

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

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:

Князев Александр Владимирович,
доктор химических наук, профессор

Нижний Новгород

2026

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Общая характеристика работы.....	4
2.	Обзор литературы.....	14
2.1.	Состав, структура, свойства ортофосфатов каркасного строения.....	14
2.1.1.	Состав, структура, свойства ортофосфатов структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, содержащих элементы в степенях окисления +5.....	14
2.1.2.	Состав, структура, свойства ортофосфатов структурного типа лангбейнит	20
2.1.3.	Термодинамические свойства ортофосфатов структурных типов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и лангбейнит.....	25
2.2.	Состав, структура, свойства силикоферритов кальция и алюминия SFCA	28
2.3.	Состав, структура, свойства фаз типа SiOCH	38
2.4.	Состав, структура, свойства карбонатов редкоземельных элементов.....	44
2.5.	Состав, структура, свойства боратов лития.....	57
	Выводы по главе 2.....	67
3	Экспериментальная часть.....	67
3.1	Синтез образцов.....	67
3.2	Характеризация образцов.....	71
3.3.	Методы изучения структурных свойств изучаемых фаз.....	72
3.3.1.	Методы дифракции.....	72
3.3.2.	Методы колебательной спектроскопии.....	74
3.4.	Методы изучения термодинамических свойств изучаемых фаз.....	75
3.4.1.	Калориметрия сброса-растворения.....	75
3.4.2.	Адиабатическая калориметрия.....	84
3.4.3.	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	84
4.	Результаты изучения кристаллических фосфатов и силико-ферритов.....	86
4.1.	Результаты изучения кристаллических фосфатов тантала, ниобия и циркония.....	86
4.1.1.	Моделирование формульных составов фосфатов структурных типов NZP и лангбейнита.....	86

4.1.2.	Результаты изучения фосфатов $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 1$, $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al, Fe}$	96
4.1.3.	Результаты изучения фосфатов $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} - \text{Ca, Sr и Ba}$).....	122
4.1.4.	Результаты изучения фосфатов $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{Na, K; T}^{\text{III}} - \text{Al, Cr, Fe; T}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta}$).....	127
4.1.5.	Результаты изучения фосфатов $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).....	134
4.1.6.	Результаты изучения фосфатов $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{K, Rb, Cs; T}^{\text{III}} - \text{Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb}$).....	149
4.1.7.	Результаты изучения фосфатов $\text{T}^{\text{I}}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{K, Rb, Cs}$).....	154
4.1.8.	Результаты изучения Cs-содержащих фосфатов циркония и магния.....	158
4.1.9.	Результаты получения керамических образцов фосфатов структурного типа NZP.....	172
4.2.	Результаты изучения кристаллических силикоферритов кальция и алюминия.....	175
	Выводы по главе 4.....	186
5.	Результаты изучения некристаллических фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами.....	188
5.1.	Результаты изучения некристаллических фаз SiOCH	188
5.2.	Результаты изучения некристаллических фаз карбонатов редкоземельных элементов.....	201
5.3.	Результаты изучения литий-боратных стекол и кристаллов.....	227
	Выводы по главе 5.....	238
6.	Кислотно-основные свойства оксидов, полученные из результатов калориметрии в оксидных расплавах.....	240
	Выводы по главе 6.....	267
7.	Основные результаты работы.....	268
8.	Выводы.....	271
	Список использованных источников.....	274
	Приложение А.....	313
	Приложение Б.....	328

1. 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 литературных источников 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 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 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 размероустойчивых 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).

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: • $Na_xT^{III}_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($T^{III} - Al, Fe$ $0 \leq x \leq 1$), • $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), • $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ ($T^{II} - Ca, Sr, Ba$), $CsZr_2(PO_4)_3$, • $T^I_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ($T^I - K, Rb, Cs$). • $T^I_2T^{III}_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ ($T^I - Na, K, Rb$; $T^{III} - Al, Cr, Fe, Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$; $T^V - Nb, Ta$).	Бораты лития $xLi_2O \cdot (1-x) B_2O_3$ $(0.2 \leq x \leq 0.5)$
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	
$Si_aO_bC_cH_d$ $(16.4 \leq a \leq 37.1; 0.3 \leq b \leq 45.2; 10 \leq c \leq 36.3; 8.6 \leq d \leq 38.3)$	Карбонаты РЗЭ $(RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O)$ $(RE - La, Nd, Dy, Yb,$ $1.9 \leq x \leq 2.7; 3.1 \leq y \leq 6.3)$
Бораты лития $xLi_2O \cdot (1-x) B_2O_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)	Бораты лития $xLi_2O \cdot (1-x) B_2O_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

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; $0 \leq x \leq 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – щелочноземельные катионы); $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$),

- $T^I_2T^{III}_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – щелочные катионы; T^{III} – элементы в степени окисления +3; T^V – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$), $T^I_2Ln_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (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; $0 \leq x \leq 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba),
 $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $T^I_2T^{III}_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ (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 $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – Nd, Dy, Yb, $2.4 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$);
 - 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; $0 \leq x \leq 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (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; $0 \leq x \leq 1$), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (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 $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$), $xLi_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 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 $Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$, $CsMgPO_4$, $Si_aO_bC_cH_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), $RE_2O_3 \cdot xCO_2 \cdot yH_2O$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$), включая синтез и разложение;
 - получить зависимости термодинамических параметров от состава, структурных данных и установить закономерности их изменения;
 - установить взаимосвязи между кислотно-основными 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 $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (где T^{II} – Ca, Sr, Ba), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), изучено их строение;
- определены энтальпии образования фаз $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs);
- определены энтальпии образования фаз $\text{Si}_{0.5}\text{Fe}_{11-x}\text{Ca}_{2.5}\text{Al}_x\text{O}_{20}$ ($x = 0, 0.6, 1.0, 1.4$), $\text{Si}_{0.5+x}\text{Fe}_{10-2x}\text{Ca}_{2.5+x}\text{AlO}_{20}$ ($x = 0, 0.07, 0.14$), $\text{Fe}_{15.27}\text{Ca}_{3.22}\text{Al}_{1.20}\text{O}_{28}$;
- определены энтальпии образования некристаллических фаз $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$);
- изучено строение и функциональный состав некристаллических фаз $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (RE – Nd, Dy $2.4 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$);
- получены образцы керамики высокой плотности на основе фосфатов натрия, ниобия и железа, кальция и циркония;
- определены параметры термического расширения для $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta);
- определены стандартные энтальпии образования $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$) фаз;
- определены теплоемкости цезий содержащих фосфатов $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 в широком интервале температур;
- рассчитаны термодинамические функции реакций с участием $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 , $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$), 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 Резерфордского 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 $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs), силикоферритов $\text{Si}_{0.5}\text{Fe}_{11-x}\text{Ca}_{2.5}\text{Al}_x\text{O}_{20}$ ($x = 0.6, 1.0, 1.4$); $\text{Si}_{0.5+x}\text{Fe}_{10-2x}\text{Ca}_{2.5+x}\text{AlO}_{20}$ ($x=0, 0.07, 0.14$), $\text{Fe}_{15.27}\text{Ca}_{3.22}\text{Al}_{1.20}\text{O}_{28}$ и боратов $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$);
- результаты определения энтальпий образования и условия их получения для некристаллических фаз $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37, 0 \leq b \leq 0.45, 0.1 \leq c \leq 0.36, 0.08 \leq d \leq 0.43$), карбонатов $\text{PЗЭ RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (RE – La, Nd, Dy, Yb, $1.9 \leq x \leq 2.7, 3.1 \leq y \leq 6.3$), и боратов $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$);
- результаты определения энтропии $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии и результаты расчета термодинамических функций образования для соединений $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 ;

- результаты расчёта термодинамических функций реакций с участием $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 , $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} - \text{La, Nd, Dy, Yb}$, $1.9 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$), 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 $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} - \text{Al, Fe}$; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} - \text{Ca, Sr, Ba}$), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{Na, K}$; $\text{T}^{\text{III}} - \text{Al, Cr, Fe}$; $\text{T}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta}$; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{K, Rb}$; $\text{T}^{\text{III}} - \text{Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb}$) методом твердофазной реакции, в системах $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{RE} - \text{La, Nd, Dy, Yb}$) осаждением из водного раствора;
- условия получения керамик $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ плотностью $>99\%$ методом электроимпульсного спекания;
- данные о строении кристаллических фаз $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} - \text{Al, Fe}$; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} - \text{Ca, Sr, Ba}$), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} - \text{Al, Cr, Fe}$; $\text{T}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta}$; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{K, Rb}$; $\text{T}^{\text{III}} - \text{Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb}$), полученные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, колебательной спектроскопии и термического анализа;
- данные о строении некристаллических фаз $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} - \text{Nd, Dy}$, $1.9 \leq x \leq 2.7$, $3.1 \leq y \leq 6.3$), полученные методами PDF и термического анализа; а также $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ ($0.16 \leq a \leq 0.37$, $0 \leq b \leq 0.45$, $0.1 \leq c \leq 0.36$, $0.08 \leq d \leq 0.43$), полученные методом колебательной спектроскопии;
- кристаллохимическая систематика, закономерности структурообразования октаэдротетраэдрических каркасных соединений типа $\{[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^n\}_{3\infty}$, 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 $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} - \text{Al, Fe}$; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} - \text{Ca, Sr, Ba}$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{Na, K}$; $\text{T}^{\text{III}} - \text{Al, Cr, Fe}$; $\text{T}^{\text{V}} - \text{Nb, Ta}$) 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 Коротцовой 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 Объединенного 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 «Нanomатериалы 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 РФФИ (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.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной части работы представлены литературные данные о строении, способах синтеза, применении, физических и термодинамических свойствах изучаемых в работе фаз.

2.1. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ

2.1.1. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА

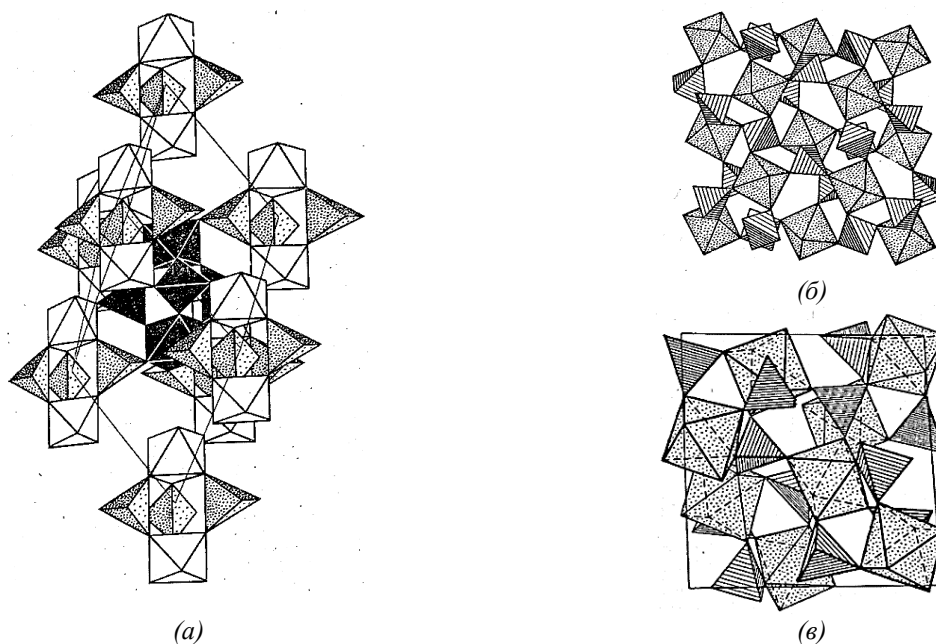
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NZP})$, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +5

Вещества со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (акроним NZP) привлекают внимание исследователей благодаря возможности их применения в важных областях техники. В частности, они интересны как ионные проводники: первые исследования Na^+ проводимости этих соединений были выполнены для твердых растворов состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ ($2 \leq x \leq 2.4$) [1-2], известных как Nasicon. NZP подобные соединения обладают низким тепловым расширением, а также способностью его регулирования, что важно для создания размероустойчивых конструкций, подбора материалов с одинаковыми коэффициентами теплового расширения [3-6]. Широкие возможности изо- и гетеровалентных замещений в разных позициях NZP структуры делают ее керамической матрицей-кандидатом для включения радионуклидов и корректировки ее состава в соответствии с реальными ядерными отходами [7, 8]. Через двадцать лет после расшифровки структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, был открыт минерал коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (с примесями Na, Rb, Mn, Fe, Hf), имеющий ту же структуру [9]. В настоящее время используются все три обозначения: «структурный тип минерала коснарит», «структурный тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP)», «структурный тип Nasicon», которые являются равнозначными.

Кристаллохимия октаэдро-тетраэдрических каркасов $\{[T_2(\text{XO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$

Для понимания возможностей изоморфизма в структуре $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ обратимся к кристаллохимическому анализу каркаса смешанного типа $\{[T_2(\text{XO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ [10]. Трехмерный каркас $\{[T_2(\text{XO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, в котором все атомы кислорода поделены между тетраэдрами XO_4 и октаэдрами TO_6 , образуется для атомов разных элементов Т (Т – элементы в степенях окисления +1, +2, +3, +4, +5, обозначенные далее в тексте T^I , T^{II} , T^{III} , T^{IV} , T^V , соответственно) и X (X – Si; P; As; S; Mo; W). Согласно кристаллохимическому анализу, проведенному в работах академика Н.В. Белова [10], можно выделить три разновидности такого каркаса

$\{[T_2(XO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, которые отличаются взаимным расположением Т- и Х-кислородных полиэдров: структурный тип $Fe_2(SO_4)_3$, структурный тип минерала граната и структурный тип минерала лангбейнита (рисунок 2.1.1.1).



