T)$. В расчетах использовали полученные нами и литературные температурные зависимости теплоемкостей оксидов. Результаты расчетов в области температур от 298.15К до 750К (рисунок 7) показывают, что зависимость каждой термодинамической функции от температуры выражена слабо, причем характер температурной зависимости энтальпийного слагаемого определяет общий тренд функции Гиббса $\Delta_r G^o = f(T)$.

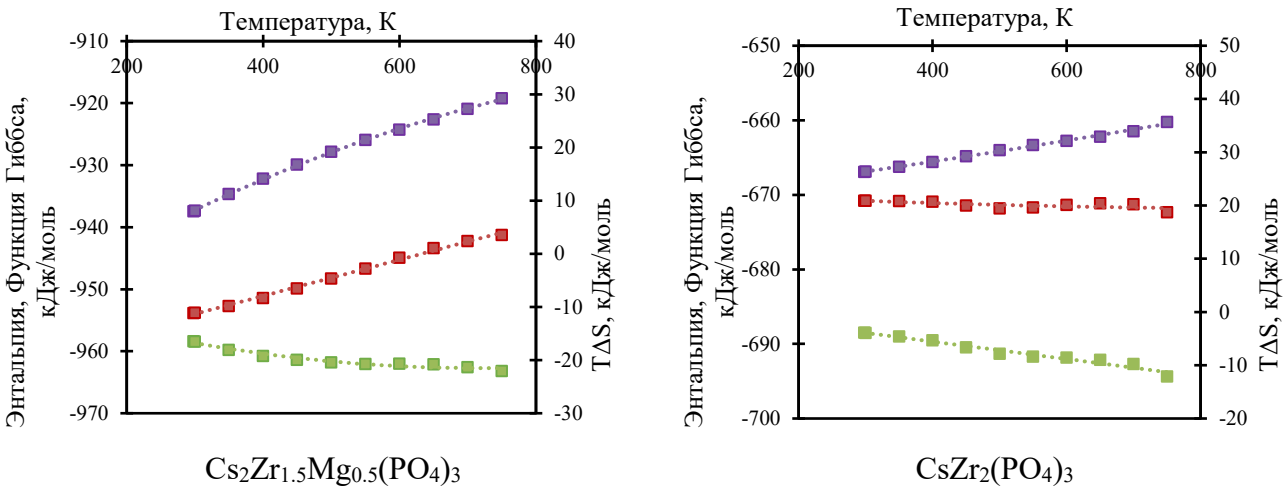


Рисунок 7 – Температурные зависимости термодинамических функций реакций образования из оксидов (Δ_rH; $T\Delta_rS$; Δ_rG) для $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$.

С практической точки зрения представляет также интерес твердофазное получение $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ по реакциям (6) и (7).

$2CsCl\ (к) + 1.5ZrO_2\ (к) + 0.5MgO\ (к) + 3NH_4H_2PO_4\ (к) \rightarrow Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3\ (к) + 3NH_3\ (г) + 2HCl\ (г) + 3.5H_2O\ (г)$,	(6)
$2CsNO_3\ (к) + 1.5ZrO_2\ (к) + 0.5MgO\ (к) + 3NH_4H_2PO_4\ (к) \rightarrow Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3\ (к) + 3NH_3\ (г) + 2NO_2\ (г) + 4.5H_2O\ (г)$.	(7)

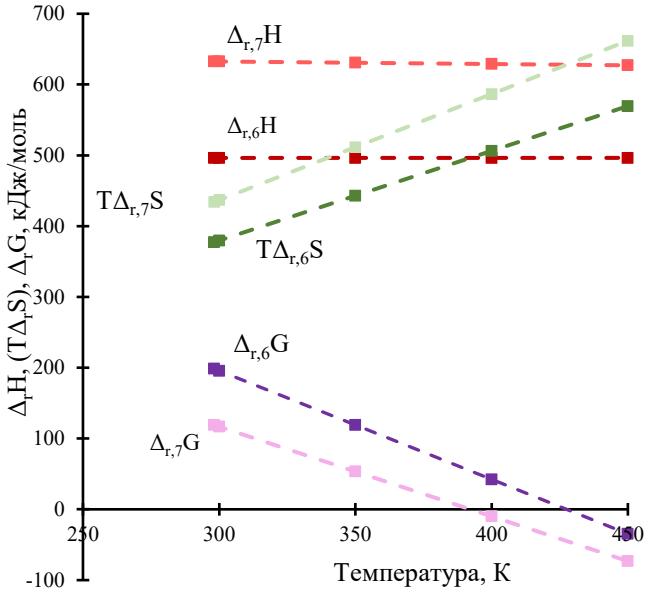


Рисунок 8. – Температурные зависимости термодинамических функций реакций (6) и (7) твердофазного получения $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$.

Энтальпии этих реакций положительны (рисунок 8), вероятно потому, что затраты энергии на разрыв связей в исходных кристаллах превышают энергию образующихся связей в продуктах реакции. Поскольку эти реакции идут с образованием газообразных продуктов, их энтропии тоже положительны. Энтропийное слагаемое ($T\Delta_rS^o$) с повышением температуры растет, приводя к тому, что функция Гиббса реакции становится отрицательной, начиная с некоторой температуры.

Таким образом, равновесие реакции синтеза сдвигается в сторону продуктов реакции при достижении определенной температуры $T_1 > 392$ K (для хлорида) и $T_2 > 427$ K (для нитрата). На практике, по кинетическим причинам, реакции проводят при более высокой температуре. Полученные нами данные аналогичны полученным ранее для подобных твердофазных реакций образования $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$.

Составы $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$ были сконструированы на основе принципов изоморфных замещений в формульных типах природных минералов лангбейнита и коснарита. Был выполнен анализ возможности их формирования геологическим путем по реакциям (8) и (9). Вероятно, модельные равновесия (8) и (9) будут сдвинуты при низких температурах в сторону образования кристаллических цезий содержащих фосфатов, которые могут быть образованы совместно с кварцем в результате разрушения циркона в щелочных массивах ионами, выщелачивающимися из сопутствующих минералов.

Cs^+ (р-р) + $2ZrSiO_4$ (к) + $3H_2PO_4^-$(р-р) → → $CsZr_2(PO_4)_3$ (к) + $2SiO_2$ (кварц) + $2H_2O$ (ж) + $2OH^-$(р-р)	(8)
$\Delta_{r,8}G^o(298,15K) = –1762$ кДж/моль, $\Delta_{r,8}G^o(323,15K) = – 1869$ кДж/моль, $\Delta_{r,8}G^o(373,15K) = – 1854$ кДж/моль.	
$2Cs^+$ (р-р) + $1.5ZrSiO_4$ (к) + $0.5Mg^{2+}$ (р-р) + $3H_2PO_4^-$(р-р) → → $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (к) +$1.5SiO_2$ (кварц) + $3H_2O$ (ж)	(9)
$\Delta_{r,9}G^o(298,15K) = 88$ кДж/моль, $\Delta_{r,9}G^o(323,15K) = – 85$ кДж/моль, $\Delta_{r,9}G^o(373,15K) = – 92$ кДж/моль.	

Среди свойств NZP-подобных соединений особенно выделяется возможность регулирования их структурно-зависимых свойств за счет возможности проведения изоморфных замещений. В работе получены фосфаты с низким и регулируемым коэффициентами теплового расширения (КТР). Впервые методом высокотемпературной рентгенографии изучено поведение при нагревании от 293 до 1073 К для фаз $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), от 293 до 900 К для фаз $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba) и $Na_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \le x \le 1$). Показано, что осевые коэффициенты теплового расширения и его анизотропия уменьшаются в направлении уменьшения заселенности некаркасных позиций до 0 (рисунок 9) и при заполнении некаркасных позиций крупными

катионами, в частности, барием (рисунок 10). Это представляет интерес для разработки материалов с регулируемым тепловым расширением на основе таких фаз.

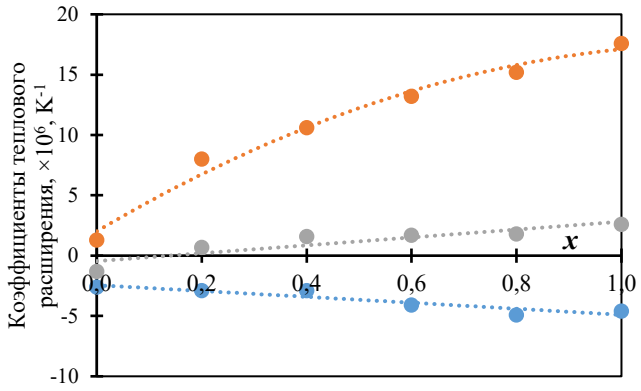


Рисунок 9 – Зависимость коэффициентов теплового расширения от степени заполнения некаркасных позиций (x) в ряду фосфатов $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$)

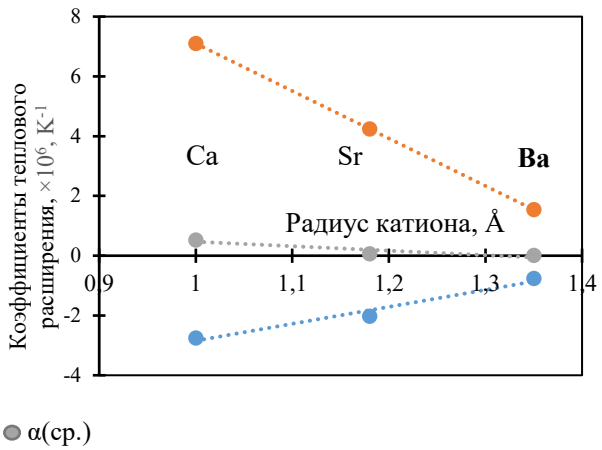
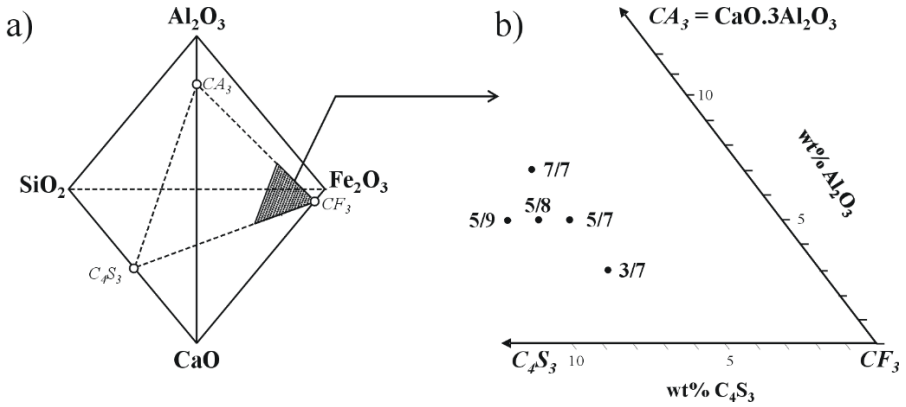


Рисунок 10 – Зависимость коэффициентов теплового расширения от радиуса некаркасного катиона в ряду фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba).

Применения изучаемых фосфатов в той или иной области во многом определяются возможностью получения высокоплотной керамики с однородной микроструктурой на их основе. Методом электроимпульсного плазменного спекания получены керамические образцы $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $NaFeNb(PO_4)_3$ при температурах 1373–1473 и 1153 К и продолжительности 12 и 3 мин, достигнуты с относительные плотности 99.1 и 99.9% соответственно. По данным РФА фазовый состав не изменился, микроструктура керамик плотная и однородная, что подтверждает возможности использования этого метода для получения фосфатных керамик структурного типа NZP.