(a)–структурный тип $Fe_2(SO_4)_3$, (б)–структурный тип граната, (в)– структурный тип лангбейнита
Рисунок 2.1.1.1. – Структурные модификации каркасов $\{[T_2(XO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ [10].

Признаком индивидуальности каждого структурного мотива является характер сочленения одного из октаэдров с ему подобными. Характерной чертой первой модификации каркаса является группировка из двух октаэдров T_2O_6 и трех тетраэдров $(XO_4)_3$, называемая «димер». Димеры, нанизанные на ось третьего порядка, размещаются в вершинах и в центре элементарного ромбоэдра и объединяются в трехмерную вязь путем обобществления концевых атомов кислорода из соседних димеров. В итоге каждый октаэдр окружен шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр – четырьмя октаэдрами. Возникающий трехмерный смешанный каркас охватывает все сильные катионы структуры и систему ее наиболее прочных химических связей. Таким образом, $Fe_2(SO_4)_3$ (пространственная группа (пр.гр.) $R\bar{3}$) представляет собой электронейтральный каркас, где все четыре полости которого полностью вакантны, он является геометрической основой структуры $NaZr_2(PO_4)_3$ и всех NZP-подобных соединений.

В структуре минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ (пр.гр. $Ia\bar{3}d$) отсутствуют димеры из двух октаэдров и трех тетраэдров. При этом каждый октаэдр связан с шестью другими посредством двух тетраэдров, а еще с шестью подобными октаэдрами одним тетраэдром.

Третья разновидность смешанного каркаса существует в минерале лангбейнит $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (пр.гр. $P2_13$), где также, как и в $Fe_2(SO_4)_3$ существуют димеры из двух октаэдров и трех тетраэдров. Однако, если в сульфате железа они параллельны оси $\bar{3}$, то в сульфате калия и магния они ориентированы по четырем направлениям вдоль непересекающихся тройных осей пространственной группы $P2_13$.

Многочисленные варианты заселения октаэдров катионами Т, а также тетраэдров катионами Х могут приводить к образованию большого количества разнообразных по составу соединений. При этом возможны случаи вхождения в октаэдрически координированные позиции каркаса односортовых либо разнотипных изо- и гетеровалентных элементов. Ионные радиусы катионов, которые могут изоморфно замещать друг друга в позиции смешанного каркаса, не должны различаться более, чем на 15% от меньшего радиуса, в соответствии с правилом Гольдшмидта. Структурные формы типа граната характерны для соединений с $XO_4 - AlO_4$, FeO_4 , SiO_4 и лишь для некоторых фосфатов ($XO_4 - PO_4$), например: $Na_3Al_2(PO_4)_3$. Далее в работе рассмотрены фосфаты структурных типов NZP (раздел 2.1.1) и лангбейнита (раздел 2.1.2.), для которых характерен гетеровалентный изоморфизм в позициях каркаса $\{[T_2(XO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$. Особенное внимание уделено соединениям элементов в степени окисления +5, т.к. с их участием возможны многообразные варианты гетеровалентного замещения.

*Кристаллохимические свойства известных фосфатов с элементами
в степени окисления +5*

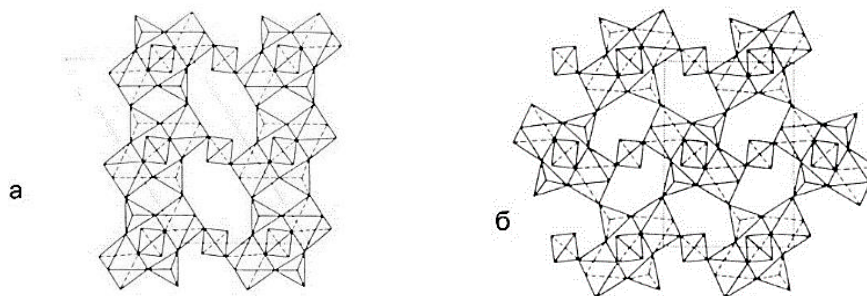
Из фосфатов с электронейтральными каркасами ($n=0$) в литературе изучаются соединения составов $T^VT^{IV}(PO_4)_3$, где $T^V = Nb, Sb, Ta$; $T^{IV} = Nb, Zr, Ti, V, Ge$ [11-19] и $T^VT^{III}_{0.5}(PO_4)_3$ где $T^{III} = Cr, Sb, Nd, Eu, Bi$; $T^V = Nb, Sb, Ta$ [20-23]. При заряде полиэдрического каркаса $n>0$ в его полостях присутствуют катионы-компенсаторы. Среди фосфатов с такими каркасами наиболее изучены соединения с каркасом типа $[T^VT^{III}(PO_4)_3]^{-1}$ ($n=1$), где $T^V = Sb, Nb, Ta$; $T^{III} = Fe, Al, Ga, In, Cr, V, Ti, Sc$ [12, 19, 24-38]. Компенсация их отрицательного заряда осуществляется катионами либо щелочных элементов $T^I=Li, Na$ и H в фосфатах $T^I[T^VT^{III}(PO_4)_3]$, где $T^{III} = Fe, Al, Ga, In, Cr, V, Ti, Sc$ [19, 24, 26-29, 31, 32, 35, 36], либо двухвалентных элементов $T^{II} = Ca, Ba, Pb, Sr, Cd, Cu$ в фосфатах $T^{II}_{0.5}[NbT^{III}(PO_4)_3]$, где $T^{III} = Fe, Al$ [24, 25, 37, 38]. Изучение электрохимических и химических интеркаляционных процессов с участием соединений, обладающих электронейтральным каркасом ($NbTi(PO_4)_3$, $Cr_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$), показало, что эти процессы позволяют целенаправленно увеличивать заряд каркаса от 0 до 1, приводя к получению фаз типа $MeNbTi(PO_4)_3$, где $Me = Li, Na, Sn_{0.5}, Fe_{0.33}$

[12, 29, 31] и $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [20]. Для каркасов с более высокими зарядами $n > 1$ известен фосфат $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [39].

Большая часть изученных фосфатов имеет структуру типа NZP; им присущи пространственные группы $R\bar{3}c$, $R\bar{3}$. В этих фосфатах различия в размерах каркасообразующих катионов не превышают 0,2 Å [40], а различия в их зарядах не превышают 2. Эти данные подтверждают экспериментально установленную ранее концепцию широкого изоморфизма фаз ромбоэдрического типа, структурных аналогов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [8, 41], дополняя известные изоморфные ряды фосфатами пентавалентных элементов - ниобия, сурьмы, тантала.

Некоторые фосфаты сурьмы и ниобия ($n = 0$ или $n = 2$) кристаллизуются в структурном типе вольфрамата скандия ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, SW) орторомбической модификации $\text{Nb}_{1.5}\text{Sb}^{\text{III}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Nb}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (пр.гр. $Pbcn$) [21] и моноклинной модификации $\text{Sb}^{\text{V}}_{1.5}\text{Sb}^{\text{III}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ [15], $\text{LiNbV}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTaV}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ [19] (пр.гр. $P2_1/n$). Более низкая по сравнению с ромбоэдрической симметрия структуры отмечается также и для фосфатов циркония и его химических аналогов при вхождении в межкаркасные полости катионов малого размера, например, Li^+ , Mg^{2+} , d-элементов [42].

В литературе отмечается родство NZP и SW структурных типов [43-44]. Часто трудно отличить на основании порошковых рентгенограмм их моноклинно искаженные модификации [43]. Геометрической основой структурного типа NZP является структура сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ромбоэдрической модификации (рисунок 2.1.1.2.а), а основой структурного типа SW (II) – орторомбическая модификация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (рисунок 2.1.1.2.б). Из их сравнения (рисунок 2.1.1.2) видно, что в ромбоэдрической фазе “строительные блоки” (два октаэдра, связанные тремя тетраэдрами через общие кислородные вершины), расположены строго параллельно гексагональной оси c , а в моноклинной – они развернуты относительно друг друга.



(а) – ромбоэдрический и (б) – моноклинный варианты каркаса $\{[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^n\}_{3\infty}$

Рисунок 2.1.1.2. – Ромбоэдрический и моноклинный каркасы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [43].

Структурный тип фосфата висмута и сурьмы характеризуется структурой собственного типа с ромбоэдрической ячейкой и пр.гр. $R\bar{3}$. Известны фосфаты $\text{Sb}_{1.5}\text{T}^{\text{III}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ такого

строения, которые содержат в качестве катиона T^{III} неодим, европий и висмут [21, 23], т.е. каркасообразующие катионы характеризуются достаточно большим различием радиусов, до $0.72 \text{ \AA}$.

Обобщая результаты проведенного кристаллохимического анализа, следует отметить, что несмотря на выявленные различия в структурообразовании, все реализованные структуры фосфатов с пентавалентными элементами являются либо симметрично родственными ($R\bar{3}c$, $R\bar{3}$), либо сходными по структурным мотивам (NЗР, SW), либо имеют однотипные фрагменты «блоков» постройки $T_2(PO_4)_3$. Это предполагает возможности проявления изоморфизма и образования твердых растворов в системах с более сложными катионными составами и полиморфии фаз такого типа.

«Состав – структура – свойства» фосфатов структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$

Фосфаты элементов в степени окисления +5 изучаются в связи с возможным применением их в качестве функциональных материалов, т.е. материалов, применение которых обусловлено их особыми физическими свойствами. Известно, что многие свойства соединений определяются особенностями их строения. Они зависят также от природы катионов, входящих в их состав. Это особенно существенно для элементов 5 группы Периодической системы в связи с большим разнообразием их степеней окисления и проявлением их в октаэдрическом окружении.

Характерными свойствами таких фосфатов являются: термическая устойчивость, малое и регулируемое тепловое расширение [14-15], каталитическая активность и избирательность в катализе [13], люминесцентные свойства [23], способность к участию в интеркаляционных процессах [12, 20, 29, 31], проводимость ионного и смешанного ионно-электронного типа [26, 27, 29].

Кристаллохимическая формула структурного типа NЗР может быть представлена как $(M1)^{[6]}(M2)_3^{[8]}[(L)_2^{[6]}(T^{[4]}O_4)_3]$, где L – позиции в каркасе, M1, M2 – некаркасные позиции; [8], [6], [4] – координационные числа в соответствующих полиэдрах.

Рассмотрим роль структурных факторов в реализации названных свойств фосфатов NЗР строения.

1. Каркас, построенный из прочносвязанных в TO_6 -полиэдры многозарядных катионов Т, мало деформируется при нагревании. Эта жесткость каркаса сообщает веществам достаточно высокую термическую устойчивость и малое тепловое расширение.

2. Каркас $T_2(PO_4)_3$ является смешанным катионно-анионным: октаэдры TO_6 и тетраэдры PO_4 , объединяясь вершинами, располагаются в пространстве по-разному, в зависимости от того, в каком структурном типе кристаллизуется соединение. Но всегда TO_6 октаэдры изолированы друг от друга в пространстве. Эта особенность структуры имеет важное значение для применения таких материалов в качестве катализаторов, поскольку возможность структурной изоляции каталитически активных фрагментов друг от друга (октаэдры с каталитически активными катионами чередуются с тетраэдрическими каталитически инертными группировками) повышает селективность катализаторов [13]. Изолированность полиэдров TO_6 , а следовательно достаточно большое Т-Т расстояние в структуре $T_2(PO_4)_3$ имеет значение и для материалов лазерной техники, т.к. соединения указанного типа будут обладать оптимальным для практики соотношением между основными характеристиками люминофоров - временем жизни возбужденного состояния и квантовым выходом [45].

3. Степень заполнения межкаркасных позиций M1 и M2 влияет на ионную проводимость и величину теплового расширения.

Наличие в каркасах типа $\{[T_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ каналов определенного размера и соразмерных им катионов, способных по ним двигаться, предопределяет транспортные свойства соединений. Их оптимальные характеристики зависят также от соотношения занятых и вакантных М-позиций. Наличие вакантных позиций и возможность их заполнения какими-либо катионами или молекулами с изменением химического состава исходной матрицы, но с сохранением структуры, имеет значение для применения материалов в интеркаляционных процессах. Если катион с несколькими возможными степенями окисления является каркасообразующим, то при изменении его степеней окисления у подвижных катионов, размещающихся в межкаркасных позициях, появляется кроме ионной еще и электронная проводимость. Такие материалы, обладающие ионной и электронной проводимостью, могут применяться в качестве обратимых катодов во вторичных батареях [20].

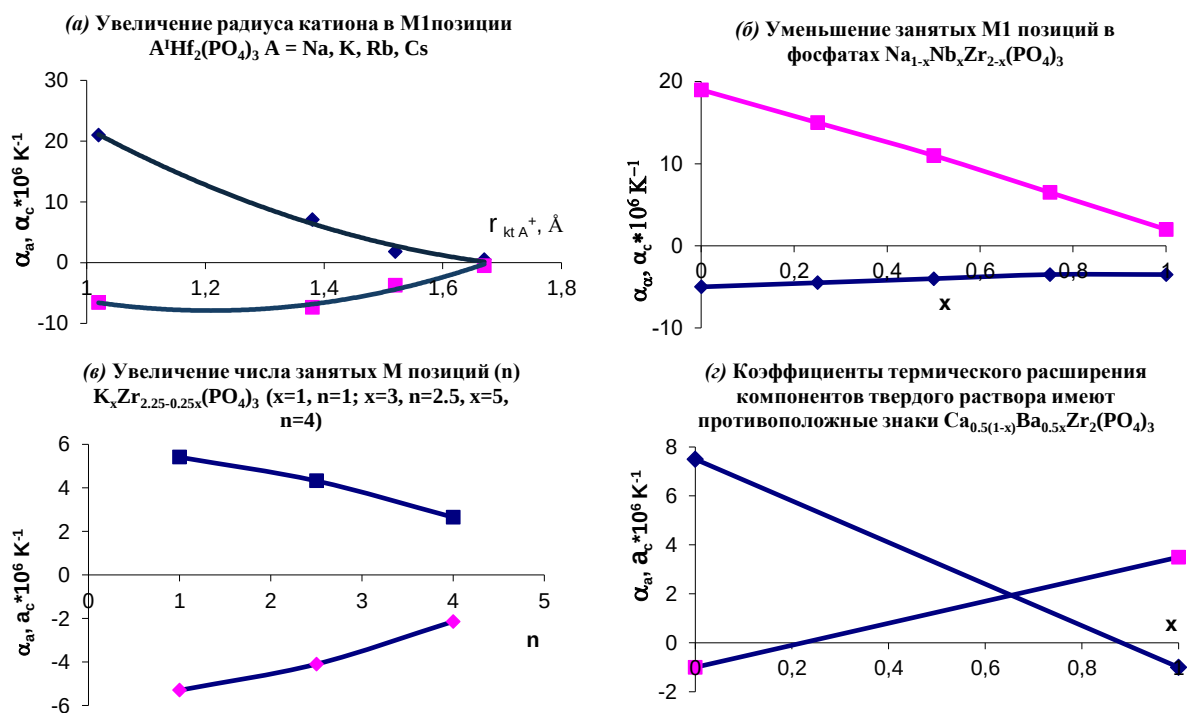
На основании анализа литературных данных по высокотемпературной кристаллографии цирконий-содержащих фосфатов NZP-строения можно выделить факторы, определяющие снижение анизотропии их теплового расширения:

- увеличение размера катиона в полости M1 способствует снижению абсолютных значений осевых коэффициентов α_a и α_c . Можно сказать, что кристаллохимический фактор выполняет опережающую роль по отношению к температурному: крупные катионы уже расширили структуру вдоль оси c и, следовательно, вызвали сжатие вдоль оси a (рисунок 2.1.1.3. a) [6, 46].

- с уменьшением доли занятых межкаркасных позиций уменьшаются абсолютные значения α_a и α_c и, следовательно, уменьшается анизотропия $|\alpha_a - \alpha_c|$ (рисунок 2.1.1.3. б) [47].

- при увеличении занятости позиций в межкаркасных полостях типа M1 и M2 имеет место уменьшение анизотропии при уменьшении абсолютных значений α_a и α_c (рисунок 2.1.1.3. в) [46].

- конструирование твердых растворов с минимальными значениями анизотропии теплового расширения может быть обеспечено за счет того, что крайние члены ряда имеют осевые коэффициенты с противоположными знаками (рисунок 2.1.1.3. г) [48].



(а) - увеличение размера катиона в полости M1; (б) - уменьшение доли занятых межкаркасных позиций; (в) - увеличение занятости позиций в межкаркасных полостях типа M1 и M2; (г) - конструирование твердых растворов с крайними членами ряда, имеющими осевые коэффициенты с противоположными знаками.

Рисунок 2.1.1.3 – Зависимость коэффициентов теплового расширения и его анизотропии от разных факторов.

2.1.2. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЛАНГБЕЙНИТ

Структурная модификация кубического типа лангбейнита представлена в большей части соединениями из групп сульфатов, молибдатов. До сих пор менее изученными оставались фосфаты. Однако за последнее время появилось много посвященных им публикаций, проведем анализ литературных данных по фосфатам со структурой лангбейнита, в т.ч. по

их составам, строению, синтезу и свойствам. На основании структурных данных кристаллохимическая формула лангбейнита может быть представлена как $(M1)^{[12]}(M2)^{[9]}[(L1)^{[6]}(L2)^{[6]}(T^{[4]}O_4)_3]$, где L1, L2 – позиции в каркасе, M1, M2 – некаркасные позиции; [12], [9], [6], [6], [4] – координационные числа в соответствующих полиэдрах.

Кристаллохимические свойства известных фосфатов со структурой лангбейнита

Наибольшее внимание уделяется фосфатам титана, а также циркония, гафния и олова с элементами в степени окисления +3 и щелочными элементами Na, K, Rb общей формулы $T_2^I T^{III} T^{IV} (PO_4)_3$ (T^I – Na, K, Rb, Tl, $(NH_4)(H_3O)$; T^{III} – Al, Cr, Fe, Ti^{III} , In, Y, Ga, Rh; T^{IV} – Ti, Sn, Zr, Hf) [49-77]. Одна публикация посвящена фосфатам ниобия и тантала состава $K_2 T^V_{0.5} T^{III}_{1.5} (PO_4)_3$ (T^{III} – Fe, Cr, In, Y, T^V – Nb, Ta) [78]. Кроме этого изучаются фосфаты титана, циркония и олова с элементами в степенях окисления +2 составов $T_2^I T^{IV}_{1.5} T^{II}_{0.5} (PO_4)_3$ (T^I – K, Rb, Cs; T^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn; T^{IV} – Ti, Sn, Zr) [79-82]. В литературе известны также фосфаты, не содержащие титана и циркония. В них происходит замещение типа $T^{4+} + T^{1+} \rightarrow T^{3+} + T^{2+}$, в итоге образуются соединения типа $T^I Ba T^{III}_2 (PO_4)_3$ (T^I – Na, K, Rb, Tl; T^{III} – Cr, Fe, V^{III} , In, Pr, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) [58, 66, 70, 83-88]. Также в литературе известны фосфаты $T^{I}_{1.5} T^{III}_{0.5} Fe_2 (PO_4)_3$ (T^I – K, Rb, Cs; T^{III} – Pr, Sm, Eu) [89], $Ba_2 Cr Mg (PO_4)_3$ [55], $Ba_2 Mg_{(3-x)/2} Sm_x Zr_{(1-x)/2} (PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [90].

В литературе известно о соединениях со структурой лангбейнита, в структуре которых есть вакантные некаркасные позиции, например, $K_{1+x} Ti_{2-y} Al_y (PO_4)_3$ ($0 < y \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $x \geq y$) [91]; $(NH_4)_{1+x} Ti^{3+}_x (Ti^{4+} Zr)_{2-x} (PO_4)_3$ ($1 \geq x$) [92-93], $K_{1.96} Mn_{0.57} Zr_{1.43} (PO_4)_3$, $K_{1.93} Mn_{0.53} Hf_{1.47} (PO_4)_3$ [94], $Cs_{2-x} Ln_{1-x} Zr_{1+x} (PO_4)_3$ ($x < 1$) [95], $Ba_{1.5} Fe_2 (PO_4)_3$ [96], $Ba_{1.5} V_2 (PO_4)_3$ [97], $Pb_{1.5} V_2 (PO_4)_3$ [98].

Из анализа составов известных фосфатов с кубической модификацией типа лангбейнита следует, что в образовании такой структуры может принимать участие большое число разнообразных катионов (более 40) в разных сочетаниях в каркасе и в полости. Это катионы с различными видами внешних электронных оболочек s, p, d, f: в полостях s, p и f, в каркасах s, p, d и f. Сведений о фосфатах с d-элементами в полостях структуры лангбейнита в литературе не обнаружено. Катионы f-элементов (лантаноиды) могут заселять как каркасные, так и некаркасные позиции.

Размеры катионов в каркасе и полостях меняются в широком диапазоне: минимальные и максимальные радиусы этих катионов имеют значения: 0.53 Å (Al^{3+} , к.ч. = 6) и 0.99 Å (Pr^{3+} , к.ч. = 6) в каркасе; 1.04 Å (Yb^{3+} , к.ч. = 9) и 1.78 Å (Cs^+ , к.ч. = 12) в полостях, соответственно. Для более крупных катионов характерным является размещение в некаркас-

ных М (М1 и М2) позициях. Лантаноиды способные находиться, как отмечено выше, в обоих типах позиций, принимают соответствующее им координационное окружение.

Из анализа структурных данных по фосфатам с лангбейнитовой модификацией каркаса следует, что катионы каркаса характеризуются октаэдрическим окружением в MetO_n полиэдрах каркаса для всех известных соединений. Что касается MetO_n полиэдров в полостях, то в большинстве соединений n имеет значение, равное 9. В то же время для некоторых соединений в MetO_n полиэдрах в полостях М1 и М2 имеет место реализация значений n : 8 и 12; 9 и 12; 12 и 9; 9 и 8; 12 и 12. Соединений с такими полиэдрами известно немного. Они представлены следующими фосфатами: $\text{K}_{1.822}\text{Nd}_{0.822}\text{Zr}_{1.178}(\text{PO}_4)_3$, $n = 9$ и 12 [72]; $\text{Rb}_2\text{Ti}_{1.68}\text{Yb}_{0.32}(\text{PO}_4)_3$, $n = 12$ и 9 [63]; $\text{Pb}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $n = 9$ и 8 [98]; $\text{K}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $n = 9$ и 12 [80]; $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$, $n = 12$ и 12 [49]; $\text{Rb}_2\text{Ti}_{1.01}\text{Er}_{0.99}(\text{PO}_4)_3$, $n = 12$ и 12 [61].

Литературные данные также показывают, что в каждой из М позиций (М1, М2) и L позиций (L1, L2) в рассматриваемых фосфатах возможным является как статистический, так и упорядоченный характер их заселения разноименными катионами. Причем наблюдаемое разупорядочение по позициям может быть либо значительным, либо близким к 50 %, например, в фосфате $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$ М1 позиция занята барием на 80 % [86], в $\text{NaBaIn}_2(\text{PO}_4)_3$ М1 позиция занята барием на 54.7 % [88]; в $\text{Rb}_{2.05}\text{Ti}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}(\text{PO}_4)_3$ L1 позиция занята иттербием на 74.2 % [63], в $\text{K}_2\text{ZrFe}(\text{PO}_4)_3$ L1-позиция на 70 % занята железом [64] и в $\text{K}_2\text{TiAl}(\text{PO}_4)_3$ L1-позиция занята титаном на 56.6 % [49]. Распределение катионов по позициям L1 и L2 в фосфатах $\text{K}_2\text{ZrGd}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{ZrY}(\text{PO}_4)_3$ [69] описывается как статистическое. В то же время результатов по степени занятости катионами позиций М1, М2 и L1, L2 пока недостаточно для их обобщения и установления зависимостей от состава фосфатов структурной формы типа лангбейнита.

Рассмотренная структурно-химическая информация о фосфатах со структурой лангбейнита является базовой для оценки возможности формирования и существования новых соединений с такой модификацией и твердых растворов различного вида. Эти научные знания могут быть полезными при выборе структурной формы для отверждения реальных отходов радиохимических производств разной степени сложности.

Синтез фосфатов со структурой лангбейнита

Для получения фосфатов со структурой лангбейнита используют приемы, обычно применяемые при синтезе соединений с тетраэдрическими оксоанионами (силикатов, фосфатов, сульфатов, молибдатов и др.). Для приготовления порошков характерны методы твер-

дофазного синтеза из твердых реагентов либо осадительные процессы с последующей термической обработкой осадков промежуточных фаз, часто сопровождающейся стадиями диспергирования. Монокристалльные образцы получают кристаллизацией из расплавов или в гидротермальных условиях. Температурные и временные режимы отдельных стадий выбирают с учетом свойств исходных реагентов и термической устойчивости промежуточных продуктов. По данным разных работ они отличаются незначительно.

Золь-гель метод часто используется для получения ортофосфатов с различными катионами в полостях и каркасе. В исходные растворы солей металлов добавляли медленно при перемешивании растворы H_3PO_4 или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Образовавшийся гель сушили при 353 К (1 – 2 сут), нагревали последовательно при 873, 1073, 1273 (или 1373) К в течение 1 сут на каждой стадии с промежуточным диспергированием в агатовой ступке. По такой методике были приготовлены поликристаллические порошки фосфатов вида: $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{T}^{\text{III}} = \text{Fe, Cr, Ga, La – Lu}$) [64-70], $\text{T}^{\text{I}}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$) [81], $\text{Ba}_2\text{Mg}_{(3-x)/2}\text{Ln}_x\text{Zr}_{(1-x)/2}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Er, } x = 0 \div 1$) [90].

В твердофазном синтезе на всех этапах имеют место процессы гетерогенного взаимодействия при нагревании с участием в качестве исходных только твердых реагентов. Такие методики требуют особенно тщательного диспергирования для обеспечения широко развитой поверхности реагирующих веществ и повышения их реакционной способности с целью получения продукта приемлемой фазовой однородности. Для этого используют длительное измельчение (до 1 – 2 сут) в мельницах. Далее проводят поэтапное нагревание и диспергирование. Выбор условий нагревания обусловлен используемыми исходными реагентами: начальные температуры от 473 – 623 К, конечные до 1223 – 1473 К. Такие процессы использованы в ряде работ для получения ортофосфатов вида: $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}\text{T}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{Na, K}$; $\text{T}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe, Ga, Rh}$; $\text{T}^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn, Zr, Hf}$), $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ [50, 53, 71], $\text{T}^{\text{I}}\text{T}^{\text{II}}\text{T}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{Rb, Cs}$; $\text{T}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$; $\text{T}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe}$) [83], $\text{KBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [85], $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [86], $\text{T}^{\text{I}}\text{BaIn}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{Na, K, Cs}$) [88], $\text{Pb}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [98].