Раздел 4.2 посвящен силикоферритам кальция и алюминия. Также, как и у рассмотренных ортофосфатов, их кристаллическая структура построена из тетраэдров (общих для Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) и октаэдров (общих для Fe^{3+}, Ca^{2+}, Al^{3+}), но в отличии от них является не каркасной, а слоистой и относится к собственному структурному типу, обозначаемому SFCA и SFCA-I. Эти фазы являются основными компонентами промышленно производимых агломератов железной руды, подаваемых в доменную печь. Несмотря на их важность в сталелитейной промышленности, до сих пор термодинамические данные для SFCA и SFCA-I отсутствовали. Такие данные важны для моделирования процессов образования и стабильности этих фаз, а также для моделирования общего теплового баланса доменной печи.

В данной работе определены энтальпии образования и энтальпии реакций образования из оксидов для нескольких образцов силикоферритов и ферритов Ca и Al, составы которых были выбраны для обеспечения содержания Al_2O_3, CaO и SiO_2, встречающихся в промышленных SFCA (рисунок 11).



C=CaO, S=SiO_2, A=Al_2O_3, F=Fe_2O_3

Рисунок 11 – Составы изучаемых фаз SFCA внутри системы Fe_2O_3–CaO–SiO_2–Al_2O_3. (*a*) положение плоскости CF_3–CA_3–C_4S_3 в пределах системы Fe_2O_3–CaO–SiO_2–Al_2O_3, показывающей место фаз SFCA, изучаемых в работе, и (*b*) составы синтетических фаз SFCA, изучаемых в данной работе.

Была использована калориметрия сброса-растворения в расплаве бората свинца при 1073К. Установлено, что для фаз типа SFCA энтальпии реакций образования из бинарных оксидов (реакции (10-13)) равны нулю в пределах экспериментальной погрешности, тогда как для SFCA-I имеют небольшую положительную величину (таблица 4).

$(a/2)Fe_2O_3$ (c, 298K) + bCaO (c, 298K) + $c$$SiO_2$ (q, 298K) + $(d/2)Al_2O_3$ (c, 298K) → SFCA ($Fe_aCa_bSi_cAl_dO_{20}$) (c, 298K)	(10)
a Fe_2O_3 (c, 298K) + b CaO (c, 298K) + c SiO_2 (q, 298K) + d Al_2O_3 (c, 298K) → SFCA ($aFe_2O_3 \cdot bCaO \cdot cSiO_2 \cdot dAl_2O_3$) (c, 298K)	(11)
$(a/2)Fe_2O_3$ (c, 298K) + bCaO (c, 298K) + $(d/2)Al_2O_3$ (c, 298K)→ SFCA-I ($Fe_aCa_bAl_dO_{28}$) (c, 298K)	(12)
a Fe_2O_3 (c, 298K) + b CaO (c, 298K) + d Al_2O_3 (c, 298K) → SFCA-I ($aFe_2O_3 \cdot bCaO \cdot dAl_2O_3$) (c, 298K)	(13)

Таблица 4 – Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^o$) и энтальпии образования из оксидов ($\Delta_r H^o$) при 298 К, (кДж/моль) в расчете на 1 моль смеси оксидов

Образец	Брутто-состав (на 1 моль смеси оксидов) Состав в расчете на формульные единицы $M_{14}O_{20}$ и $M_{20}O_{28}$	$\Delta_r H^o$, кДж/моль	$\Delta_f H^o$, кДж/моль
SFCA-3/7	$0.608Fe_2O_3 \cdot 0.294CaO \cdot 0.063SiO_2 \cdot 0.036Al_2O_3$ $Fe_{10.34}Ca_{2.50}Si_{0.54}Al_{0.61}O_{20}$	–0.1 ± 1.8	–806.4 ±3.2
SFCA-5/7	$0.588Fe_2O_3 \cdot 0.291CaO \cdot 0.062SiO_2 \cdot 0.059Al_2O_3$ $Fe_{9.98}Ca_{2.47}Si_{0.53}Al_{1.00}O_{20}$	–0.4 ± 1.6	–825.9 ±3.1
SFCA-7/7	$0.568Fe_2O_3 \cdot 0.289CaO \cdot 0.062SiO_2 \cdot 0.082Al_2O_3$ $Fe_{9.62}Ca_{2.45}Si_{0.53}Al_{1.39}O_{20}$	1.3 ± 2.1	–845.0 ±3.4
SFCA-5/8	$0.574Fe_2O_3 \cdot 0.298CaO \cdot 0.070\ SiO_2 \cdot 0.058Al_2O_3$ $Fe_{9.84}Ca_{2.55}Si_{0.60}Al_{1.00}O_{20}$	–1.2 ± 2.0	–825.2 ±3.3
SFCA-5/9	$0.561Fe_2O_3 \cdot 0.304CaO \cdot 0.078SiO_2 \cdot 0.057Al_2O_3$ $Fe_{9.70}Ca_{2.62}Si_{0.67}Al_{0.99}O_{20}$	–1.9 ± 2.2	–824.7 ±3.4
SFCA-1	$0.662Fe_2O_3 \cdot 0.286CaO \cdot 0.052Al_2O_3$ $Fe_{15.27}Ca_{3.22}Al_{1.20}O_{28}$	10.5 ± 1.8	–804.7 ±2.7

Вероятно, это может говорить о меньшей термодинамической стабильности фазы SFCA-I, чем пяти изученных фаз SFCA. Вероятно, включение SiO_2 оказывает небольшое энергетически стабилизирующее воздействие на эти родственные семейства материалов. Предполагая, что теплоемкости изученных фаз при 298-1673К аналогичны теплоемкости смеси бинарных оксидов, их энтальпии образования при температурах, используемых в доменной печи, также будут близки к нулю.

Далее были измерены энтальпии сброса-растворения для этих фаз SFCA и бинарных оксидов (CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2) в расплавленной 4-х компонентной системе, моделирующей состав шлака доменной печи (CaO (45.9 мол. %), SiO_2 (35.1 мол.%), Al_2O_3 (8.3 мол.%), MgO (10.7 мол.%)) при температуре эксплуатации самой печи 1723К (таблица 5). Совпадение энтальпий растворения, полученных по растворению в шлаке и в борате свинца (таблицы 5 и 6), подтверждает согласованность данных.

Таблица 5 – Термоциклы для предсказания энтальпий сброса-растворения фаз SFCA в шлаке

Реакции термоцикла	Энтальпии (ΔH), кДж/моль*
(1) $(a/2)Fe_2O_3$ (c, 298К) + bCaO (c, 298К) + $c SiO_2$ (q, 298К) + $(d/2)Al_2O_3$ (c, 298К) → SFCA($Fe_aCa_bSi_cAl_dO_{20}$) (c, 298К)	$\Delta H_1 = \Delta_r H^o$
(2) Fe_2O_3 (c, 298К) → Fe_2O_3(sol., 1723К)	ΔH_2 = 484.3 ± 20.8{21}**
(3) CaO (c, 298К) → CaO (sol., 1723К)	ΔH_3= 70.1 ± 2.4 {15}
(4) SiO_2 (q, 298К) → SiO_2 (sol., 1723К)	ΔH_4 = 77.4 ± 4.4 {8}
(5) Al_2O_3 (c, 298К) → Al_2O_3 (sol., 1723К)	ΔH_5 = 214.7 ± 11.4 {11}
(6) SFCA($Fe_aCa_bSi_cAl_dO_{20}$) (c, 298К) → SFCA($Fe_aCa_bSi_cAl_dO_{20}$) (sol., 1723К), ΔH_6=?	
$\Delta_{ds,\ расч}H$ (SFCA) = $\Delta H_6 = (a/2)*\Delta H_2 + b*\Delta H_3 + c*\Delta H_4 + (d/2)*\Delta H_5 - \Delta_r H^o$	

** – число параллельных измерений указано в фигурных скобках

* – данные экспериментов, проведенных в воздушной атмосфере.

Таблица 6 – Энтальпии сброса-растворения фаз SFCA в шлаках состава (CaO (45.9 мол. %), SiO_2 (35.1 мол. %), Al_2O_3 (8.3 мол. %), MgO (10.7 мол. %) при 1723 К

Образец	Брутто-состав (в расчете на 1 моль смеси оксидов)	$\Delta_{ds,\ расч}H$ (кДж/моль) (расчет) *	$\Delta_{ds,\ изм}H$ (кДж/моль) (эксперимент)
SFCA-3/7	$0.608Fe_2O_3 \cdot 0.294CaO \cdot 0.063SiO_2 \cdot 0.036Al_2O_3$	327.7 ± 24.3	330.6 ± 35.0 {8}*
SFCA-5/7	$0.588Fe_2O_3 \cdot 0.291CaO \cdot 0.062SiO_2 \cdot 0.059Al_2O_3$	323.0 ± 24.3	323.6 ± 28.6 {8}*
SFCA-7/7	$0.568Fe_2O_3 \cdot 0.289CaO \cdot 0.062SiO_2 \cdot 0.082Al_2O_3$	316.5 ± 24.3	304.4 ± 30.9 {8}*

* – рассчитано с использованием энтальпий сброса-растворения оксидов в шлаке по таблице 5
** – число параллельных измерений указано в фигурных скобках.

Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие переменных количеств SFCA по сравнению с эквивалентным количеством бинарных оксидов в шлаке окажет незначительное влияние на общий тепловой баланс во время образования шлака, также по результатам работы был скорректирован расход кокса. Химическое замещение в четырехкомпонентной системе SFCA следует схеме $2(Fe, Al)^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+}+Si^{4+}$. Однако общее количество катионов в анализируемом составе не дает идеального стехиометрического соотношения, и точные заполнения позиций неизвестны, поэтому вклад конфигурационной энтропии в функцию Гиббса не может быть вычислен строго. Вероятно, термодинамическая стабильность SFCA возникает из-за энтропийного ($T\Delta S$) члена, а не из-за энтальпийной стабилизации (подтверждая стабилизацию фаз этого типа за счет их конфигурационных энтропий, возникающих из-за беспорядочного распределения катионов по атомным позициям структуры).



Глава 5 посвящена получению, изучению строения и свойств некристаллических фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами. Некристаллические вещества могут быть получены различными методами, например, такими как закалка из расплава с образованием стекла, плазменно-химическое осаждение из паровой фазы, радиационное разрушение и низкотемпературный синтез из водного раствора и другими способами. В данной работе были изучены литий-боратные стекла, пленки на основе оксикарбидов кремния и аморфные гид-

роксокарбонаты редкоземельных элементов. Рентгеноаморфную природу подтверждали отсутствием рефлексов отражения на дифрактограммах изучаемых фаз. Особенности строения определяли методами спектроскопии, а в случае системы с рзэ методом парной функции распределения. Глава 5 содержит три раздела.

В **разделе 5.1.** представлены результаты изучения некристаллических материалов (пленок) на основе SiOCH, которые представляют интерес для многочисленных приложений в микроэлектронике. Эти образцы имеют низкие показатели диэлектрической проницаемости k, что важно для создания новых межметаллических диэлектриков при уменьшении размеров интегральных микросхем. Образцы были получены методом плазменно-химического осаждения из паровой фазы. Изучение этих пленок методом колебательной спектроскопии показало наличие полос, отвечающих колебаниям связей Si-O, Si-C, Si-CH_3. Это позволило предположить наличие в структуре группировок, подобных SiO_4-тетраэдрам, в которых один или несколько атомов кислорода замещены на группировки CH_3 (кремний в тетраэдрической координации связан как с углеродом, так и с кислородом, O-Si-C). Хотя образцы проявляют химическую стабильность при осаждении, они имеют тенденцию терять водород и углерод (как лабильные органические группы) и превращаться в SiO_2 во время термического отжига и других процессов изготовления. Поэтому знание их термодинамических свойств необходимо для понимания условий, при которых они могут быть стабильными.

Методом окислительной калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия определены энтальпии образования ($\Delta_f H^o$, 298K) (таблица 7) аморфных пленок SiOCH, которые соответствуют реакции (14):

a Si (s, 298K) + $(b/2)$ O_2 (g, 298K) + c C (s, 298K) + $(d/2)$ H_2 (g, 298K) → → $Si_aO_bC_cH_d$ (s, 298K)	(14)

Энтальпии окисления ($\Delta_{ox} H^o$, 298K) соответствуют реакции (15):

$Si_aO_bC_cH_d$ (s, 298K) + $(a + c + d/4 - b/2)$ O_2 (g, 298K) → → a SiO_2 (cristobalite, 298K) + c CO_2 (g, 298K) + $(d/2)$ H_2O (l, 298K)	(15)

Показано, что ($\Delta_f H^o$, 298K) становятся более отрицательными с уменьшением содержания углерода и водорода в их составе (рисунок 12).

Аморфные фазы SiOCH проявляют термодинамическую стабильность по сравнению со смесью образующих их элементов при комнатной температуре (таблица 7), но интерес для практики представляют энтальпии реакций образования аморфных пленок из составляющих их кристаллических компонентов: SiO_2 (кристобалит), SiC, C(графит), (Si) и газообразного H_2, которые, в зависимости от стехиометрии, соответствует уравнению (16) или уравнению (17).

$(a - b/2)$ SiC (s, 298K) + $(b/2)$ SiO_2 (cristobalite, 298K) + $(c - a + b/2)$ C (s, 298K) + $(d/2)$ H_2 (g, 298K) → $Si_aO_bC_cH_d$ (s, 298K)	(16)
c SiC (s, 298K) + $(b/2)$ SiO_2 (cristobalite, 298K) + $(a - c - b/2)$ Si (s, 298K) + $(d/2)$ H_2 (g, 298K) → $Si_aO_bC_cH_d$ (s, 298K)	(17)

Таблица 7 – Экспериментальные энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^o$,1075K), энтальпии окисления при комнатной температуре (ΔH^o_{ox}, 298K), энтальпии образования (Δ_fH^o, 298K) и энтальпии образования (Δ_rH^o, 298K) фаз SiOCH из других соединений.

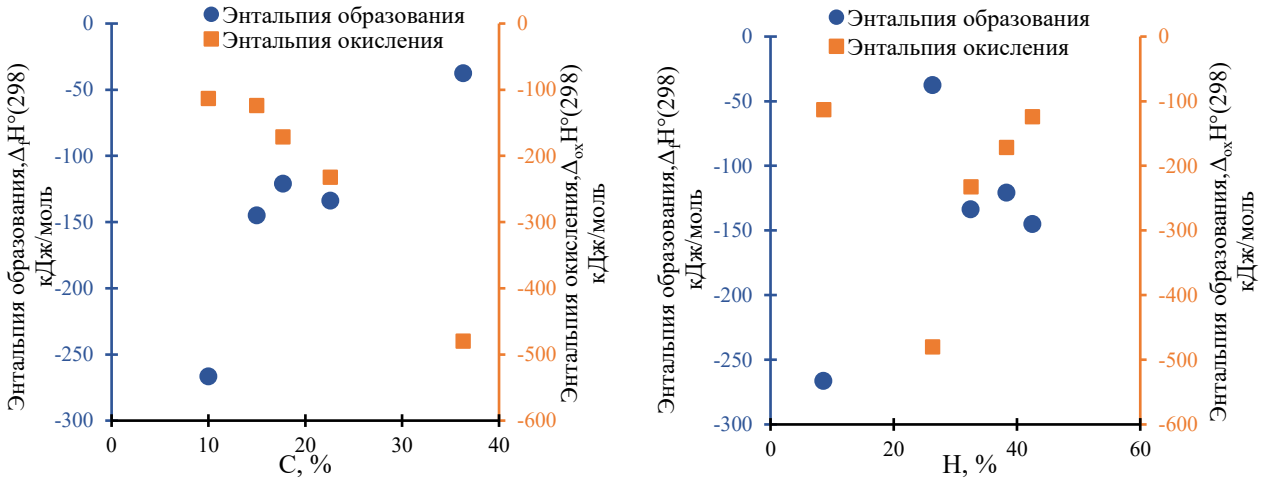
Состав* $Si_aO_bC_cH_d$ *(a+b+c+d=1)*	$\Delta_{ds}H^o$(1075K) (кДж/моль)	$\Delta_{ox}H^o$(298K) (кДж/моль)	Δ_fH^o(298K) (кДж/моль)	Δ_rH^o(298K) (кДж/моль)	k
$Si_{0.371}O_{0.003}C_{0.363}H_{0.263}$	-458.3 ± 5.8{7}[а]	-479.9 ± 5.8	-37.5 ± 6.2	-9.6 ± 6.3[б]	7.2
$Si_{0.254}O_{0.196}C_{0.226}H_{0.325}$	-211.0 ± 2.8{8}	-232.4 ± 2.8	-133.7 ± 3.5	-33.3 ± 7.5[в]	4.8
$Si_{0.185}O_{0.256}C_{0.177}H_{0.383}$	-150.0 ± 1.2{8}	-171.5 ± 1.2	-120.9 ± 2.4	-0.5 ± 7.1[в]	3.05
$Si_{0.164}O_{0.261}C_{0.150}H_{0.425}$	-101.7 ± 1.5{8}	-123.8 ± 1.5	-145.0 ± 2.6	-24.0 ± 7.1[в]	3.3
$Si_{0.361}O_{0.452}C_{0.100}H_{0.086}$	-94.7 ± 0.7{8}	-113.2 ± 0.7	-266.5 ± 2.2	-53.9 ± 7.0[б]	4.2

* – образцы расположены в порядке уменьшения содержания в них углерода.

[а] неопределенность — удвоенное стандартное отклонение от среднего. Число в фигурных скобках — количество экспериментов.

[б] Δ_rH^o рассчитана по уравнению (16) согласно стехиометрии.

[в] Δ_rH^o рассчитана по уравнению (17) согласно стехиометрии.



(а) зависимость энтальпий образования и окисления от содержания углерода

(б) зависимость энтальпий образования и окисления от содержания водорода.

Рисунок 12 –Зависимость энтальпий образования и окисления от содержания углерода и водорода в исследуемых фазах.

Для промышленного применения важными являются реакции, обратные (16) и (17), т.е. представляющие собой возможное разложение фаз SiOCH до наиболее стабильных бинарных кристаллических компонентов с выделением водорода, которая может протекать во время обработки пленок и/или их термического отжига.

Таблица 8. – Энтальпии ($\Delta_r H^o$), энтропии ($\Delta_r S^o$) и функции Гиббса ($\Delta_r G^o$) реакций образования из соединений при комнатной температуре и соответствующая температура разложения для различных фаз SiOCH

Состав	$\Delta_r H^0$ (кДж/моль)*	$\Delta_r S^0$ (Дж/(К·моль))**	$\Delta_r G^0$ (кДж/моль)	$T_{разл}$ (K)
$Si_{0.254}O_{0.196}C_{0.226}H_{0.325}$	-33.27 ± 3.01	-44.60 ± 0.02	-19.97 ± 3.01	745.9
$Si_{0.371}O_{0.003}C_{0.363}H_{0.263}$	-9.57 ± 6.30	-23.85 ± 0.18	-2.45 ± 6.30	401.1
$Si_{0.361}O_{0.452}C_{0.100}H_{0.086}$	-53.85 ± 1.39	-57.80 ± 0.26	-36.62 ± 1.40	931.7

*данные таблицы 7; ** литературные данные

Фазы SiOCH обладают отрицательной функцией Гиббса реакции образования из компонентов при 298К (таблица 8), т.е. они термодинамически стабильны в отношении этих компонентов. Поскольку энтропия реакции образования отрицательна, а реакции разложения положительна, т.к. будет выделяться газообразный водород, то с ростом температуры равновесие реакции будет сдвигаться в сторону разложения фаз SiOCH. Энтальпийное слагаемое по-прежнему будет доминировать в общей оценке стабильности этих фаз. Используя значения энтальпий и энтропий реакций (16) и (17), можно оценить минимальные температуры разложения фаз SiOCH при давлении водорода 1 атм (при которых изменение функции Гиббса становится равным нулю). Температуры разложения находятся в интервале 400-900К, что находится в диапазоне типичных температур обработки пленок в микроэлектронике. Таким образом, можно сделать вывод, что все изученные фазы SiOCH становятся термодинамически нестабильными или метастабильными при температурах обработки или ниже, и, таким образом, будут иметь тенденцию терять водород в процессе обработки. Поэтому необходимо минимизировать время обработки при как можно более низкой температуре, чтобы минимизировать термодинамически выгодные реакции разложения.

В **разделе 5.2.** представлены результаты изучения аморфных карбонатов редкоземельных элементов. Фазы были получены гидротермальным методом с использованием гидролиза мочевины и осаждением из раствора при комнатной тем-

пературе. Комплексная характеризация методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа с масс-спектральным анализом выделяющихся газов показала рентгеноаморфный характер их структуры и нестехиометрический состав относительно карбонатов и гидроксокарбонатов. Поэтому мы считаем их, скорее не аморфными карбонатами, а аморфными прекурсорами для дальнейшего получения кристаллических материалов. Аморфные прекурсоры обычно первыми зарождаются и выпадают в осадок из пересыщенных растворов; они представляют собой твердые частицы в нанометровом диапазоне. Это самая ранняя стадия генезиса твердого вещества. Контроль их устойчивости и направление их кристаллизации в сторону получения целевых продуктов являются важными задачами нанотехнологии. Для достижения такого контроля необходимы фундаментальные знания структуры, термодинамики, кинетики и путей реакций, связывающих аморфные прекурсоры и кристаллические продукты.

Для определения строения аморфных карбонатов РЗЭ в данной работе был использован метод анализа распределения парных функций (PDF – pair distribution function). На рисунке 13 видно, что локальное упорядочение во всех образцах идентично, причем образцы Yb и Nd имеют локальную структуру только в области не далее 7Å и содержат частицы размером такого порядка, а образцы с Dy – не далее 9 Å. Сравнение экспериментальных кривых PDF образцов Nd и Dy с теоретически построенными кривыми для разных структур карбонатов РЗЭ показало, что набольшее соответствие наблюдается для структуры бастнезита состава $NdCO_3OH$ и $DyCO_3OH$.

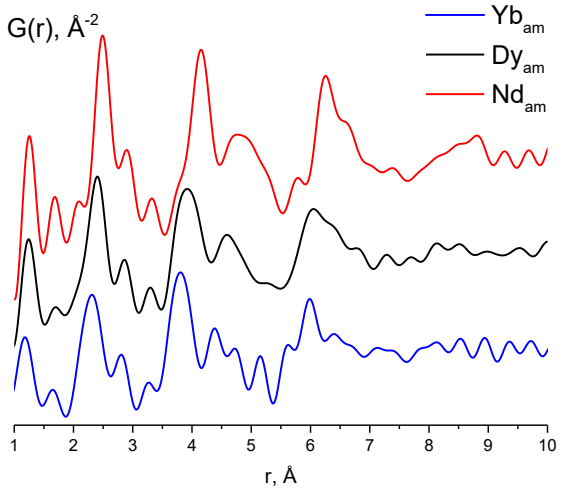


Рисунок 13 – Кривые PDF некристаллических карбонатов Yb, Dy, Nd.

В данной работе впервые были выполнены термодинамические исследования аморфных прекурсоров в системе карбонатов редкоземельных элементов RE_2O_3–CO_2–H_2O (RE – La, Nd, Dy, Yb). Методом калориметрии сброса-растворения в мо-

либдате натрия определены их энтальпии образования и энтальпии реакций образования из оксидов при комнатной температуре. Показано, что они становятся более отрицательными в порядке, представленном в таблице 9.

Таблица 9. − Термохимические величины для карбонатов и оксидов редкоземельных элементов. Данные приведены на моль RE_2O_3 и других компонентов во всех случаях.