Для получения монокристалльных образцов используют раствор-расплавные методы. В системах $\text{TiO}_2 + \text{T}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{K, Rb}$) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (либо $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$) + $\text{T}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Er, Yb, Y}$) расплавы образуются при медленном нагревании реагентов до 1273 К (в течение 3-4 суток), выдерживании в течение 2 суток при этой температуре, медленном охлаждении со скоростью 1-4 К/ч до 1073 К. При отмывании охлажденных плавленых водной водой получены фосфаты вида: $\text{K}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Er, Yb, Y}$), $\text{Rb}_{1+x}\text{Yb}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{YTl}(\text{PO}_4)_3$ со структу-

рой лангбейнита [54, 61, 63]. Высокотемпературной кристаллизацией из фторидных расплавов в системе $\text{Cs}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{LnF}_3 - \text{ZrF}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) получены кристаллы фосфатов $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (тип лангбейнита) [95].

Свойства фосфатов структурного типа лангбейнит

В развитии кристаллохимической концепции формирования кристаллических (керамических) материалов для иммобилизации токсичных отходов на основе определенной базовой структуры и, в частности, структуры кубического типа лангбейнита очередным этапом является изучение свойств, характеризующих их устойчивость в экстремальных условиях, и, следовательно, экологическую безопасность как на стадии формирования, так и эксплуатации (хранении).

На примере некоторых модельных фосфатов изучены такие свойства как термическая устойчивость в широком диапазоне температур, тепловое расширение, устойчивость в гидротермальных условиях, в солевых расплавах.

Большинство изученных фосфатов со структурой лангбейнита не претерпевали по данным рентгенофазового анализа фазовых превращений при нагревании до 1273 – 1373 К. Некоторые из них, содержащие в своем составе лантаноиды, испытывали частичную термическую деструкцию, сопровождающуюся появлением фаз типа монацита (простых фосфатов LnPO_4). Это соединения $\text{K}_2\text{ErZr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Tl}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Tl}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Tl} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). В то же время фосфат $\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ выдерживал термообработку до 1573 К без разрушений [64-67, 70, 84].

Коэффициенты теплового расширения фосфата $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, испытанного в интервале температур 288 – 873 К, имели значения $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = 3.93 - 5.05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (изотропное расширение, зависящее от температуры) [99].

При нагревании образцов такого состава до 1273 К и термостатировании при этой температуре в течение 1 суток выхода цезия в газовую фазу не установлено [99].

Фосфаты со структурой лангбейнита сохраняют неизменным фазовый состав после длительного контактирования с водой (~ 363 К, 28 сут, экстрактор Сокслетта) и щелочно-хлоридным расплавом (KCl , 1103 К, 3 сут). Испытания проведены на примере соединений $\text{Cs}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (в гидротермальных условиях), $\text{K}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ (в расплаве KCl). Скорость выщелачивания цезия в воду не превышала величины $(1 - 2) \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ (на 28-е сутки) [99].

В целом, оценивая установленные характеристики термической и химической устойчивости в совокупности с широким изоморфизмом атомов в фосфатах с рассматриваемой структурой, отмечаем перспективность использования кристаллических материалов типа

лангбейнита для иммобилизации различных по составам и сложности отходов радиохимических производств: жидких радиоактивных отходов (РАО), содержащих цезий, лантаноиды, в незначительных концентрациях актиноиды, а также технологические элементы: алюминий, железо, хром, никель, марганец [100], компоненты отработанных Cs-содержащих ферроцианидных сорбентов [101], расплавов щелочных (K, Rb, Cs) хлоридов неводного (пи-роэлектрохимического) метода переработки облученного ядерного топлива [102]. Некоторые фосфаты, содержащие цезий (до 2 атомов на одну формульную единицу), могут быть полезными для разработки медицинских терапевтических источников ионизирующего излучения [103].

Высокие характеристики устойчивости являются важными и для других функциональных и конструкционных материалов на основе соединений, изоструктурных лангбейниту. Известно, что изучаются магнитные свойства фосфатов $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}$) [50], $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.5}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.0}(\text{PO}_4)_3$ [52], $\text{KBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [85], $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [86], $\text{Pb}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [98], ферромагнитные и ферроэлектрические свойства фосфатов $\text{K}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$) [60], ион-проводящие свойства $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$) [50], $\text{K}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Y}$) [71], оптические свойства $\text{K}_2\text{GdZr}(\text{PO}_4)_3$ (в т.ч. допированного катионами Eu, Tb, Dy, Sm, Tm) [71, 73, 104, 105].

Таким образом можно сказать, что кристаллохимический аспект в работах по исследованию как материалов-накопителей опасных для биосферы компонентов ядерных технологий, так и функциональных материалов для других технологий является основополагающим и в принципе единым, несмотря на различие областей перспективного использования изучаемых фосфатов.

2.1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ И ЛАНГБЕЙНИТА

Из обзора литературных данных видно, что большое число работ посвящено синтезу, изучению кристаллической структуры и свойств соединений со структурой NZP и лангбейнит. Однако исследования их термодинамических свойств составляют небольшое число работ от их общего числа. Например, по ключевому слову «Nasicon» определяется более 5000 литературных ссылок по их синтезу и строению, тогда как по их термодинамике менее 40.

Отсутствие большого количества калориметрических работ частично объясняется высокой стабильностью таких соединений. Их высокая устойчивость к нагреву и воздействию многих растворителей, в т.ч. кислот, является их «сильной» стороной, когда речь идет о возможности их использования в качестве материалов для изготовления размероустойчивых подложек, контейнеров, катализаторов и электродов. С другой стороны, это представляет

проблему для калориметрии растворения, поскольку необходимо использовать растворитель или реагент, который обеспечил бы полную и достаточно его быструю реакцию с соединениями NZP и лангбейнита, а также с другими участниками термохимического цикла.

Наиболее значимые работы по термодинамике фосфатов NZP [106-112] представлены в таблице 2.1.3.1. Так энтальпии образования определены только у 6 индивидуальных фосфатов циркония со щелочными элементами и 6 твердых растворов на основе фосфатов титана и алюминия. В этих работах использовали калориметрию растворения во фтористоводородной кислоте [107, 110] и в расплаве молибдата натрия [112]. Из температурной зависимости ЭДС были определены энтальпии образования 5 твердых растворов на основе силико-фосфатов натрия и циркония [111]. Существенное отличие энтальпий образования $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных методами калориметрии и ЭДС, можно объяснить неопределенностью экстраполяции и трудностями в создании полностью обратимой электрохимической ячейки при температурах 900-1300 К.

Отдельно следует привести работы, в которых была измерена теплоемкость фосфатов со структурами NZP и лангбейнита. Так в работах [113-114] методом адиабатической вакуумной калориметрии измерена теплоемкость и рассчитаны стандартные энтропии веществ $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ni, Zn), которые представляют интерес в качестве катализаторов промышленных процессов дегидрирования метанола. Соединения $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}(\text{Zr, Hf})_2(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba) изучаются как материалы с низким тепловым расширением, их теплоемкости изучены в работах [115-117] методом адиабатической вакуумной калориметрии, а в работе [118] методом калориметрии сброса. Теплоемкость фосфатов составов $\text{Na}_3\text{ZrMg}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ изучали методом адиабатической калориметрии в связи с магнитными эффектами в их структурах [119]. У фосфатов $\text{Pb}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5$) обнаружены полезные теплофизические свойства, их теплоемкость изучена в работе [120]. Была изучена также теплоемкость фосфатов железа со структурой лангбейнита $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ [121], $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [122], $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [123].

Таким образом, в виду важности соединений NZP и лангбейнита и скудности имеющихся в литературе данных о их термодинамических свойствах соединений такой структуры, а также отсутствия сведений о термодинамических свойствах соединений пятивалентных элементов, в данной работе была поставлена задача определить термодинамические свойства ряда соединений структурных типов NZP и лангбейнит, в т.ч. содержащих элементы в степени окисления +5.

Таблица 2.1.3.1. – Литературные данные о термодинамических свойствах фосфатов со структурой NZP.

Состав	Теплоемкость, $C_p^\circ(298.15\text{K})$, Дж/(К·моль)	Энтродия, $S^\circ(298.15\text{K})$, Дж/(К·моль)	Энтродия обра- зования, $\Delta_f S^\circ(298.15\text{K})$, Дж/(К·моль)	Энтальпия обра- зования, $\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$, кДж/моль	Функция Гиббса образования, $\Delta_f G^\circ(298.15\text{K})$, кДж/моль	Метод определения	Литера- тура
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	293.2	293.4	-1174 ± 2	–	–	Адиабатическая калори- метрия	[106]
$\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$	292.3	285.9	-1207 ± 2	–	–		[106]
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	305.9	327.1	-1156 ± 2	-5231 ± 5	-4886 ± 4	Адиабатическая калори- метрия и калориметрия растворения в HF (298K)	[106], [107]
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-5284 ± 5	–	Калориметрия растворе- ния в HF (298K)	[108]
$\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-5303 ± 6	–		[107]
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	307.4	332.8	-1185 ± 2	-5301 ± 9	–4948	Адиабатическая калори- метрия и калориметрия растворения в HF (298K)	[108] [109]
$\text{Zr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	387.0	387.9	-1535 ± 2	-3597 ± 5	-3139 ± 5		[108] [110]
$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	368.9	424.0	-1217 ± 2	–	–	Адиабатическая калори- метрия	[106]
$\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$	388.9	433.0	-1217 ± 2	-5586 ± 4	-5223 ± 4	Адиабатическая калори- метрия и калориметрия растворения в HF (298K)	[106]
$\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$	402.4	452.3	-1202 ± 2	–	–	Адиабатическая калори- метрия	[106]
$\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	–	370	–	–4889	–	Метод ЭДС, темпера- турная зависимость	[111]
$\text{Na}_{1.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$	–	376	–	–5115	–		
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	–	404	–	–5813	–		
$\text{Na}_{3.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{12}$	–	422	–	–6044	–		
$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	–	427	–	–6285	–		
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-4951.7 ± 9.4	–	Калориметрия сброса- растворения в молиб- дате натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ (1073 K)	[112]
$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-4969.6 ± 9.2	–		
$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-4994.3 ± 9.5	–		
$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-5013.5 ± 8.6	–		
$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-5053.5 ± 11.5	–		
$\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	–	–	–	-5084.2 ± 10.2	–		

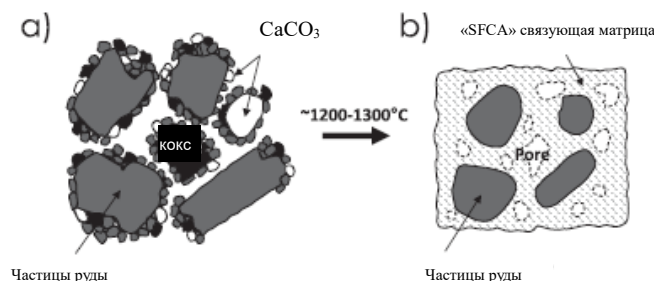
2.2. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА СИЛИКОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ SFCA

Свойства и поведение фаз силикоферритов кальция и алюминия (акроним SFCA от английского термина **SilicoFerrites of Calcium and Aluminum**,) имеют важное значение для производства железа и стали. В данном разделе представлен обзор исследований их составов, кристаллической структуры и механизмов образования.

Получение и применение фаз SFCA

Железная руда размером <5 мм слишком мелкая для непосредственного использования в доменной печи и должна быть сначала агломерирована в железорудный спек. Спек в настоящее время является основным компонентом шихты доменной печи, и производство высококачественного спека имеет решающее значение для эффективной работы доменной печи. В процессе спекания эта мелкая железная руда смешивается с известняковым флюсом и коксовой мелочью и быстро нагревается в течение 2–4 минут до температуры ~ 1573 К, после чего происходит более медленное охлаждение на воздухе [124]. Этот процесс приводит к частичному плавлению смеси и превращает рыхлое сырье в пористый, но физически прочный композитный материал, в котором железосодержащие минералы связаны между собой матрицей, содержащей сложные, богатые кальцием, ферритоподобные фазы. Значения парциального давления кислорода (p_{O_2}) варьируются от восстановительных на начальных стадиях спекания, когда коксовая мелочь потребляется, до окислительных во время охлаждения [125, 126]. Спеченный материал обычно состоит из ~ 40 – 70 об.% оксидов железа (гематита, Fe_2O_3 , и магнетита, Fe_3O_4), 20 – 50 об.% богатых кальцием ферритных фаз, до 10 об.% стекол (закаленного расплава) и до 10 об.% силикатов кальция, из которых ларнит, Ca_2SiO_4 (сокращенно C_2S ; т.е., $C = CaO$ и $S = SiO_2$), является наиболее распространенным [127]. Большинство богатых кальцием ферритовых фаз содержат некоторое количество кремнезема (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3) и известны под общим названием SFCA, что означает силикоферрит кальция и алюминия [128]. Другие ферритовые фазы, наблюдаемые в промышленных спеченных материалах, включают монокальциевый феррит, $CaO \cdot Fe_2O_3$ (сокращенно CF; где, $C = CaO$ и $F = Fe_2O_3$), дикальциевый феррит (C_2F), гемикальциевый феррит (CF_2) и браумиллерит ($2CaO \cdot (Al_2O_3) \cdot (Fe_2O_3)$, $C_2(FA)$, т.е., $A = Al_2O_3$) [129]. Считается, что фазы SFCA являются наиболее желательными связующими фазами в железорудном спеке, из-за их высокой восстановительной способности [130], высокой механической прочности и низкой деградации при восстановлении [131, 132]. Все эти факторы определяют производительность и эффективность доменной печи. Рисунок 2.2.1(а) представляет

собой схему, показывающую типичную смесь железорудной мелочи, флюса и коксовой мелочи перед спеканием, а рисунок 2.2.1(b) — схему типичного продукта спекания с реликтовыми частицами руды в пористой матрице из более мелкозернистых фаз SFCA, других богатых кальцием ферритов (не SFCA), силикатов кальция и стекла.



(a) типичная смесь частиц железной руды, кальцитового флюса и коксовой мелочи, (b) типичного продукта спекания железной руды, демонстрирующего образование физически прочной, но пористой матрицы, в которой преобладает «SFCA». Матрица также содержит более мелкозернистые магнетит, гематит, ларнит (дикальциевый силикат) и стекло (закаленный расплав).

Рисунок 2.2.1. – Схематическое изображение процесса получения фаз SFCA [133].

Химический состав фаз SFCA

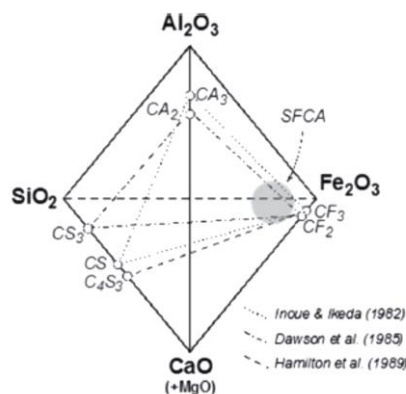
SFCA в спеченной железной руде подразделяются на основе химического состава, структуры и морфологии на два основных типа. Первый тип — это фазы с низким содержанием железа, которые называют SFCA, и которые в полированных срезах демонстрирует призматическую или столбчатую морфологию. Второй тип — это фазы с высоким содержанием Fe и низким содержанием Si, которые имеет характерную пластинчатую (также описываемую как игольчатую) морфологию и называются SFCA-I. В работе [134] сообщается, что SFCA-I, обнаруженный в заводском спеке, содержал 84.39 мас.% Fe_2O_3 ; 12.77 мас.% CaO ; 0.93 мас.% SiO_2 ; и 2.19 мас.% Al_2O_3 . Тщательное исследование пределов твердого раствора и термической стабильности для SFCA-I не проводилось. Однако, основываясь на работе [134], можно ожидать, что диапазон твердого раствора будет уже по сравнению с SFCA.

В промышленных и синтетических железорудных спеках наблюдаются значительные расхождения в отношении состава фаз SFCA [128-130, 135-138] (таблица 2.2.1). Хотя состав подвержен значительным вариациям, в целом большинство данных находятся в диапазоне: 60–76 мас.% Fe_2O_3 ; 13–17 мас.% CaO ; 3–10 мас.% SiO_2 ; 3–11 мас.% Al_2O_3 ; и 0–3 мас.% MgO . Вариации состава, вероятно, являются результатом различий в составе исходного сырья, различий в условиях эксплуатации на этапах нагрева и охлаждения при спекании.

Таблица 2.2.1. – Состав фаз SFCA, определенный методом электронно-зондового микроанализа в промышленно изготовленных спеченных агломератах железной руды, по литературным данным. Все данные приведены в массовых процентах.

Оксид	Содержание оксидов в фазах SFCA по данным литературы, масс. %					
	[135]	[136]	[128-130]	[137]	[129]	[138]
Fe ₂ O ₃	60-74 %	63-76	77	70-76	66-76	72-85
CaO	14-16	13-16	14	13-15	12-16	12-18
SiO ₂	3-10	7-9	5	6-8	3-10	0.5-11
Al ₂ O ₃	5-11	4-10	4	3-8	3-10	-
MgO	-	0.7-1.5	-	0.3-1.5	0-3	-

Поскольку фазы SFCA образуются в четырех-компонентной системе SiO₂–Fe₂O₃–CaO–Al₂O₃, то во многих работах предложены композиционные плоскости, определяющие место этих фаз на общей диаграмме [139] (рисунок 2.2.2). Так, авторы работы [138] на основе своих результатов предложили плоскость замещения CF₂–CA₂–CS₃. В работе [140] изучили состав «SFCA» путем спекания синтетических химических смесей CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃ и SiO₂ на воздухе с последующим анализом методом электронно-зондовой микроанализа и рентгеновской дифракции и предположили, что тенденция замещения следует плоскости, определяемой конечными членами CaO·3Fe₂O₃–CaO·3Al₂O₃–CaO·SiO₂ (CF₃–CA₃–CS) с твердым раствором «SFCA», охватывающим составы от 2 до >20 мол.% CA₃ и от 0 до 12.5 мол.% SiO₂. Они определили, что эта фаза имеет стехиометрию M₂₀O₃₆ и стабильна во всем температурном интервале 1373-1523 К.



Обозначение Dawson et.al(1985) - данные работы [138]; Inoue & Ikeda (1982) – данные работы [140]; Hamilton et al.(1989) – данные работы [141].

Рисунок 2.2.2. – Композиционные плоскости SFCA в системе Fe₂O₃–CaO–Al₂O₃–SiO₂. Заштрихованная область показывает регион, где расположено большинство составов «SFCA», образовавшихся в промышленных железорудных спеках [139].

Для сравнения, в работе [141] использовали синтетически приготовленные образцы, чтобы определить, что твердый раствор соответствует псевдобинарной системе CF₃–C₄S₃ для системы без оксида алюминия и что Fe³⁺ замещает Al³⁺ в псевдочетвертичной системе.

В отличие от работы [140], авторы работы [141] сообщили, что «SFCA» имеет стехиометрию $M_{14}O_{20}$ и определили с помощью исследований дифракции на монокристаллах, что SFCA представляет собой однофазное соединение. В дальнейшем эта фаза со стехиометрией $M_{14}O_{20}$ будет обозначаться как SFCA в строгом смысле слова.

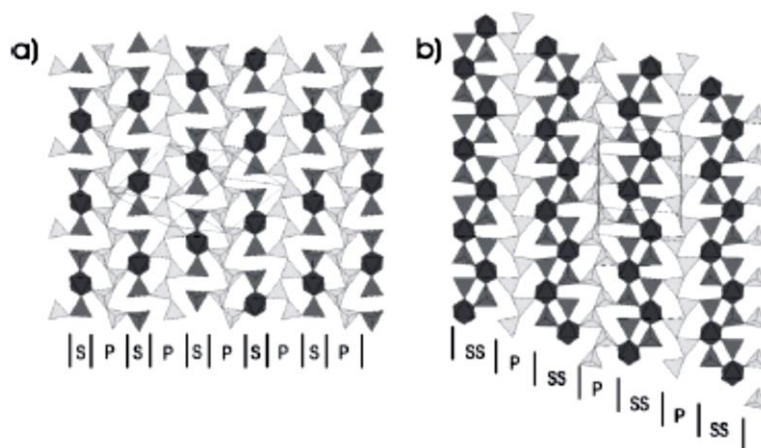
Авторы работы [142] систематически исследовали диапазон твердых растворов и термическую стабильность SFCA в четырехкомпонентной системе Fe_2O_3 – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 на воздухе при температурах от 1513 К до 1663 К с использованием метода высокотемпературного равновесного закаливания. Они показали, что SFCA стабилен в плоскости, соединяющей конечные члены CF_3 ($CaO \cdot 3Fe_2O_3$), CA_3 ($CaO \cdot 3Al_2O_3$) и C_4S_3 ($4CaO \cdot 3SiO_2$), что согласуется с предложенной в [143] композиционной плоскостью. Химическое замещение в четырехкомпонентной системе происходило по сопряженному механизму замещения $2(Fe^{3+}, Al^{3+}) \leftrightarrow (Ca^{2+}, Fe^{2+}) + Si^{4+}$, при этом наибольший диапазон химического замещения наблюдался в направлении обмена $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ (от 0 мас.% Al_2O_3 до ~31.5 мас.% Al_2O_3). Степень замещения $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ уменьшалась с повышением температуры, и было установлено, что SFCA полностью разлагается при температурах выше ~1753 К на воздухе.

Кристаллическая структура фаз SFCA

Группа фаз SFCA связана с минералами группы ронита, принадлежащих к супергруппе сапфирина [143, 144]. Общая формула минералов группы ронита может быть записана как $Ca_4M_{12}O_4[T_{12}O_{36}]$ или, проще, $Ca_4M_{12}T_{12}O_{40}$, где М представляет семь октаэдрических позиций, которые заняты Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Al, Sc, Ti^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ca и Sb^{5+} , а Т представляет шесть тетраэдрических позиций, которые заняты Fe^{3+} , Al, Si, Be и B. Одна из позиций М, М7, рассматривается отдельно от других позиций М при дифференциации некоторых видов.

Минералы этой группы являются частью полисоматического ряда, состоящего из пироксеноподобных (Р) и шпинелеподобных (S) модулей, известных как полисомы, в нескольких различных пропорциях. Модули Р представляют собой срезы пироксеновой структуры шириной в одну цепь шириной (010), тогда как модули S представляют собой срезы шпинельной структуры шириной в один октаэдр/тетраэдр (010) (так называемые «крылатые октаэдры»). В фазах, принадлежащих к группе «SFCA», полисомы <PS> расположены таким образом, что к пироксеновой цепи присоединены S-октаэдры, что приводит к образованию разветвленных цепей. Полисоматическая серия < P_mS_n > имеет две подсерии: одна с $m > n$, в которой образуются пироксеноподобные цепи <PP> в структуре, параллельной оси X, а другая с $m < n$, в которой встраиваются только полностью разветвленные цепи <PS> друг в

друга. Фазы «SFCA», обнаруженные в железорудном спекании, относятся к последней подсерии, порождая следующие потенциальные фазы: SFCA (<PS> или $M_{14}O_{20}$), SFCA-I (<PSS> или $M_{20}O_{28}$) и SFCA-II (<SSPSP> или $M_{34}O_{48}$). Таким образом, структура всех трех типов SFCA состоит из чередующихся срастаний шпинели ($M_4T_2O_8$) и богатых кальцием структурных слоев клинопироксенового типа ($P = Ca_2M_2Si_4O_{12}$). Используя эту классификацию, на рисунке 2.2.3 представлены изображения кристаллической структуры типов SFCA и SFCA-I. Катионы образуют слои с Fe, Ca и Mg в октаэдрических позициях, чередующиеся с преимущественно тетраэдрическими слоями, содержащими тетраэдрические слои Fe, Al и Si.



а) SFCA и б) SFCA-I. (P - пироксеновые модули, S - шпинельные модули)

Рисунок 2.2.3. – Типичные кристаллические структуры SFCA и SFCA-I [139].

Кристаллическая структура SFCA была впервые определена в работе [141] с использованием монокристаллов, выращенных в расплаве бората свинца, и является своеобразным стандартом для идентификации и количественного определения всех фаз в семействе SFCA. SFCA кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ и имеет стехиометрию $M_{14}O_{20}$ (<PS>) и состоит из чередующихся слоев, один из которых имеет октаэдрические ленты шириной в четыре октаэдра, а другой представляет собой сплошной тетраэдрический слой (рисунок 2.2.3 (а)). На основе уточнения кристаллической структуры было показано, что Fe^{3+} занимает октаэдрические и тетраэдрические позиции, Ca^{2+} занимает октаэдрические позиции, Si^{4+} и Al^{3+} замещают тетраэдрические позиции, а Mg^{2+} замещает октаэдрические позиции [134].

Параметры элементарных ячеек некоторых известных в литературе фаз SFCA, SFCA-I, SFCA-II представлены в таблице 2.2.2 [134, 141, 145-153].

Таблица 2.2.2.– Параметры элементарных ячеек известных фаз SFCA. Пр.гр.РІ.