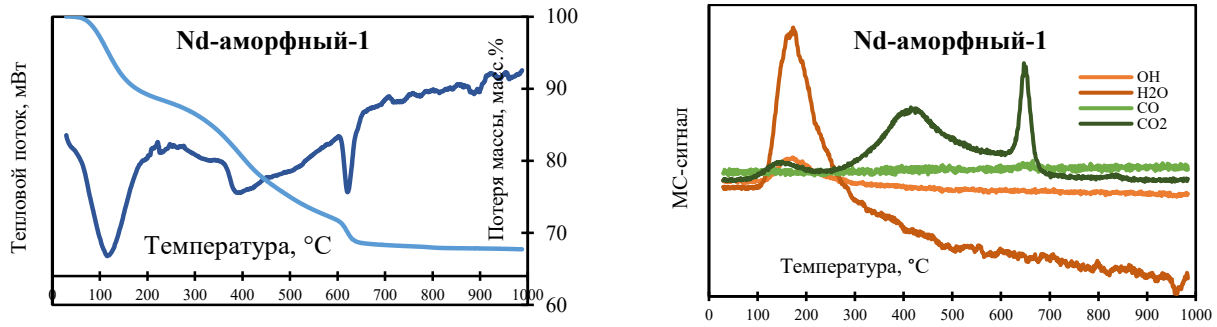
Состав	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{ds}H^o$ (973K), кДж/моль	Энтальпия реакции образования из оксидов Δ_rH^o(298K), кДж/моль	Энтальпия образования Δ_fH^o(298K), кДж/моль
La-содержащие фазы			
$La_2O_3 \cdot 2.6CO_2 \cdot 6.2H_2O$ (аморфн.)	633.7 ± 4.5	- 339.7 ± 5.5	- 4931.2 ± 5.8
$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (к)	911.1 ± 5. 7	- 480.0 ± 6.5	- 5738.8 ± 6.7 - 5687.7*
2 (орто-$La(OH)(CO_3)$) (к)	362.8 ± 4.8*	- 454.8 ± 5.7*	- 3319.2 ± 9.0*
2 (гекс-$La(OH)(CO_3)$) (к)	301.1 ± 0.9*	- 393.1 ± 3.3*	- 3257.56 ± 5.1*
$La_2O_2CO_3$ (к)		- 198.0 ± 1.7*	- 2776.6 ± 2.4*
La_2O_3 (к)	-225.1 ± 3.2*	0	- 1791.6 ± 1.0*
Nd-содержащие фазы			
$Nd_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 5.6H_2O$ (аморфн.-1)	516.2 ± 7.0	- 214.6 ± 7.8	- 4555.3 ± 8.4
$Nd_2O_3 \cdot 2.7CO_2 \cdot 3.9H_2O$ (аморфн.-2)	510.9 ± 7.2	- 316.57 ± 8.0	- 4316.2 ± 8.6
$Nd_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (к)	564.8 ± 5.6**	- 355.2±4.4**	- 4486.1±2.9*
2 $Nd(OH)(CO_3)$(гекс.) (к)	299.8 ± 5.0*	- 330.0± 6.1*	- 3209.8±11.5*
$Nd_2O_2CO_3$(к)	45.3 ± 0.7*	- 176.4 ± 4.7*	- 2770.2±5.0*
Nd_2O_3 (к)	-163.4 ±3.4*	0	- 1806.8 ± 3.0*
Dy-содержащие фазы			
$Dy_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 3.1H_2O$ (аморфн.)	424.5 ± 4.3	- 247.5 ± 4.8	- 3945.4 ± 7.1
$Dy_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (к)	447.7±10.2**	- 258.8±9.9**	- 4160.2 ± 8.4*
2 $Dy(OH)(CO_3)$(орто) (к)	285.7 ± 3.1*	- 267.4±3.8*	- 3203.7± 10.3*
Dy_2O_3(к)	-114.9 ±2.2*	0	- 1863.4 ± 5.0*
Yb-содержащие фазы			
$Yb_2O_3 \cdot 1.9CO_2 \cdot 3.4H_2O$ (аморфн.)	380.5 ± 6.24	- 183.3 ± 7.0	- 3704.5 ± 11.1
$Yb_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ (к)	382.7±9.5**	- 246.5±9.0**	- 3813.3 ± 2.5*
Yb_2O_3(к)	-98.5 ± 3.2*	0	- 1814.6 ± 8.5*

* литературные данные

** - пересчитано из величины Δ_fH^o(298K), которая известна в литературе.

Фактически, аморфные фазы всех исследованных редкоземельных элементов занимают промежуточное положение по энтальпии между бинарными и тройными фазами и, таким образом, могут рассматриваться как истинные прекурсоры или промежуточные фазы для образования гидратированных кристаллических фаз в изучаемых тройных системах.

Вероятно, в данных системах эндотермическая потеря воды и углекислого газа и экзотермическая кристаллизация происходят одновременно и не могут быть разделены (рисунок 14). Т.к. составы аморфных прекурсоров отличаются от стехиометрических составов кристаллических карбонатов и гидроксокарбонатов, то прямой расчет энтальпии кристаллизации невозможен, поэтому были рассчитаны энтальпии возможных превращений этих прекурсоров в кристаллические фазы с выделением H_2O и/или CO_2 и оценены возможные пути реакции.



(а) *(б)*

Рисунок 14 – ДСК, ТГ *(а)* и масс-спектры выделяющихся газов *(б)* для аморфного прекурсора карбоната неодима $Nd_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 5.6H_2O$(аморфн.-1)

Например, для аморфного карбоната лантана рассчитали пути его возможного превращения в разные продукты.

Путь 1	$La_2O_3 \cdot 2.6CO_2 \cdot 6.2H_2O$ (аморфный) + 0.4 CO_2(г) + 1.8H_2O (ж) → $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (к.)
	$\Delta_rH = (-138.9 \pm 11.6)$ кДж/моль, $\Delta_rS < 0$
Путь 2	$La_2O_3 \cdot 2.6CO_2 \cdot 6.2H_2O$ (аморфный) → $2LaOHCO_3(\equiv La_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot H_2O)$(к., орторомб.) +0.6 CO_2(г.) + 5.2 H_2O (ж)
	$\Delta_rH = (-112.7 \pm 11.3)$ кДж/моль, $\Delta_rS > 0$
Путь 3	$La_2O_3 \cdot 2.6CO_2 \cdot 6.2H_2O$ (аморфный) → $2LaOHCO_3(\equiv La_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot H_2O)$ (к., гекс.) +0.6 CO_2(г) + 5.2 H_2O (ж)
	$\Delta_rH = (-51.0 \pm 10.2)$ кДж/моль, $\Delta_rS > 0$

Константа равновесия первого пути будет обратно пропорциональна парциальному давлению CO_2 и H_2O. Следовательно, вероятность образования простого карбоната из аморфного предшественника, увеличивается с понижением температуры и увеличением парциального давления углекислого газа. Для путей 2 и 3 энтропия, в отличие от пути 1, будет положительной, так как продуктами реакции будут газ и жидкость. Константа равновесия этой реакции прямо пропорциональна парциальному давлению CO_2 и водяного пара. Следовательно, вероятность путей 2

и 3 (образования гидроксокарбонатов) возрастает с повышением температуры и уменьшением парциального давления углекислого газа.

Аналогичные результаты получили для аморфных прекурсоров Nd, синтезированных разными методами: прямым осаждением из раствора соли неодима карбонатом натрия при комнатной температуре и гидролизом мочевины в гидротермальных условиях.

Образец Nd-аморфный-1 $Nd_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 5.6H_2O$

Путь 1	$Nd_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 5.6H_2O$(аморфный)+0.6 CO_2 (г) → $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$(к)+1.6H_2O(ж)
	$\Delta_r H = (-145.0 \pm 8.9)$ кДж/моль, $\Delta_r S < 0$
Путь 2	$Nd_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 5.6H_2O$ (аморфный) → $2NdOHCO_3$(≡$Nd_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$) (к., гекс.) + 0.4 CO_2(г) + 4.6 H_2O (ж);
	$\Delta_r H = (-118.9 \pm 7.4)$ кДж/моль, $\Delta_r S > 0$

Образец Nd-аморфный-2 $Nd_2O_3 \cdot 2.7CO_2 \cdot 3.9H_2O$

Путь 1	$Nd_2O_3 \cdot 2.7\ CO_2 \cdot 3.9H_2O$ (аморфный) + $0.3CO_2$ (г) + $0.1H_2O$ (ж) → $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (к)
	$\Delta_r H(23) = (-41.8 \pm 9.1)$ кДж/моль, $\Delta_r S < 0$
Путь 2	$Nd_2O_3 \cdot 2.7\ CO_2 \cdot 3.9H_2O$ (аморфный) → $2NdOHCO_3$(≡$Nd_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$) (к., гекс.)+ 0.7 CO_2 (г) + 2.9 H_2O (ж)
	$\Delta_r H(24) = (-15.7 \pm 7.6)$ кДж/моль, $\Delta_r S > 0$

Возможные пути превращений фаз в системе $RE_2O_3 - xCO_2 - yH_2O$ (RE – La, Nd) представлены на рисунке 15, который можно проанализировать следующим образом. Если реакции имеют более отрицательные энтальпии по сравнению с другими реакциями, то маловероятно, что энтропийные члены изменят знак стандартной функции Гиббса реакции в исследованном диапазоне температур. Если реакция имеет лишь умеренно отрицательную энтальпию, то энтропийные эффекты могут быть более важными. Кроме того, наблюдаемое образование этих фаз может представлять собой конкуренцию термодинамических и кинетических факторов, особенно при более низкой температуре. Из диаграммы можно сказать, что образование бастнезита ($RE(OH)(CO_3)$, гекс.) будет термодинамически выгодным с повышением температуры, а образование лантанита ($La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$) при ее понижении, что и наблюдается на практике.