Состав	Происхождение образца	Параметры элементарной ячейки						Литература
		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	α , град	β , град	γ , град	
SFCA ($M_{14}O_{20}$)								
$Ca_{2.3}Mg_{0.8}Si_{1.1}Al_{1.5}Fe_{8.3}O_{20}$	синтетический	10.395	9.06	10.546	95.67	109.58	118.45	141
$Ca_{4.481}Al_{2.72}Fe_{17.56}Mg_{0.28}Si_{1.52}O_{40}$	синтетический	9.074	10.047	10.561	64.061	84.356	65.722	145
$Ca_{2.9}Fe_{10.5}Si_{0.6}O_{20}$	синтетический	9.137	10.130	10.989	60.32	73.53	65.90	146
$Ca_{4.7}Mg_{1.3}Fe_{16.7}Ti_{0.1}Si_{2.6}Al_{2.6}O_{40}$	минерал малаховит							147
$Ca_4(Mg,Fe)_{12}(Fe,Si,Al)_{12}O_{40}$	минерал хезинит	10.536	10.924	9.061	106.34	95.77	124.37	148
$Ca_2(Ca_{0.10}Mg_{1.20}Fe_{5.55}Si_{1.50}Al_{3.65})O_{20}$	синтетический	8.848	9.812	10.403	64.35	84.19	66.27	149
$Ca_2(Mg_{2.00}Fe_{4.45}Si_{2.15}Al_{3.40})O_{20}$	синтетический	8.928	9.823	10.389	64.41	83.90	65.69	149
$Ca_{2.43}Fe_{9.41}Si_{0.57}Al_{1.55}O_{20}$	промышленный	12.084	17.959	6.654	107.7	132.1	56.6	150
$Ca_{2.68}Fe_{9.93}Si_{0.51}Al_{0.94}O_{20}$	синтетический	7.325	19.844	5.736	91.4	91.98	88.4	150
$Ca_{2.29}Fe_{10.71}Si_{0.41}Al_{0.55}O_{20}$	синтетический	10.091	10.606	9.111	114.35	63.99	79.4	150
SFCA-I ($M_{20}O_{28}$)								
$Ca_{7.12}Fe^{2+}_{0.88}Fe^{3+}_{23.82}Al_{8.18}O_{56}$	синтетический	10.593	13.296	11.805	123.07	94.17	117.62	151
$Ca_{3.2}Fe^{2+}_{0.8}Fe^{3+}_{14.7}Al_{1.3}O_{28}$	синтетический	10.431	11.839	10.610	94.14	110.27	111.35	134
$Ca_{2.90}Mg_{0.95}Fe_{10.11}Al_{5.99}O_{28}$	синтетический	10.298	10.468	11.640	94.36	111.50	109.74	152
SFCA-II ($M_{34}O_{48}$)								
$Ca_{5.1}Al_{9.3}Fe^{3+}_{18.7}Fe^{2+}_{0.9}O_{28}$	синтетический	10.338	10.482	17.939	90.384	89.770	109.398	153

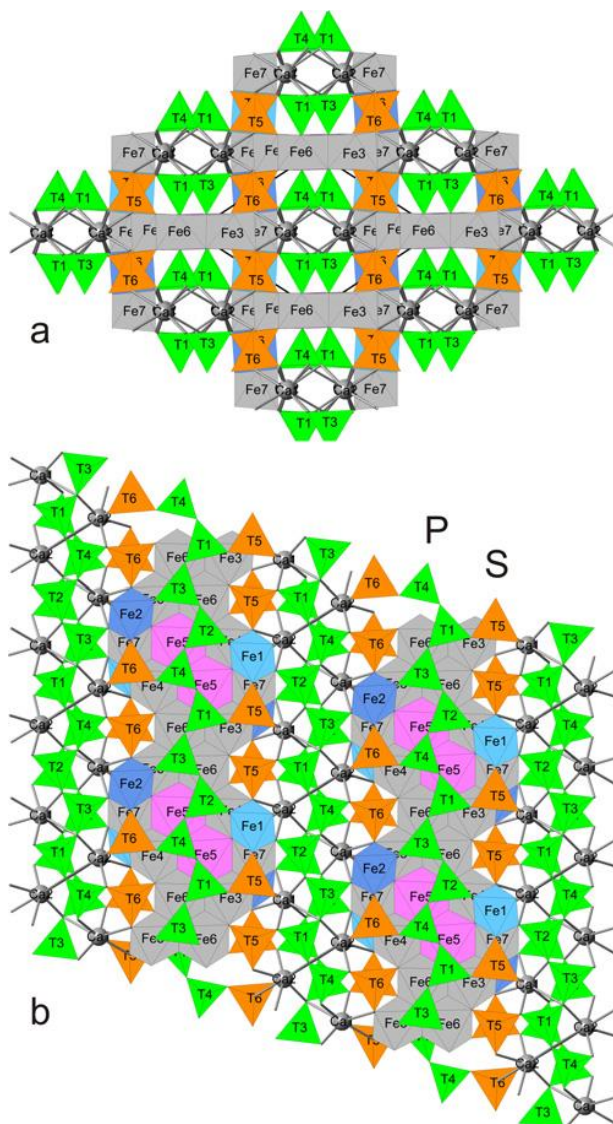
В работе [149] определили структуру двух синтетических магнийсодержащих кристаллов, полученных методом твердофазной реакции. В SFCA присутствовало до 20 и 26.6 мас.% MgO, что побудило авторов обозначить фазы как SFCA, богатые магнием или SFCAM. Параметры элементарной ячейки указаны в таблице 2.2.2. Они подтвердили триклинную пространственную группу, однако в отличие от [141] указали на присутствие некоего количества Al в октаэдрических позициях. Распределение Al^{3+} в октаэдрических позициях, по-видимому, является уникальной особенностью, обнаруженной в структуре SFCAM.

В работе [145] определили параметры элементарной ячейки синтетического кристалла SFCA, полученного из медленно охлажденного расплава (таблица 2.2.2). Авторы [145] посчитали, что рассчитанная дифракционная картина SFCA, полученная с использованием данных о кристаллической структуре работы [141], существенно отличается от наблюдаемой ими картины чистого синтезированного материала, и использовали новые данные для корректировки и уточнения ранее опубликованных данных о кристаллической структуре.

О природном SFCA сообщается в работе [147], в которой описана новая фаза из стгоревших отвалов Челябинского угольного бассейна, Урал, Россия. Самовозгорание и самоподдерживающееся горение отвалов угля привело к термической альтерации и плавлению существующих осадочных пород с образованием фазы «малаховит».

В работе [148] описан новый минерал, хезинит, обнаруженный в жилах лав Хатруриумского комплекса в пустыне Негев, Израиль. Он химически и структурно схож с синтетическими SFCA. От других минералов группы ронита хезинит, $Ca_4Mg_2Fe^{3+}_{10}O_4(Fe^{3+}_{10}Si_2)O_{36}$, отличается тем, что Fe^{3+} преобладает как в М, так и в Т позициях. Только тетраэдрический узел Т4 преимущественно состоит из Si, в то время как длины связей указывают на то, что Т1 содержит около 70% (Al+Si) с дополнительными 30% Fe. Эти узлы являются единственными тетраэдрическими узлами в структуре, связанными с тремя дополнительными тетраэдрами (рисунок 2.2.4), то есть наиболее полимеризованными узлами Т. Участки Т2 и Т3, также входящие в состав цепей (рисунок 2.2.4), заняты примерно равным количеством Al+Si и Fe^{3+} , и примерно 30% (Al+Si) и 70% Fe^{3+} соответственно. Тетраэдры Т5 и Т6, латерально прикрепленные к цепям, преимущественно (>95%) состоят из Fe^{3+} (рисунок 2.2.4b). Позиции Ca1 и Ca2 имеют координацию 6+1 с О. В октаэдрически координированных позициях М1–М7 преобладает Fe^{3+} , за исключением самой большой позиции М5, в которой был зафиксирован избыток 0.45 Ca (согласно результатам химического

анализа), а оставшаяся рассеивающая способность была смоделирована с помощью факторов рассеяния Mg и Fe. M1, M2, M3 и M7 содержат >95% Fe, в то время как заполнение M6 сходится к 77% Fe и 23% Mg.



(a) проекция структуры на (100); (233) (b) проекция структуры на (233).

Рисунок. 2.2.4. – Структура хезинита, проекции на (100) (a) и (233) (b). Различают тетраэдрические и октаэдрические слои. В тетраэдрических слоях пироксеновые цепочки (P, зеленые треугольники) простираются вдоль [100] и образованы различными типами тетраэдров: T4 (среднее расстояние М–О = 1.65 Å) заняты Si; T1 (1.75 Å) – Si + Al; T2 (1.79 Å) – Al + Fe³⁺; T3 (1.82 Å) – Fe³⁺ + Al. Шпинельный модуль состоит из тримеров: T6–Fe2–T6 или T5–Fe1–T5. Все позиции преимущественно заняты Fe³⁺, что подтверждается средними расстояниями М–О: тетраэдры (оранжевые) T5 = 1.87 Å и T6 = 1.87 Å, октаэдры (синие) Fe1 = 2.04 Å и Fe2 = 2.03 Å. [148].

Определение кристаллической структуры синтетического SFCA-I [134] показало, что он имеет триклинную структуру и стехиометрию M₂₀O₂₈ (<PSS>). В отличие от SFCA, SFCA-I не имеет идентифицированного природного аналога [143]. SFCA-I содержит два

типа чередующихся слоев в своей структуре: первый представляет собой непрерывный слой из одиночных лент тетраэдров, соединенных углами, чередующихся с двойными лентами крылатых октаэдров; второй состоит из октаэдрических стенок шириной в шесть октаэдров (рисунок 2.2.3(б)). Авторы работы [134] рассматривали SFCA и SFCA-I как членов гомологического ряда $M_{14+6n}O_{20+8n}$, где $n = 0$ для SFCA и $n = 1$ для SFCA-I. Таким образом, структуры высших гомологов SFCA могут быть предсказаны на основе этого ряда. Было высказано предположение, что Fe^{3+} расположен в тетраэдрических и октаэдрических позициях, Ca^{2+} — в октаэдрических позициях, а Al^{3+} — замещен в тетраэдрических позициях. В работе [152] была получена синтетическая фаза FCAM-I из чистых оксидов, причем анализ методом порошковой рентгеновской дифракции показал ее изоструктурность с фазой SFCA-I. Различия в параметрах элементарной ячейки авторы связывают с различиями в составе FCAM-I и SFCA-I. Анализ методом электронного микрозондового анализа подтвердил наличие FCAM-I и позволил определить состав фазы. На основе уточнения структуры синтезированных кристаллов было высказано предположение, что Al^{3+} и Mg^{2+} замещались как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях, при этом Al^{3+} проявлял предпочтение к тетраэдрическим позициям.

В работе [151] описана структура SFCA-I (таблица 2.2.2). В названии публикации этот материал был обозначен как $CaFe_3AlO_7$, однако фазовый состав был определен как $Ca_{7.12}Fe^{2+}_{0.88}Fe^{3+}_{23.82}Al_{8.18}O_{56}$, и он был изоструктурен SFCA-I.

Третий член гомологического ряда SFCA, имеющий стехиометрию $M_{34}O_{48}$ и обозначенный как SFCA-II, был описан в работе [153] при исследовании тройной фазы $C(A,F)_3$ (далее обозначаемой как TP), ранее описанной в работе [154]. TP рассматривалась как значимая фаза в тройной системе Fe_2O_3 - CaO - Al_2O_3 в диапазоне температур от 973 К до 1723 К. Структура SFCA-II (триклинная; пространственная группа $P1$, $a = 10.34$, $b = 10.48$, $c = 17.94$ Å, $\alpha = 90.38$, $\beta = 89.77$, $\gamma = 109.40$ град), определенная для кристалла состава $Fe_{19.6}Ca_{5.1}Al_{9.3}O_{48}$, представляла собой композит или промежуточное звено кристаллических структур SFCA и SFCA-I.

Механизмы образования фаз SFCA в процессе спекания

Исследования образования SFCA и SFCA-I в условиях спекания, близких к условиям промышленного спекания или соответствующих им, было выполнено большим числом исследователей с использованием различных методов *ex situ* и *in situ*. При этом испытания проводили в специальных спекательных емкостях, в трубчатых печах, в печах с инфракрасным нагревом. Исследования с использованием методов *in situ* показали, что эти две фазы могут образовываться посредством твердофазных реакций со значительными различиями в

предполагаемых реакциях и образующихся фазах при различных условиях и составах. В работе [133] проведены эксперименты по рентгеновской дифракции *in situ* на синтетических оксидах для изучения образования фаз спекания железной руды SFCA и SFCA-I во время нагрева и охлаждения смесей спекания синтетической железной руды в диапазоне от 298 К до 1623 К и при парциальном давлении кислорода 5×10^{-3} атм. Установленная в ходе исследования последовательность реакций показана на рисунке 2.2.5.

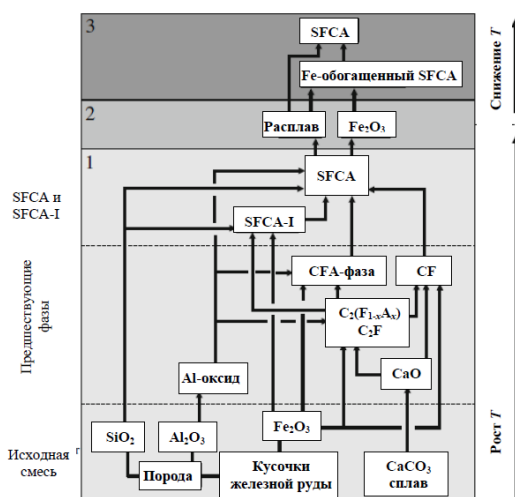


Рисунок 2.2.5. – Последовательности реакций образования фаз SFCA при нагреве (зона 1) и охлаждении (зона 3) в диапазоне от 298 до 1623 К и при $p_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ атм. Зона 2 – это режим, в котором сосуществуют Fe_3O_4 и расплав. T = температура. Зона 1 дополнительно разделена на три подзоны для большей наглядности [133].

В частности, при нагревании образование SFCA-I при температуре от 1327 К до 1392 К (в зависимости от состава) связано с реакцией Fe_2O_3 , C_2F и SiO_2 . Образование SFCA (от 1380 К до 1437 К) связано с реакцией CF , SiO_2 и фазы CFA (со средним составом 71.7 мас.% Fe_2O_3 , 12.9 мас.% CaO , 0.3 мас.% SiO_2 и 15.1 мас.% Al_2O_3). Увеличение концентрации Al_2O_3 увеличивало температурный диапазон, в котором SFCA-I стабилен до образования SFCA, и стабилизировало SFCA при более высокой температуре до его плавления с образованием Fe_3O_4 и расплава (от 1486 К до 1581 К). В процессе охлаждения первой фазой, кристаллизующейся из расплава (от 1452 К до 1561 К), была фаза, обозначенная как обогащенная железом SFCA, которая при более низких температурах (от 1418 К до 1543 К) реагировала с расплавом, образуя SFCA. Было также установлено [155], что парциальное давление кислорода оказывает значительное влияние на образование SFCA-I и SFCA. Если парциальное давление кислорода было слишком низким, SFCA-I не образовывался. Вместо этого образовывалась богатая кальцием ферритовая фаза SFCA по реакции между $C_2(F_{1-x}A_x)$, CF , SiO_2 и Fe_3O_4 . И наоборот, если p_{O_2} было слишком высоким, диапазон термической стабильности

SFCA-I до образования SFCA [133] уменьшался. Кроме того, CFA, которая, как было установлено ранее, является ключевой фазой-предшественником в образовании SFCA при $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-3}$ атм, также наблюдалась при $p(\text{O}_2) = 0.21$ и 1×10^{-4} атм, при этом ее доля уменьшалась с увеличением $p(\text{O}_2)$. Было исследовано влияние основности (масс. соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$) на температурный диапазон, концентрацию и механизмы образования SFCA и SFCA-I [156]. Увеличение основности значительно расширило диапазон температур, при которых присутствует SFCA-I, от 1363 К до 1533 К для смеси с основностью 2.48 до $\sim 1050^\circ\text{C}$, до 1593 К при основности 4.94. Увеличение основности увеличило долю образующегося SFCA-I, от 18 мас.% для смеси с $B = 2.48$ до 25 мас.% для смеси с $B = 4.94$.

Термодинамические свойства фаз SFCA

Изучены температурные зависимости теплоемкости методами релаксационной калориметрии и ДСК, рассчитаны значения стандартной энтропии при 298 К для фаз SFCA (CaO 14 масс. %, MgO 2.46 масс. %, SiO_2 7.77 масс. %, Al_2O_3 6.22 масс. %, Fe_2O_3 69.80 масс. %) $S^\circ(298 \text{ K}) = 650.3 \pm 4.6$ Дж/(К·моль), FCAM-I (CaO 13.63 масс.%, MgO 2.99 масс.%, Al_2O_3 23.02 масс.%, Fe_2O_3 масс.60.40%) $S^\circ(298 \text{ K}) = 864.5 \pm 6.1$ Дж/(К·моль), FCAM-III (CaO 9.33 масс.%, MgO 3.74 масс.%, Al_2O_3 8.35 масс.%, Fe_2O_3 78.80 масс.%) $S^\circ(298 \text{ K}) = 1206.2 \pm 8.4$ Дж/(К·моль) [157].

Энтальпии образования фаз типа SFCA в литературе не обнаружены.

2.3. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ SiOCH

В данном разделе собраны сведения о структуре и свойствах некристаллических фаз Si-O-C(H) .

Строение некристаллических фаз SiOC

В системе Si-O-C известны технологически важные бинарные соединения SiO_2 , SiC . Первые эксперименты по добавлению углерода в оксид кремния относятся к середине XX века и они связаны с попыткой увеличения сопротивления оксида кремния к кристаллизации и придание ему электропроводности [158]. Однако, кристаллические соединения, содержащие одновременно все три элемента, неизвестны в литературе. Аморфные материалы на основе оксикарбида кремния Si-O-C достаточно широко исследуются. Они впервые были получены золь-гель методом из силсесквиоксанов, а позднее и полимерным путем [159-161]. Поскольку материалы SiOC рентгеноаморфны, то их молекулярную структуру исследовали комплексом методов: ядерным магнитным резонансом [160, 162, 163], ИК-спектроскопией [160], Рамановской спектроскопией [164], просвечивающей электронной

микроскопией и электронной дифракцией [160]. По полученным данным в настоящее время предложена структурная модель таких соединений, которая представлена на рисунке 2.3.1.

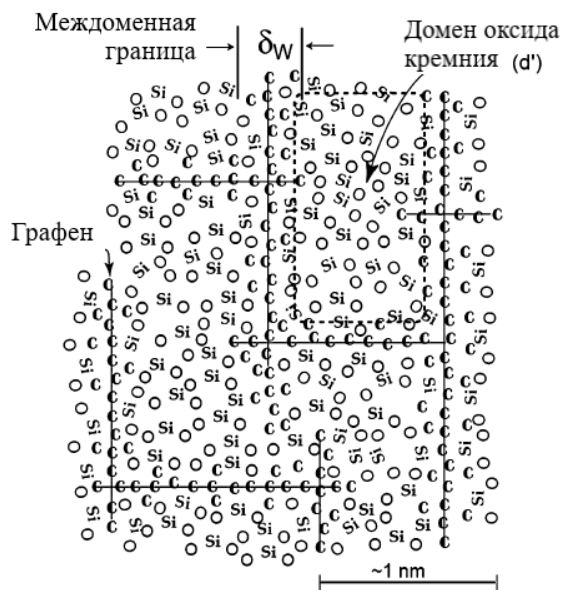


Рисунок 2.3.1. Модель структуры некристаллической фазы SiOC [165].

Как видно из рисунка, структура состоит из графеновых листов, соединенных в ячеистую сеть, содержащую домены SiO_2 . Стенки доменов, состоящие из графена, и тетраэдров со смешанными связями, содержащих кремний, связанный как с кислородом, так и с углеродом, соединяют графен с тетраэдрами SiO_4 . Размер доменов измерен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [165].

Сравним, как происходит кристаллизация аморфного оксикарбида кремния и аморфного оксида кремния. Кристаллизация аморфного оксикарбида начинается при 1773 К, приводя к образованию карбида кремния, но не кристобаллита, несмотря на наличие доменов SiO_2 [160, 166]. При этом протекает карботермическая реакция между SiO_2 и C, приводящая к образованию кристаллического SiC [167]. Кристаллизация аморфного оксида кремния в кристобаллит происходит при температурах около 1273 К, и начало кристаллизации чувствительно к поверхностным дефектам, где обычно зарождаются кристаллиты [168].

Объяснить устойчивость аморфного SiOC к кристаллизации можно на основе структуры нанодомена на рисунке 2.3.1. Зарождение кристаллитов кристобаллита требует роста зародышей критического размера, а именно нескольких нанометров. Формирование такого большого зародыша требует диффузии SiO_2 на расстояния, намного большие, чем размер существующих в структуре Si-O-C доменов SiO_2 , что приводит к очень низкой вероятности достижения зародыша критического размера в лабораторных масштабах времени [169].

Интересно также отметить, что высокотемпературное деформационное поведение керамики SiOC заметно отличается от такового поведения у оксида кремния. В то время как

оксид кремния показывает высокую скорость ползучести при 20 МПа и 1273 К, керамика SiOC показывает незначительную ползучесть в стационарном состоянии даже при более высокой температуре и напряжении. Вместо этого SiOC проявляет вязкоупругое поведение, подобное наблюдаемому в органических полимерах при температуре, близкой к температуре окружающей среды [170]. Сопротивление ползучести и вязкоупругое поведение SiCO также согласуются с этой структурой. Углеродная сетка не допускает вязкой ползучести, но, принимая на себя нагрузку, сбрасываемую релаксацией ползучести в доменах кремния, допускает высокотемпературное вязкоупругое поведение [170].

Свойства и применение некристаллических фаз SiOC

Интерес исследователей к материалам на основе оксикарбида кремния связан с их многочисленными полезными свойствами. Тонкие пленки SiOC, полученные методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы имеют низкую диэлектрическую постоянную, что в сочетании с термической стабильностью и высокой механической прочностью указывает на их потенциальное применение в полупроводниковой промышленности [171].

В работе [172] также сообщается, что системы SiOC можно рассматривать в качестве новых кремниевых матриц для изготовления усовершенствованных планарных волноводных усилителей, легированных эрбием, с использованием широкополосных источников видимого света. Исследования методом спектроскопической ультрафиолетово-видимой эллипсометрии позволили определить оптимизированное технологическое окно для выращивания тонкой пленки оксикарбида кремния, легированного эрбием ($\text{SiC}_{0.5}\text{O}_{1.0}:\text{Er}$), с сильным фотолюминесцентным излучением при комнатной температуре, измеренным вблизи 1540 нм в широком диапазоне длин волн (от 460 нм до 600 нм). Расчеты показали, что эффективное сечение возбуждения Er в матрице $\text{SiC}_{0.5}\text{O}_{1.0}:\text{Er}$ примерно на четыре порядка больше, чем его аналог для прямого оптического возбуждения ионов Er. Было показано, что возможность целенаправленного изменения ключевых свойств тонких пленок $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{H}_z:\text{Er}$, включая, в частности, плотность связей в сетке Si-C-O и ширину запрещенной зоны, может привести к созданию нового метода достижения эффективной и технологически полезной люминесценции Er.

В литературе [173] сообщается о механических свойствах стеклообразных SiOC-материалов: твердость (H), модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν) были оценены методами индентации и акустической микроскопии. Исследования показали, что E зависит от приложенной нагрузки и составляет 90 ГПа при низкой нагрузке и 180 ГПа при высокой нагрузке, средние значения H и E составили 6,4 и 101 ГПа (по Викерсу) соответственно. По сравнению со стекловидным кремнеземом, модуль Юнга стекла SiOC примерно в 1.3–1.5

раза выше. Коэффициент Пуассона ($\nu = 0.11$) является самым низким из зарегистрированных на сегодняшний день для стекол и поликристаллической керамики. Низкий коэффициент Пуассона подразумевает высокое обратимое изменение объема под механической нагрузкой и связан с замечательной способностью стекла выдерживать резкую деформацию при контактной нагрузке без образования микротрещин [173].

В работе [174] изучали радиационную стойкость аморфных материалов оксикарида кремния (SiOC), облученных потоком ионов He^+ с энергией 100 кэВ как при комнатной температуре, так и при 873 К с уровнями повреждений от 1 до 20 смещений на атом (dpa). Изучение образцов методом просвечивающей электронной микроскопии не выявила признаков кристаллизации, образования пустот или сегрегации во всех облученных образцах. Поэтому материалы SiOC можно рассматривать как перспективные радиационно-стойкие материалы.

Разрабатываются также композиты из оксикарида кремния (SiO_xC_y) для биомедицинских применений в качестве альтернативы пиролитическому углероду [175]. Была описана взаимосвязь структуры и способности оксикарида SiO_xC_y активировать коагуляцию в цельной плазме крови человека. Результаты показали, что активация внутреннего пути каскада плазменной коагуляции при контакте с порошками SiO_xC_y зависит от содержания кислорода x . Были разработаны составы SiO_xC_y с относительно широким диапазоном соотношений $x:y$, которые демонстрировали активационные свойства, аналогичные пиролитическому углероду. При этом важно, что материалы SiO_xC_y имеют хорошие механические свойства, а также химическую стойкость, превосходящую обычные силикатные стекла в агрессивных средах, устойчивость к окислению при высоких температурах. Таким образом, результаты предполагают, что SiO_xC_y может быть полезен в медицинских устройствах, контактирующих с кровью.

Термодинамические свойства некристаллических фаз SiOC

Хорошая термическая стабильность может быть результатом как термодинамических, так и кинетических факторов. Термодинамические свойства SiOC впервые были изучены в работе [176] методом калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия. Результаты (таблица 2.3.1.) показали, что стандартные энтальпии образования изучаемых фаз SiOC при 298.15К ($\Delta_f H^\circ$) и энтальпии реакций их образования ($\Delta_r H^\circ$) из смеси кристобаллита (SiO_2), карбида кремния (SiC) и графита (C) отрицательны. Так как эти материалы сильно разупорядочены, ожидается, что их энтропия образования из кристаллических компонентов будет положительной, а их энергия Гиббса образования будет более отрицательной, чем их энтальпия образования.

Таблица 2.3.1. Энтальпии сброса-растворения (ΔH_{ds}), энтальпии окисления при комнатной температуре ($\Delta_{ox}H^\circ$, 298.15 K), энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$), энтальпии образования ($\Delta_r H^\circ$) из SiO_2 (кристобаллит), SiC, C(графит) для разных SiOCH составов по литературным данным.

№	Состав, ат.%				ΔH_{ds} (кДж/моль)	$\Delta_{ox}H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_r H^\circ$ (кДж/моль)	Литература
	Si	O	C	H					
1	36.4	51.3	12.3	0.0	-101.2 ± 7.1	-118.3 ± 7.1	-260.5 ± 7.1	-19.8 ± 7.1	[176]
2	29.5	44.0	26.5	0.0	-143.4 ± 7.0	-159.6 ± 7.0	-212.5 ± 7.0	-7.3 ± 7.0	[176]
3	27.1	37.4	35.5	0.0	-159.7 ± 7.2	-175.6 ± 7.2	-210.1 ± 7.2	-34.2 ± 7.2	[176]
4	27.8	27.8	44.4	0.0	-257.0 ± 7.0	-273.0 ± 7.0	-154.1 ± 7.0	-17.8 ± 7.0	[176]
5	25.9	23.8	50.3	0.0	-170.9 ± 7.1	-186.6 ± 7.1	-246.4 ± 7.1	-128.2 ± 7.1	[176]
6	31.8	48.5	19.2	0.5	-116.5 ± 2.2	-133.0 ± 2.2	-232.3 ± 2.3	-6.5 ± 2.4	[177]
7	34.5	52.3	8.8	4.4	-80.1 ± 3.2	-97.7 ± 3.2	-256.6 ± 3.3	-13.0 ± 3.4	[177]
8	22.0	32.0	20.0	26.0	-110.1 ± 3.1	-129.9 ± 3.1	-185.8 ± 3.1	-36.1 ± 3.2	[178]

Авторы работы [176], объединяя результаты калориметрических измерений, структурных исследований и оценку межфазных энергий, делают вывод о том, что энергетика доменных стенок является вероятным источником отрицательной энтальпии образования аморфных фаз SiCO. Вероятно, что интересные механические, кристаллизационные и функциональные свойства этих фаз, о которых сообщалось выше, также связаны со структурой доменных стенок. Смешанные связи, которые гораздо менее напряжены в аморфной структуре, встроенной в углеродный каркас, чем они были бы в любой макроскопической кристаллической или стеклообразной фазе, являются своеобразным «клеем», который удерживает структуру и придает керамике SiCO ее уникальное термодинамическое, термическое и механическое поведение.