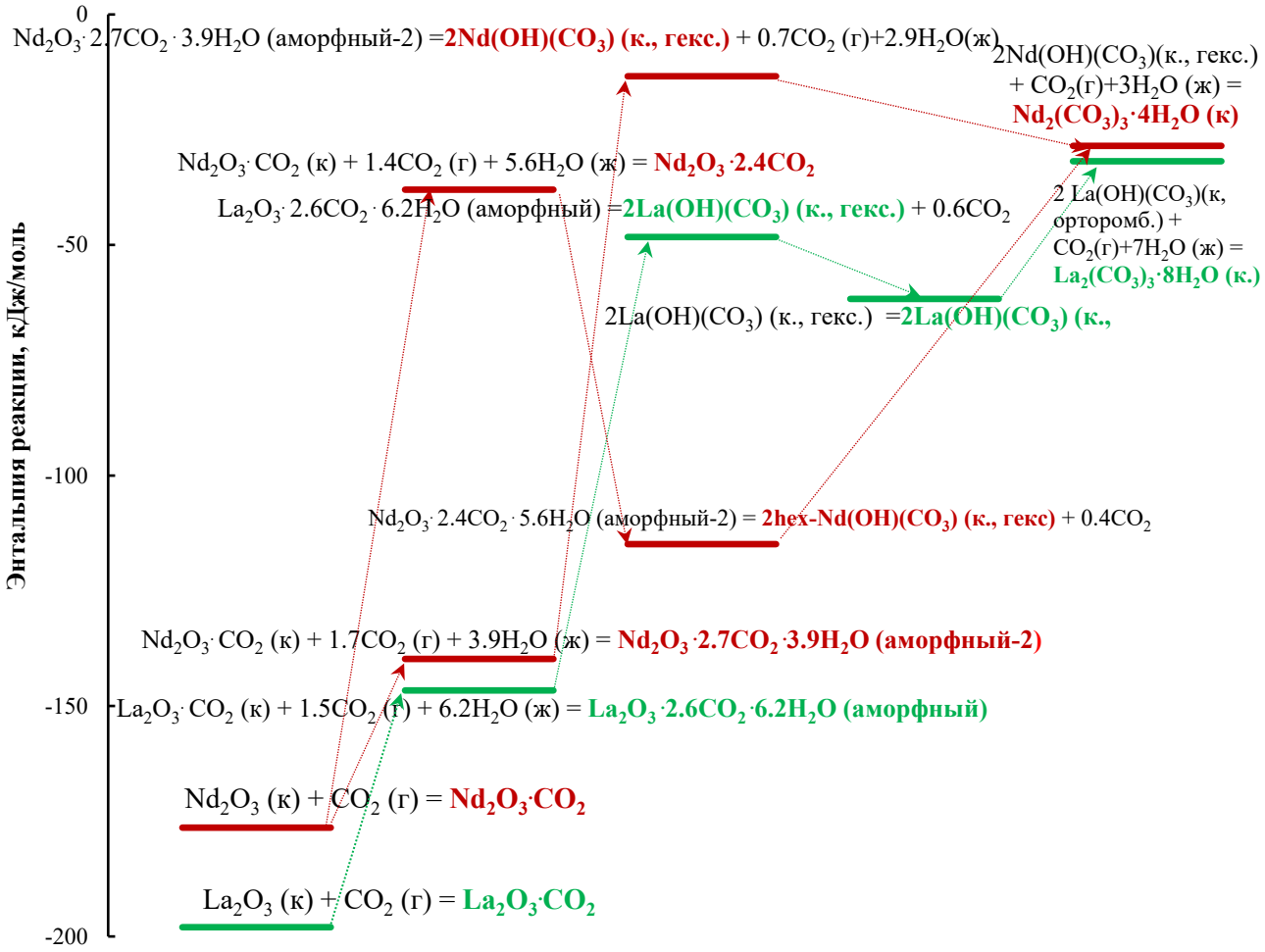


Рисунок 15 – Энтальпийная диаграмма превращений фаз в системах La_2O_3–xCO_2–yH_2O и Nd_2O_3–xCO_2–yH_2O

В **разделе 5.3** представлены результаты изучения литий боратных стекол и кристаллов. Методом калориметрии сброса-растворения в борате свинца определены энтальпии образования стеклообразных и кристаллических боратов лития $x Li_2O \cdot (1-x) B_2O_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$). Энтальпии образования как стекол, так и кристаллов становятся более отрицательными с ростом мольной доли Li_2O до 0.5, при этом таковые для кристаллов всегда более отрицательны, чем для стекол.

Показано, что основным фактором, определяющим отрицательные энтальпии образования как стекол, так и кристаллов является кислотно-основная реакция между Li_2O (модификатором сетки) и B_2O_3 (кислотным формирователем сетки) (уравнения 18 и 19), приводящая к образованию тетраэдрически координированного бора, а также увеличению его доли по сравнению с планарным ионом BO_3^{3-} при росте содержания оксида лития (рисунок 16).

Таблица 10. – Нормализованные составы образцов, энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^o$) в борате свинца и энтальпии реакций образования из оксидов (Δ_rH^o) и энтальпии образования (Δ_fH^o)

Состав	x	$\Delta_{ds}H^o$ (кДж/моль)	Δ_rH^o (кДж/моль)	Δ_fH^o (кДж/моль)
Стеклообразные фазы				
$0.2Li_2O{\cdot}0.8B_2O_3$	0.20	68.1±0.8{8}[а]	-33.6±1.5	-1170.9±2.3
$0.25Li_2O{\cdot}0.75B_2O_3$	0.25	75.3±0.5{8}	-43.8±1.2	-1147.5±2.3
$0.287Li_2O{\cdot}0.713B_2O_3$	0.29	78.5±0.8{8}	-49.2±1.4	-1126.7±2.3
$0.333Li_2O{\cdot}0.667B_2O_3$	0.33	81.6±0.3{8}	-55.2±1.1	-1102.9±2.3
$0.5Li_2O{\cdot}0.5B_2O_3$	0.50	83.5±0.5{8}	-67.3±1.0	-1002.6±2.31
Кристаллические фазы				
$0.2Li_2O{\cdot}0.8B_2O_3$	0.20	76.6±0.2{8}	-42.1±1.2	-1179.4±2.2
$0.25Li_2O{\cdot}0.75B_2O_3$	0.25	106.2±1.0{8}[б]	-57.4±1.1	-1161.1±2.2
$0.333Li_2O{\cdot}0.667B_2O_3$	0.33	99.4±1.9{7}	-73.0±2.2	-1120.8±2.9
$0.5Li_2O{\cdot}0.5B_2O_3$	0.50	93.6±0.6 {10}	-77.4±1.0	-1012.8±2.3

[а] значения в фигурных скобках – это число параллельных измерений; ошибка – это удвоенное стандартное отклонение от среднего.

[б] Энтальпии сброса-растворения измерены при 1073K; все остальные измерены при 973K.

$$x\mathrm{Li_2O}\ (\mathrm{c},\ 298\mathrm{K}) + (1\text{-}x)\mathrm{B_2O_3}\ (\mathrm{c},\ 298\mathrm{K}) \rightarrow x\mathrm{Li_2O}{\cdot}(1\text{-}x)\mathrm{B_2O_3}\ (\mathrm{c},\ 298\mathrm{K}) \quad (18)$$

$$x\mathrm{Li_2O}\ (\mathrm{c},\ 298\mathrm{K}) + (1\text{-}x)\mathrm{B_2O_3}\ (\mathrm{c},\ 298\mathrm{K}) \rightarrow x\mathrm{Li_2O}{\cdot}(1\text{-}x)\mathrm{B_2O_3}\ (\mathrm{gl},\ 298\mathrm{K}) \quad (19)$$

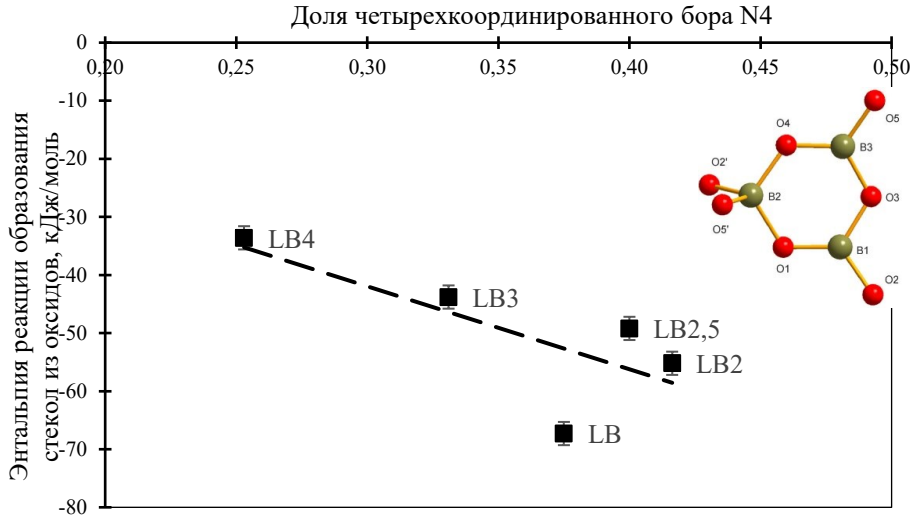


Рисунок 16 – Энтальпия реакций образования стекол из оксидов как функция доли тетраэдрически координированного бора, полученная методом ядерного магнитного резонанса [литературные данные]

Глава 6 посвящена анализу кислотно-основных свойств оксидов, полученных из результатов калориметрии в оксидных расплавах. Основой для расчета энтальпий образования всех изученных фаз является термохимический цикл, использующий энтальпии растворения бинарных оксидов и самих фаз (являющихся сложными оксидными соединениями) в молибдате натрия или в борате свинца. Установление закономерностей изменения соответствующих энтальпий растворения от

факторов, определяющих свойства оксидов, представляет определенный теоретический и практический интерес.

Оксиды с низкой электроотрицательностью (щелочных и щелочноземельных металлов), которые являются сильными донорами оксидных ионов, проявляют отрицательные энтальпии растворения (выше −100 кДж/моль оксидного иона) (рисунок 17). Их энтальпии растворения становятся более отрицательными с уменьшением электроотрицательности в ряду Li, Na, K и Mg, Ca, Sr, Ba в калориметрических растворителях: молибдате натрия и борате свинца.

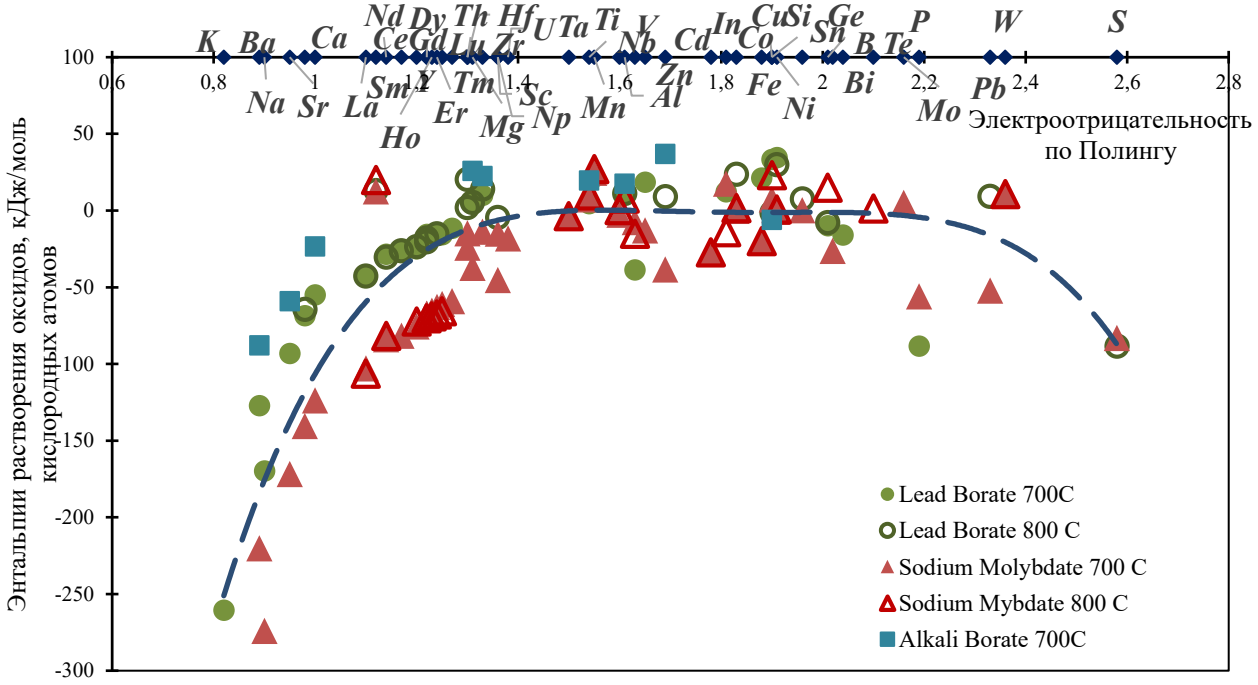


Рисунок 17 – Энтальпии растворения бинарных оксидов в зависимости от электроотрицательности оксидобразующего элемента по Полингу для разных калориметрических растворителей.

Оксиды с высокой электроотрицательностью (ЭО), включая P_2O_5, SiO_2, GeO_2 и другие кислотные оксиды, имеют более отрицательные энтальпии растворения в менее кислотном растворителе (борате свинца). Остальные оксиды с промежуточной электроотрицательностью (амфотерные оксиды) имеют энтальпии растворения от +50 до −100 кДж/моль, причем многие близки к нулю. Данные на рисунке 17 показаны на моль оксидного иона, поскольку это вид, напрямую взаимодействующий посредством кислотно-основных реакций со сложными анионными видами в расплаве.

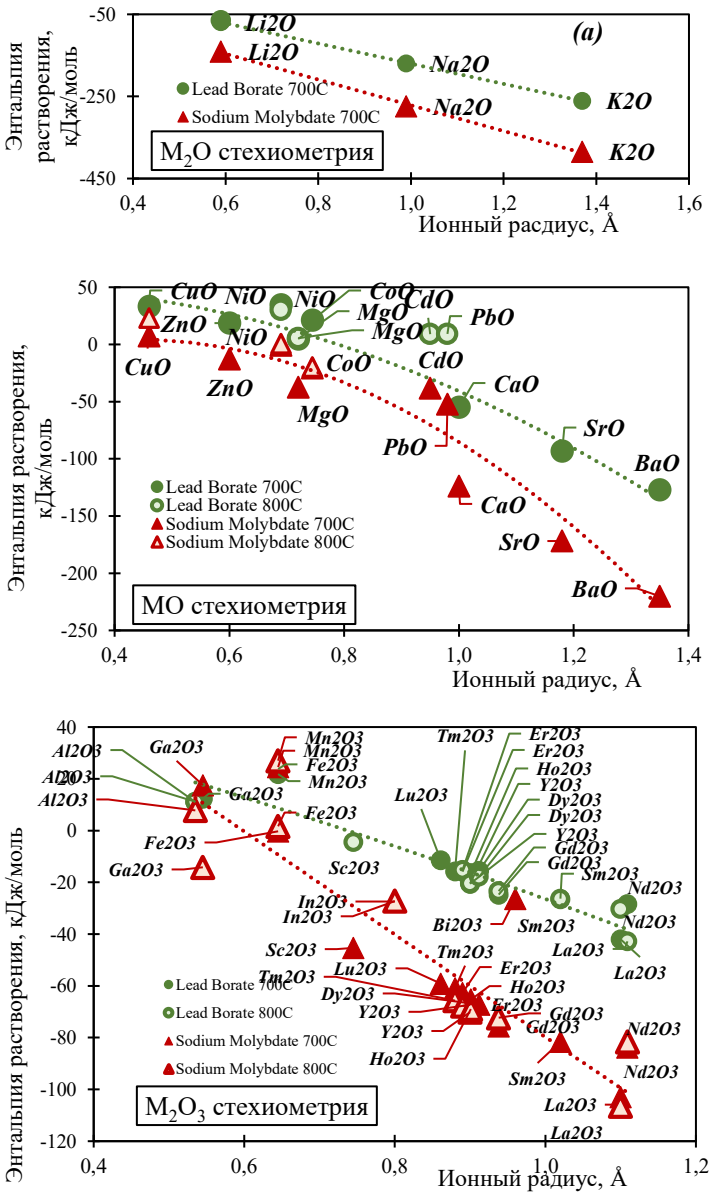


Рисунок 18.– Энтальпии растворения оксидов в борате свинца и молибдате натрия в зависимости от ионного радиуса оксид образующего элемента, по группам в соответствии со стехиометрией по наивысшей степени окисления оксид образующего элемента. (*а*) – M_2O стехиометрия; (*б*) – MO стехиометрия; (*в*) – M_2O_3 стехиометрия.

Аналогичные выводы получаются, если анализировать свойства оксидов в меньших группах на основе расположения оксид-образующего элемента в Периодической таблице, отражая тип его валентных электронов и структурные типы оксидов, например, флюорит, рутил и каменная соль. Поскольку стехиометрия и ионный радиус являются основными детерминантами структуры и свойств в ионных системах, были получены зависимости энтальпий растворения оксидов в зависимости от ионного радиуса соответствующего элемента (радиуса, соответствующего координационному окружению и степени окисления элемента в структуре соответствующего оксида), разделяя их на стехиометрические группы (рисунок 18).

Для M_2O (щелочи), MO (щелочноземельные и d-элементы) и M_2O_3 (оксиды алюминия, марганца, железа, галлия и лантаноидов) энтальпии растворения во всех расплавах становятся более отрицательными с увеличением ионного радиуса (рисунок 18). Зависимость хорошо описывается полиномом второго порядка, подтверждая более сильную, чем линейная, зависимость энтальпии от размера ионов. В группе стехиометрии MO преобладают элементы в степени окисления +2, образующие оксиды со структурой каменной соли. В группе стехиометрии M_2O_3 присутствуют оксиды лантаноидов С-

типа. Подобное поведение для всех трех групп соответствует усилению основных свойств в данной группе с увеличением порядкового номера в Периодической таблице. Для оксидов стехиометрии MO_2, M_2O_5 и MO_3 зависимость не показывает четко выраженной тенденции.

Согласованность результатов для разных систем подтверждает хорошую применимость ионной модели для этого типа взаимодействия. Подобные тенденции получаются при использовании шкалы Малликена и при использовании ЭО не только элементов, но и оксидов.

Связь значений энтальпий с кислотно-основными свойствами оксидов обеспечивает понимание протекающих процессов, а также помогает прогнозировать энтальпии растворения, которые невозможно определить экспериментально в отдельных экспериментах, выбирать подходящие растворители (оксидные расплавы) как для калориметрии, так и для роста кристаллов.

Полученную общую закономерность кислотно-основного взаимодействия применили к сложным алюмосиликатным расплавам. Интерес к ним связан с большим практическим значением растворения оксидов в силикатных расплавах как для геологии, так и для материаловедения. Природные силикатные расплавы содержат значительные количества оксидов многих элементов. Процессы растворения этих оксидов, их кристаллизации, разделения фаз и уравновешивания с H_2O и CO_2 приводят к богатому разнообразию пород, образующихся в метаморфических и магматических средах. Образующиеся минералы и их составы в значительной степени определяются термодинамикой равновесий кристалл-расплав и, таким образом, контролируются кислотно-основными свойствами этих расплавов. В керамических системах «флюсы» (смеси оксидов или фторидов с низкой температурой плавления) используются для выращивания кристаллов технологически важных соединений. В керамической технологии также часто образуется стеклообразная фаза, которая может быть желательным или нежелательным продуктом. Во всех этих случаях фазовые равновесия и реакции тесно связаны с кислотно-основными свойствами расплавов и оксидов, которые растворяются в них. Поэтому мы исследовали вопрос, следуют ли систематики, разработанные выше для кислотно-основ-

ной химии в простых низкоплавких оксидных растворителях, аналогичным тенденциям, когда растворитель представляет собой многокомпонентный алюмосиликатный расплав при более высокой температуре.

На рисунке 19 представлены энтальпии растворения (на моль оксидного иона) SiO_2 в зависимости от мольной доли кремнезема (или оксида алюминия плюс кремнезем) для различных расплавов. Энтальпия растворения становится более отрицательной с уменьшением кислотности, отражая уменьшение термодинамической активности кремнезема по мере уменьшения его концентрации. На рисунке 20 показаны энтальпии растворения некоторых выбранных оксидов в системах CMAS, отличающихся содержанием кислотного компонента (SiO_2) на 7 мол. %. (кривая для 35% получена при исследовании шлаковых систем в данной работе, кривая для 42% литературные данные по исследованию коррозии поверхностей реактивных двигателей нагретой силикатной пылью).

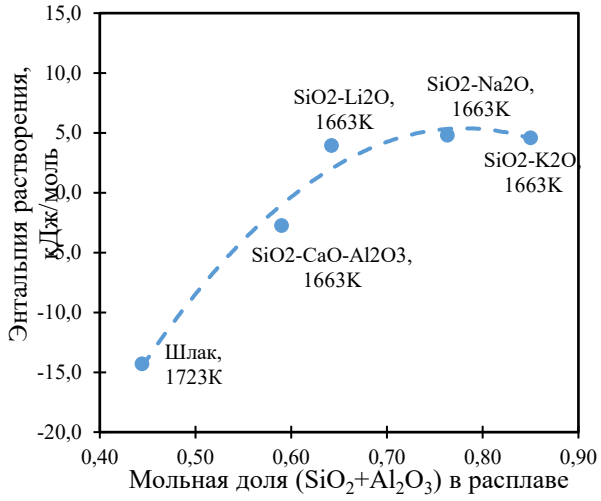


Рисунок 19 – Энтальпия растворения SiO_2 от мольной фракции (SiO_2+Al_2O_3) в расплаве для разных силикатных расплавов при температурах 1663-1723K

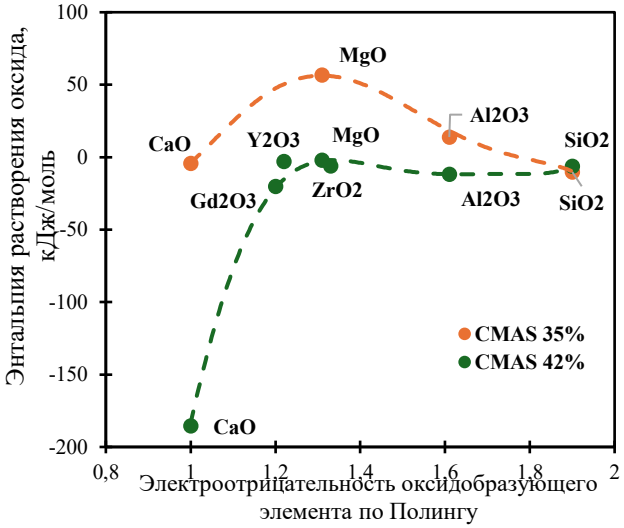


Рисунок 20 –Энтальпии растворения бинарных оксидов (кДж/ моль атомов кислорода) в системах CMAS с содержанием 35 и 42 мол.% SiO_2

С увеличением электроотрицательности разница в энтальпиях растворения оксидов уменьшается и практически исчезает. Наибольшую разницу имеет оксид кальция, самый основной оксид, и его энтальпия растворения более отрицательна в более кислом расплаве. Для магнезии эта разница уже меньше, хотя ее энтальпия растворения также более отрицательна в более кислом расплаве. Для кремнезема практически нет различий в энтальпиях растворения в этих двух расплавах.

Таким образом, рассмотренное сейчас растворение оксидов в силикатном расплаве представляет собой кислотно-основную реакцию между оксидом и расплавом, которая подобна образованию тройной (и более сложной) оксидной фазы из составляющих ее бинарных оксидов: $AO + BO + SiO_2 \rightarrow ABSiO_4$. В таком случае, чем больше разница в кислотно-основных свойствах компонентов, тем более отрицательна будет энтальпия реакции образования тройной фазы из оксидов. Так, например, энтальпии щелочных силикатов будут более отрицательны, чем у щелочноземельных силикатов, и у обоих более отрицательны, чем у редкоземельных силикатов (на сопоставимой молярной основе, напр., один моль оксидных ионов). Очевидно, что для других солей щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов (например, для их фосфатов, карбонатов, боратов и др.) будут наблюдаться похожие закономерности. Поэтому была проведена оценка энтальпий реакций образования соединений из оксидов в рамках кислотно-основной теории. Например, образование фосфатов сложного катионного состава можно представить, как кислотно-основное взаимодействие между образующими его оксидами по реакции (20):

$$T^I_2O\ (к, 298\ К) + 1.5ZrO_2\ (к, 298\ К) + 0.5MgO\ (к, 298\ К) + 1.5P_2O_5\ (к, 298\ К) \rightarrow T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3\ (к, 298\ К)\ (T^I – К, Rb, Cs). \quad (20)$$

Кислотность/основность оксидов выражали через ионный потенциал щелочного катиона z/r (z – формальный заряд катиона, r – ионный радиус катиона): чем больше z/r катиона, тем менее основен и более кислотен его оксид. На рисунке 21 показана зависимость Δ_rH^o от ионного потенциала щелочного катиона для кислородных соединений разных структурных типов и составов, содержащих щелочные элементы. Среди них силикаты (титаносиликаты, цеолиты, соединения структурного типа вадеит); фосфаты (соединения структурных типов NASICON, лангбейнит, глазерит); ниобаты (соединения структурного типа перовскит). Несмотря на разнообразие представленных на рисунке структур, для всех из них характерны похожие зависимости: энтальпии становятся более отрицательными с ростом различия кислотно-основных свойств оксидов, составляющих сложное соединение. В пределах конкретного ряда (структурного типа) энтальпии реакций образования из оксидов Δ_rH^o его производных становятся более отрицательными в направлении

Li–Na–K–Rb–Cs с ростом ионного радиуса щелочного катиона, т.е. с ростом его основности.

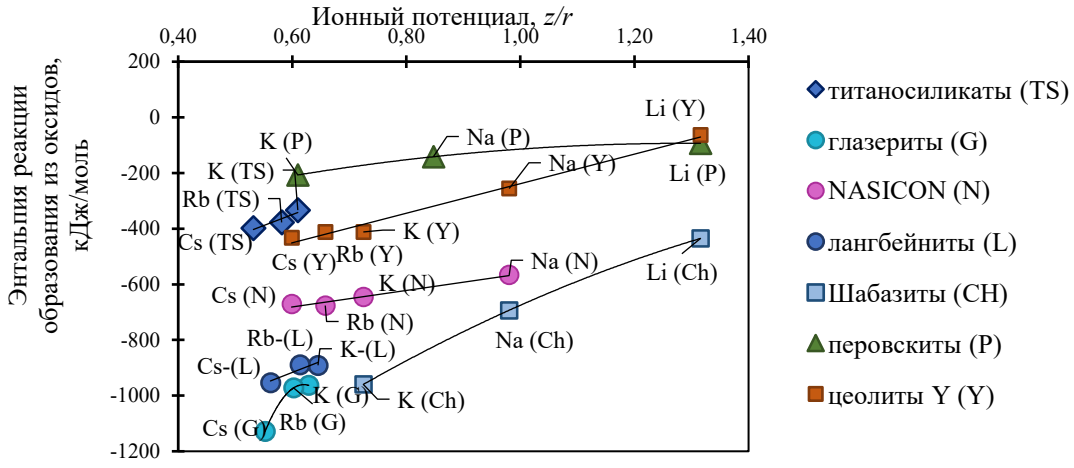


Рисунок 21. – Энтальпии реакций образования из оксидов $\Delta_r H^o$ при 298.15K для соединений разных структурных типов в зависимости от ионного потенциала щелочного катиона в их составах

Основные результаты работы

1. Проведена систематизация структурных типов известных фосфатов со смешанными октаэдро-тетраэдрическими каркасами, содержащими в своем составе элементы в степенях окисления +5 на основе размерных факторов, электронного строения и координационных возможностей. Рассчитаны возможные формульные типы каркасов $\{[T_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, где T_2 – элементы в одинаковых или разных степенях окисления от +1 до +5. Правильность прогнозирования соединений с ожидаемым строением (структурные типы NZP и лангбейнит) и заданными свойствами проверена при синтезе и кристаллографических исследованиях фосфатов Nb и Ta с элементами в степени окисления +3 и щелочными элементами. Методом твердофазной реакции впервые синтезированы фосфаты: $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$), $Na_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \le x \le 1$), $T^{I}_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I}– K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb). Золь-гель методом синтезированы $T^{I}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs). По результатам рентгенофазового и ИК-спектрального анализов установлены области кристаллизации структурных типов NZP и лангбейнита. Методом полнопрофильного анализа данных рентгеновской и нейтронной дифракции выполнено уточнение структуры фосфатов $Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ (1), $NaFeNb(PO_4)_3$(2),

$Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (3), $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (4). Показано, что натрийсодержащие фосфаты (1), (2), (3) для $0 \le x \le 0.4$ кристаллизуются в структурном типе NZP, а калийсодержащие фосфаты (3) для $0.9 \le x \le 1$ и (4) кристаллизуются в структурном типе лангбейнита.

2. Впервые по результатам термохимических исследований определены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^o$) различных фаз:

- методом калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия определены $\Delta_f H^o$ при 298.15 К для фосфатов $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (ряд 1), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (ряд 2), $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I –K, Rb, Cs) (ряд 3);
- методом калориметрии сброса-растворения в расплаве бората свинца определены $\Delta_f H^o$ силикоферритов $Si_{0.5}Fe_{11-x}Ca_{2.5}Al_xO_{20}$ (x = 0.6, 1.0, 1,4); $Si_{0.5+x}Fe_{10-2x}Ca_{2.5+x}AlO_{20}$ (x = 0, 0.07, 0.14) и ферритов $Fe_{15.27}Ca_{3.22}Al_{1.20}O_{28}$ кальция и алюминия, кристаллизующихся в собственных структурных типах (SFCA и SFCA-I); измерены энтальпии сброса-растворения фаз SFCA и бинарных оксидов (CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2) при 1723 К в 4-х компонентной системе (CaO (45.9 мол. %), SiO_2 (35.1 мол.%), Al_2O_3 (8.3 мол.%), MgO (10.7 мол.%)), моделирующей состав шлака доменной печи;
- методом калориметрии сброса-растворения в свинцово-бортный расплав определены энтальпии образования стеклообразных и кристаллических боратов лития $xLi_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ ($0.2 \le x \le 0.5$);
- методом окислительной калориметрии сброса-растворения определены энтальпии образования при комнатной температуре аморфных пленок SiOCH; выполнен расчет функций Гиббса реакций образования этих пленок из твердых (SiO_2, SiC, C) и газообразных (H_2) соединений с использованием литературных данных.

3. Впервые изучена температурная зависимость теплоемкости $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ в интервале 79 - 1140 К методом прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена теплоемкость $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$ в интервале 320-940 К. По полученным данным впервые рассчитаны стандартные термодинамические функции для $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ в интервале температур 0 - 1140 К, для $CsZr_2(PO_4)_3$ и $CsMgPO_4$ с учетом литературных данных в интервале 320 - 950 К.

4. Впервые методом высокотемпературной рентгенографии изучено поведение при нагревании от 293 до 1073 K фосфатов $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \le x \le 1$), от 293 до 900 K фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_2T^{III}_{1.5}T^{V}_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \le x \le 1$). Определены осевые коэффициенты теплового расширения. Выявлены зависимости теплового расширения и его анизотропии от природы катионов и заполнения кристаллографических позиций. Методом электроимпульсного плазменного спекания получены керамические образцы $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $NaFeNb(PO_4)_3$ с относительной плотностью более 99%.
5. Методами гидролиза мочевины и осаждения из раствора получены аморфные прекурсоры (предшественники) кристаллических фаз в системе RE_2O_3–CO_2–H_2O (RE – La, Nd, Dy, Yb). Для них впервые определены стандартные энтальпии образования при комнатной температуре. Рассчитаны энтальпии возможных превращений аморфных прекурсоров в кристаллические продукты разного состава и структуры.

В данной работе на основании анализа значений тепловых эффектов различных процессов с участием исследованных фаз был сделан ряд заключений, представляющих непосредственный практический интерес, которые представлены в разделе Теоретическая и практическая значимость работы.

Выводы

1. Установлено, что независимо от структурного типа каркасы всех фаз $Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ (1), $NaFeNb(PO_4)_3$(2), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (3), $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (4) образованы октаэдрами (Fe, Dy/Nb, Ta)O_6 и тетраэдрами PO_4. Некаркасные позиции остаются вакантными в случае (1), частично занятыми в случае (2) и (3) для $0 \le x \le 0.4$, $x = 0.9$ и полностью занятыми в случае (3) для $x = 1$ и (4).
2. Показано, что энтальпии образования фосфатов переменного состава $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (ряд 1), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) (ряд 2), $T^{I}_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs) (ряд 3) становятся более отрицательными с ростом содержания натрия для ряда (1) и калия – для ряда (2), а также с

ростом радиуса щелочного катиона (ряд 3). Для твердых растворов ряда (1), образованных граничными компонентами в предположении изовалентного изоморфизма с заполнением вакансий, наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения, в то время как растворы ряда (2), образованные граничными членами ряда с разной структурой (изодиморфизм), характеризуются положительными отклонениями.

3. При нагревании фосфатов $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), от 293 до 1073 K и $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_2T_{1.5}T'_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$) от 293 до 900 K возможно плавное изменение параметров теплового расширения за счет изменения катионного состава фосфатов, что представляет интерес для разработки функциональных материалов на основе таких фосфатов.
4. Показано, что фазы SFCA характеризуются близкими к нулю энтальпиями образования из бинарных оксидов, что обуславливает стабилизацию фаз такого типа за счет конфигурационного вклада, связанного с неупорядоченностью заселения атомных позиций.
5. Энтальпии образования при комнатной температуре аморфных пленок SiOCH заметно зависят от содержания водорода и углерода в их составе, при этом энтальпийный вклад является определяющим в оценке термодинамической устойчивости образов, которые стабильны по отношению к образующим их компонентам при комнатных температурах, но имеют тенденцию к разложению в интервале 400-900 К.
6. Показано, что стандартные энтальпии реакций образования из оксидов для кристаллических фаз в системе RE_2O_3–CO_2–H_2O (RE – La, Nd, Dy, Yb) и их аморфных предшественников становятся более отрицательными в ряду $La_2O_3 \rightarrow 2La(OH)_3 \rightarrow 2LaO(OH) \rightarrow La_2O_2CO_3 \rightarrow$ La-прекурсор $\rightarrow 2(LaOHCO_3)$ (гекс.) $\rightarrow 2(LaOHCO_3)$ (орторомб.) $\rightarrow La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $Nd_2O_3 \rightarrow 2Nd(OH)_3 \rightarrow 2NdO(OH) \rightarrow Nd_2O_2CO_3 \rightarrow$ Nd-прекурсоры $\rightarrow 2(NdOHCO_3)$ (гекс.) $\rightarrow Nd_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$; $Dy_2O_3 \rightarrow 2Dy(OH)_3 \rightarrow 2DyO(OH) \rightarrow$ Dy-прекурсор $\rightarrow Dy_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O \rightarrow 2(DyOHCO_3)$ (орто.); $Yb_2O_3 \rightarrow 2Yb(OH)_3 \rightarrow$ Yb-прекурсор $\rightarrow Yb_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$. Методом анализа распределения парных функций показано, что локальные структуры

аморфных предшественников карбонатов Nd и Dy соответствуют структурам гексагональных гидроксокарбонатов $NdOHCO_3$ и $DyOHCO_3$.

7. Энтальпии образования стекол и кристаллов боратов лития $xLi_2O\cdot(1\text{-}x)B_2O_3$ ($0.2\leq x\leq 0.5$) становятся более отрицательными с ростом мольной доли Li_2O до 0.5, при этом для кристаллов они всегда более экзотермичны, чем для стекол. Показано, что основным фактором, определяющим отрицательные энтальпии образования как стекол, так и кристаллов является кислотно-основная реакция между Li_2O (основным модификатором сетки) и B_2O_3 (кислотным формирователем сетки), приводящая к образованию тетраэдрически координированного бора, а также увеличению его доли по сравнению с планарным ионом BO_3^{3-} при росте содержания оксида лития.
8. Оксиды с низкой электроотрицательностью (щелочных и щелочноземельных металлов) - сильные доноры оксидных ионов проявляют отрицательные энтальпии растворения (выше −100 кДж/моль оксидного иона). Их энтальпии растворения в молибдате натрия и борате свинца становятся более отрицательными с уменьшением электроотрицательности в ряду Li, Na, K и Mg, Ca, Sr, Ba. Оксиды с высокой электроотрицательностью (P_2O_5, SiO_2, GeO_2 и другие кислотные оксиды), растворяются более экзотермично в менее кислотном растворителе (борате свинца). Оксиды с промежуточной электроотрицательностью (амфотерные оксиды) имеют энтальпии растворения от +50 до −100 кДж/моль, причем многие близки к нулю.
9. Корреляция между значениями энтальпий и кислотно-основными свойствами оксидов обеспечивает понимание процессов их растворения, а также помогает прогнозировать энтальпии растворения, которые невозможно определить экспериментально, выбирать подходящие растворители для калориметрии и для роста кристаллов.
10. Анализ взаимосвязи между кислотно-основными взаимодействиями в многокомпонентных алюмосиликатных расплавах и их термодинамическими свойствами при температурах выше 1273 K показал, что ионная модель в сочетании с описанием кислотно-основных реакций по Люксу-Флуду обеспечивает после-

довательную интерпретацию данных и их применение для понимания термодинамической стабильности тройных оксидных систем в твердом и жидком состояниях.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному консультанту проф. Князеву А.В., официальным оппонентам д.х.н., академику РАН Столяровой В.Л., д.х.н. Гавричеву К.С., д.х.н. Цветкову Д.С., а также проф. Успенской И.А., д.х.н., Хван А.В., к.х.н. Баженовой И.А., к.ф.-м. н. Чеверикину В.В., к.х.н., Сырову Е.В., проф. Смирновой Н.Н., проф. Маркину А.В., проф. Сулейманову Е.В., к.ф.-м.н. Болдину М.С., к.ф.-м.н. Бескровному И.А., к.х.н. Шефер К.И., проф. Орловой А.И., проф. A. Navrotsky за помощь в организации и проведении исследований, ценные рекомендации на всех этапах выполнения, методологическую поддержку и плодотворную дискуссию.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Публикации в журналах:

1. **Koryttseva A.K.,** Smirnova N.N., Knyazev A.V., Popov V.E., Sarmini Yu.A., Cheverikin V.V., Malyshkin D.A. Thermodynamic Studies of Mineral-Like Cesium Compounds as Materials for Radiochemical Technologies // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2026. V. 100. № 5. P. 906-917. (Wos, Scopus).
2. **Koryttseva A.K.,** Knyazev A.V., Popov V.E., Bazhenova I.A., Cheverikin V.V. Thermochemistry of Framework Zirconium Phosphates $A_2Zr_{1,5}Mg_{0,5}(PO_4)_3$ (A-K, Rb, Cs) (A=K, Rb, Cs) with a Langbeinite Structure // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2026. V. 100. № 2. P. 212-219. (Wos, Scopus).
3. **Koryttseva A.K.,** Knyazev A.V., Syrov E.V., Fukina D.G., Bazhenova I.A., Cheverikin V.V., Kuzovchikov S.V. Thermochemical and Structural Properties of $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) Solid Solutions with NASICON and Langbeinite Structures. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025. V. 99. № 9. P. 1985-1998. (Wos, Scopus)
4. **Koryttseva A.,** A. Navrotsky, A.I. Beskrovnyi, Smetanina K.E. Thermochemical and structural study of sodium, iron, and niobium phosphate NASICON solid solutions. // Journal of Solid State Chemistry. 2024. V. 336. № 8. P. 124742. (Wos, Scopus)

5. Navrotsky A., **Koryttseva A.** Acid–Base Properties of Oxides Derived from Oxide Melt Solution Calorimetry. // Molecules. 2023. V. 28. № 12. P. 4623. (Wos, Scopus)
6. **Корытцева А.К**., Орлова А.И., Нагорнова С.В., Седова Н.А., Бескровный А.И. Получение и строение новых ортофосфатов $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (A=K, Rb; R=Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) со структурой минерала лангбейнита. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 374-381. (Wos, Scopus)
7. **Koryttseva A.,** Navrotsky A. Formation and energetics of amorphous rare earth (RE) carbonates in the RE_2O_3–CO_2–H_2O system. // Thermochimica Acta. 2020. V. 692. P. 178753. (Wos, Scopus)
8. **Koryttseva A.,** Navrotsky A. Energetic insights into the crystallization of lanthanum amorphous precursors // Thermochimica Acta. 2020. V. 688. P. 178605. (Wos, Scopus)
9. Wu L., **Koryttseva A.**, Groß Ch.B.M., Navrotsky A. Thermochemical investigation of lithium borate glasses and crystals. // Journal of the American Ceramic Society. 2019. V.102. Issue 8. P. 4538-4545. (Wos, Scopus).
10. **Корытцева А.,** Навротски А. Высокотемпературные калориметрические исследования CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 шлаков. // Расплавы. 2019. №2. С.111-115. (РИНЦ)
11. **Koryttseva A**., Webster N.A.S., Pownceby M.I, Navrotsky A. Thermodynamic stability of SFCA (silico-ferrite of calcium and aluminum) and SFCA-I phases. // Journal of the American Ceramic Society. 2017. V.100. №8. P. 3646-3651. (Wos, Scopus)
12. **Koryttseva A**., Navrotsky A. High-temperature calorimetric study of oxide component dissolution in a CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 slag at 1450°C. // Journal of the American Ceramic Society. 2017. V.100. №3. P. 1172-1177. (Wos, Scopus)
13. Chen J, King S.W., Muthuswamy E., **Koryttseva A**., Wu D., Navrotsky A. Thermodynamic Stability of low-k amorphous SiOCH Dielectric Films. // Journal of the American Ceramic Society. 2016. V. 99. № 8. P. 2752-2759. (Wos, Scopus)
14. Орлова А.И., **Корытцева А.К.**, Канунов А.Е., Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Сахаров Н.В., Болдин М.С., Нохрин А.В. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №. 3. С. 372-377. (Wos, Scopus)

15. Орлова А.И., **Корытцева А.К.,** Логинова Е.Е. Семейство фосфатов со структурой лангбейнита. Кристаллохимический аспект иммобилизации радиоактивных отходов. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 48-57. (Wos, Scopus)

16. Bortsova Ye.V., **Koryttseva A.K**., Orlova A.I., Kurazhkovskaya V.S., Kazantsev G.N., Samoilov S.G., Karuchkina Ye. A. New NZP-phosphates $B_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (where B - Ca, Sr, Ba). Synthesis, crystallochemical investigation and thermal expansion. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 475. P. 74-78. (Wos, Scopus)

17. Орлова А.И., **Корытцева А.К.**, Борцова Е.В., Нагорнова С.В. Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Банкрашков А.В., Куражковская В.С. Фосфаты тантала и ниобия каркасного строения. Кристаллохимическое моделирование, синтез и исследование новых соединений // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 3. С. 391-399. (Wos, Scopus).

18. Orlova A.I., **Koryttseva A.K.**, Lipatova Ye.V., Zharinova M.V., Trubach I.G., Evseeva Yu.V., Buchirina N.V., Kazantsev G.N., Samoilov S.G., Beskrovny A.I. New NZP-based phosphates with low and controlled thermal expansion. // Journal of Materials Science Letters. 2005. V. 40. P. 2741-2743. (Wos, Scopus)

19. Орлова А.И., **Корытцева А.К**. Фосфаты пятивалентных элементов: строение и свойства. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 811-819. (Wos, Scopus)

20. Трубач И.Г., Орлова А.И., Бескровный А.И., **Корытцева А.К**., Жаринова М.В., Куражковская В.С., Липатова Е.В. Новый фосфат $Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ с электронейтральным каркасом. Синтез и кристаллическая структура. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 462-466. (Wos, Scopus)

21. Жаринова М.В., Орлова А.И., **Корытцева А.К.,** Липатова Е.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Куражковская В.С. Новые фосфаты ниобия. Синтез, кристаллохимические исследования, поведение при нагревании. // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 174-180. (Wos, Scopus)

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций:

1. Koryttseva A., Orlova A., Zharinova M., Lipatova Ye, Buchirina N. Structural and thermal expansion investigation of Fe-Nb phosphates // Book of Abstracts of **16 European Conference on Thermophysical properties, 1-4 September, 2002**. London. P.16

2. Орлова А.И., Липатова Е.В., Корытцева А.К., Жаринова М.В., Трубач И.Г., Нуждина Е.Е. Новые фосфаты ниобия и тантала с 2-х и 3-х-валентными элементами. Синтез. Кристаллохимия. Тепловое расширение. // Сб. тезисов докладов **XV Международного совещания по рентгенографии и кристаллохимии минералов. Санкт-Петербург.** 2003. С.227-228.
3. Орлова А.И., Жаринова М.В., Петьков В.И., Корытцева А.К., Липатова Е.В., Евсеева Ю.В. Новые термостойкие фосфаты ниобия и тантала с ультрамалым и регулируемым тепловым расширением. // Сб. тезисов докладов **XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань.** 2003. Т.1. С. 447.
4. Orlova A.I., Orlova V.A., Koryttseva A.K., Trubach I.G., Beskrovnyi A.I., Butorin P.E. Powder neutron diffraction studies for the development of new phosphate materials stable under extreme conditions. // Book of Abstracts of **IV Workshop on Investigations at the IBR-2 Pulsed Reactor. Dubna.** 2005. P. 42.
5. Orlova A., Orlova V., Koryttseva A. New phosphates of lanthanides with structure of Langbeinite mineral: synthesis, crystal chemistry, properties //Book of Abstracts of **15 radiochemical Conference, 23-28 April,2006**. Marianske Lazne. Czech Republic. P.257.
6. Корытцева А.К., Орлова А.И., Орлова В.А. Безводные ортофосфаты лантаноидов со структурой минерала лангбейнита. Кристаллохимическое моделирование, синтез и исследование новых соединений. // Сб. тезисов **5 Всероссийской конференции по радиохимии, 3-6 октября 2006. Дубна**. С.60
7. Koryttseva A., Navrotsky A. Direct high temperature calorimetric study of oxide dissolution in a CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 slag // Book of Abstracts **16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, 2-6 July 2018, Ekaterinburg**, Russia. Ekaterinburg, 500. 2018. P. AO3.
8. Koryttseva A., Navrotsky A. High temperature calorimetric study of niobium phosphates // Book of Abstracts **16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, 2-6 July 2018, Ekaterinburg,** Russia. Ekaterinburg, 500. 2018. P. AP8.
9. Koryttseva A.K., Navrotsky A. Thermochemical study of amorphous lanthanides carbonates // Book of Abstracts **XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020)**. 2-6 July, 2020. Moscow. MSU. P. 111.

10. Koryttseva A.K., Navrotsky A. Energetics of rare earth carbonates crystallization // Book of Abstracts **XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022**). 22-27 August, 2022. Kazan, P.234.

11. Koryttseva A.K., Navrotsky A., Smetanina K.E. Thermochemistry of sodium, iron, niobium phosphate NASICON solid solutions // Book of Abstracts of **XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. 1-5 July 2024,** Ivanovo State University of Chemistry and Technology. Ivanovo. - 376 p. 2024. P.127.

12. Koryttseva A.K., Navrotsky A. Analysis of acid-base relations of oxides based on high temperature oxide melt solution calorimetry // Book of Abstracts of **XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. 1-5 July 2024,** Ivanovo State University of Chemistry and Technology. Ivanovo. 2024. P. 128.

13. Корытцева А.К., Князев А.В., Баженова И.А., Хван А.В. Структурные и термохимические исследования твердых растворов $K_{2-x}Na_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 2$) // Сб. тезисов XIII **Всероссийской конференции с международным участием "Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2024".** 16-20 сентября 2024 года. СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2024. С. 202.

14. Шефер К.И., Корытцева А.К., Князев А.В. Изучение локальной структуры карбонатов лантанидов методом PDF // **Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения. Международная конференция**: Сб. тезисов (17 - 21 ноября **2025** г. Новосибирск, Россия). [Электронный ресурс]/под ред. акад. В.И. Бухтиярова, акад. РАН Е.Б. Левичева, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичуса, д.х.н. А.В. Бухтиярова, к.ф.-м.н. И.А. Рубцова, к.ф.-м.н. А.А. Сараева –Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2025. С. 273-274.