В литературе известны примеры, когда аморфная тройная фаза энергетически стабильна по отношению к бинарным компонентам. Например, энтальпии образования стекол в системах MgO–SiO₂ и Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ экзотермичны по отношению к смесям кристаллических MgO и SiO₂, и Na₂O, Al₂O₃ и SiO₂, соответственно [179, 180], что связано с существованием в этих системах тройных кристаллических соединений (MgSiO₃, Mg₂SiO₄, NaAlSiO₄, NaAlSi₃O₈). В качестве второго примера можно привести стабильные недавно открытые металлические стекла [181]. Их стабильность связывают с образованием суперсети, которая снижает межфазную энергию и/или подавляет диффузию на большие расстояния, тем самым способствуя их устойчивости к кристаллизации. Вероятно, могут быть некоторые аналогии между металлическими стеклами и фазами SiCO.

Свойства некристаллических фаз SiOCH

Недавно были синтезированы некоторые стабильные материалы Si–O–C, содержащие добавление четвертого элемента — водорода [182, 183]. Один из путей их получения — это химическое осаждение из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) [184] или плазменно-усиленное химическое осаждение из паровой фазы (Plasma-Enhanced Chemical

Vapor Deposition PECVD) [185, 186] с использованием различных органосилановых или алкоксисилановых прекурсоров в сочетании с сильными или слабыми окислителями, такими как O_2 , N_2O и CO_2 [187]. В настоящее время метод PECVD широко применяется в полупроводниковой промышленности для осаждения аморфных фаз $SiOCH$ с низкими значениями диэлектрической проницаемости. Такие диэлектрические материалы с низким k имеют критически важное значение в полупроводниковой промышленности для решения задачи уменьшения размеров интегральных схем. Такая задача требует новых материалов и схем интеграции. В современных межсоединениях резистивно-емкостная задержка (RC) (произведение сопротивления R металлических линий на их взаимную емкость C), динамическое энергопотребление и помехи при перекрестных помехах становятся основными препятствиями для уменьшения масштаба. Необходимость сокращения количества запросов на RC требует внедрения новых материалов в межсоединения. Обычный межметаллический диэлектрик SiO_2 заменяют материалами с более низкой диэлектрической проницаемостью k (SiO_2 имеет значение k , равное 4.2), так называемыми материалами с низким содержанием k , в то время как Al был заменен Cu в качестве проводника с более низким удельным сопротивлением [188, 189].

Для понимания способов снижения величины k необходимо рассмотреть ее связь с другими характеристиками. Диэлектрическая проницаемость материалов описывается уравнением Клаузиуса–Моссотти:

$$\frac{k - 1}{k + 2} = \sum \frac{N_i \cdot \alpha_i}{3\epsilon_0}$$

где $k = \epsilon/\epsilon_0$ - диэлектрические постоянные материала и вакуума, N - количество молекул в единице объема (плотность), α_i - общая поляризуемость, включая электронную, ионную и дипольную поляризуемости.

Согласно этому уравнению, диэлектрическая проницаемость материалов может быть уменьшена за счет уменьшения общей поляризуемости и плотности.

Первые поколения диэлектриков с низким содержанием k были получены путем легирования традиционного SiO_2 фтором и углеродом в процессе химического осаждения из паровой фазы. Замена на фтор снижает значение k за счет уменьшения поляризуемости и увеличения свободного объема. Эти виды диэлектриков обычно имеют значение k в диапазоне 3.0–3.5 [190]. За последние два десятилетия различные материалы с низкой диэлектрической проницаемостью, от органических полимеров до цеолитов и металлоорганических каркасов, были оценены как возможные кандидаты с низкой диэлектрической проницаемостью для межсоединений. Органические полимеры обладают химическими связями с низкой поляризуемостью и, следовательно, способны обеспечивать самые низкие значения k

(2.6–3.0) без необходимости увеличения пористости. Однако они обладают плохими механическими свойствами и высоким коэффициентом теплового расширения по сравнению с другими компонентами интегральных схем [191-193]. Такие материалы, как цеолиты [194, 195], карбонитриды бора [196, 197] и металлоорганические каркасы (MOF) [198, 199], обладают превосходными механическими свойствами, но они подвержены изменениям химического состава в процессе плазменного и химического травления. В конечном счете, органосиликатные стекла (OSG) остаются основными материалами для технологии межсоединений, поскольку они обладают свойствами, сходными с традиционным SiO_2 , используют аналогичное (часто такое же) технологическое оборудование и лучше совместимы с технологией интеграции [200], а введение углеродных групп в кремнеземную матрицу приводит как к снижению плотности материала (и, следовательно, значения k), так и к общей поляризуемости [201].

При этом следует отметить, что низкодieleктрические материалы проявляют химическую стабильность после осаждения, однако имеют большую склонность терять водород и углерод (как лабильные органические группы) и превращаться в SiO_2 во время термической обработки, например, во время отжига и других процессов мокрой химической очистки и плазменного травления в нанoeлектронике [202-205]. Это ставит под сомнение общую термодинамическую стабильность материалов с низким значением k и их интерфейсов с другими материалами, а также долгосрочную надежность изделий, изготовленных из них [206, 207]. Однако основные термодинамические данные, такие как энтальпия и энтропия образования, полностью отсутствуют для этих и связанных с ними материалов.

Термодинамические свойства некристаллических фаз SiOCH

Данные по энтальпиям образования аморфных фаз SiOCH в литературе не обнаружены. Однако, существует большая потребность в понимании термодинамических свойств аморфных фаз SiOCH с низким значением k , чтобы оценить их конечную стабильность в высокомасштабируемых и интегрированных нанoeлектронных изделиях. Изучение термохимии таких материалов расширит понимание энергетического ландшафта в системах Si-O-C и Si-O-C-H [176-178, 208-209].

2.4. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Карбонаты редкоземельных элементов (РЗЭ или RE от английского термина **Rare Earth**) принято классифицировать на следующие группы: средние (иногда их называют нормальные) карбонаты $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидроксокарбонаты $\text{RE}(\text{CO}_3)(\text{OH})$, оксокарбонаты $\text{RE}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{RE}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ и карбонатные комплексы ($\text{MRE}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_3\text{RE}(\text{CO}_3)_3$,

$M_5RE(CO_3)_4$, где М-щелочные катионы). В литературе существует много публикаций по составу и строению разных групп карбонатов, результаты которых порой противоречивы. Это можно объяснить склонностью к гидролизу карбонатов РЗЭ в водных растворах, а также зависимостью состава и структуры фаз, образующихся при термолизе карбонатов РЗЭ, от парциального давления CO_2 и воды в изучаемой системе $RE_2O_3 - CO_2 - H_2O$ [210].

Синтез карбонатов РЗЭ

Для получения средних карбонатов используют осаждение из водных растворов или прямое взаимодействие CO_2 с гидроксидами РЗЭ. Самым распространенным способом синтеза является осаждение при взаимодействии растворов солей РЗЭ с растворами карбонатов аммония или щелочных металлов [211, 212], причем в случае последних получают хорошо закристаллизованные осадки. Для предотвращения гидролиза осаждение проводят из холодного раствора с применением гидрокарбоната аммония, насыщенного CO_2 . Чистые кристаллические карбонаты РЗЭ получают также гомогенным осаждением путем гидролиза трихлорацетатов или хлоридов РЗЭ в присутствии мочевины [213-215]. Осажденные таким методом карбонаты хорошо фильтруются и не содержат посторонних примесей, а для получения высококристаллических продуктов процесс проводят в гидротермальных условиях в течение длительного времени. Карбонаты РЗЭ также образуются при пропускании CO_2 через суспензию $RE(OH)_3$ в воде или взаимодействием CO_2 под давлением с водным раствором ацетата или пропионата РЗЭ или выдерживанием RE_2O_3 в атмосфере CO_2 , насыщенной парами воды [216, 217]. В системах $RE_2O_3 - CO_2 - H_2O$ в зависимости от давления CO_2 можно получить и нормальные карбонаты $RE_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($pCO_2 > 0.1$ атм) и гидрокарбонаты $RE_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)} \cdot nH_2O$ ($pCO_2 < 0.01$ атм) [218]. Изучение влияния различных факторов на состав получаемых карбонатов позволило установить, что определяющим фактором является температура синтеза [213]. Так легкие РЗЭ образуют фазы состава $RE_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ со структурой лантанита в интервале 293-353 К. Карбонаты структурного типа тенгерит $RE_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ получены для тяжелых РЗЭ при 313-393 К. Кроме температуры синтеза, значительное влияние на состав соединений оказывают способ промывки и сушки осадка [210].

Термическое разложение карбонатов РЗЭ является сложным процессом, включающим дегидратацию и разложение до оксидов через стадии образования основных карбонатов различного состава. Суммарная реакция может быть выражена уравнением $RE_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O \rightarrow RE_2O_3 + 3CO_2 + nH_2O$. При этом сведения о промежуточных стадиях термического разложения противоречивы, т.к. на процесс разложения оказывают влияние скорость нагре-

вания, атмосфера, давление газов, состав исходных карбонатов и т.п. Например, термическое разложение может протекать по схеме $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3\text{CO}_2 \cdot \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3$, причем методом рентгенографии доказано существование только одной промежуточной фазы – диоксомонокarbonата $\text{RE}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [219]. По термической устойчивости карбонаты РЗЭ можно расположить в следующий ряд: $\text{Yb} < \text{Er} < \text{Ho} < \text{Gd} < \text{Lu} < \text{Dy} < \text{Pr} < \text{Ce} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{La}$ [220].

Основные карбонаты РЗЭ образуются в процессе гидролиза средних карбонатов как при стоянии препаратов на воздухе, так и при отмывке их водой. Например, монокристаллы гидроксикарбоната PrOHCO_3 получают гидротермальным методом при 1173 К и давлении 1200-1360 атм [221]. Диоксомонокarbonаты $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ также синтезируют гидротермальным методом, но при более высоких давлениях. Например, при длительном нагревании (30-60 ч) свежесажженных карбонатов РЗЭ в гидротермальных условиях при 763-848 К и 1400-3400 атм получены $\text{RE}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (RE-Dy, Ho, Er, Yb) [222].

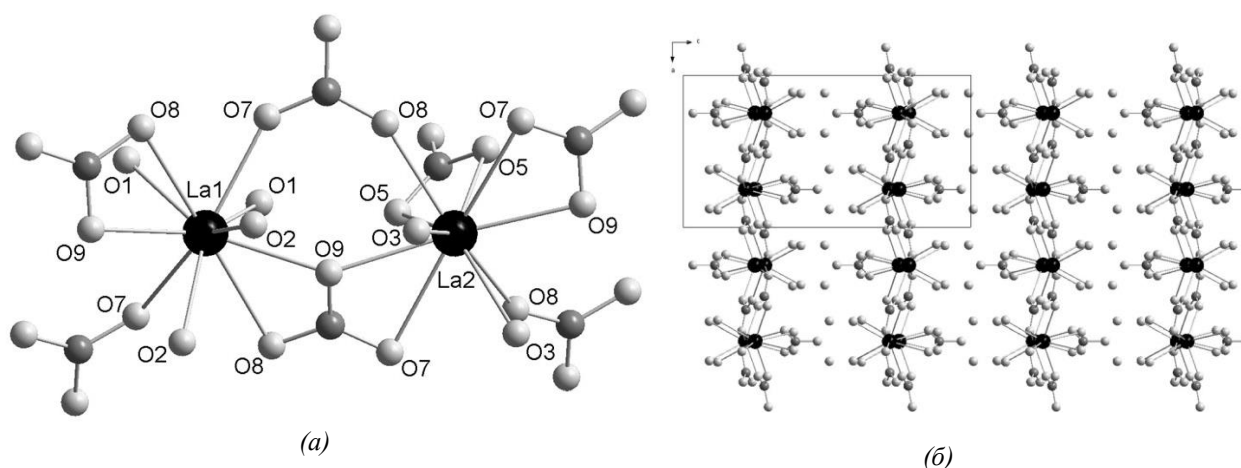
Диоксомонокarbonаты могут образовываться в ходе термического разложения солей, содержащих углерод, средних и гидроксикарбонатов [219, 223]. Основные карбонаты можно получить на воздухе, когда $\text{RE}(\text{OH})_3$ поглощают CO_2 [224].

Для получения карбонатов в нано- и микро размерном виде рассмотренные выше химические реакции проводят с использованием микроволнового и ультразвукового излучения. Отдельно следует упомянуть о микроэмульсионном методе, который используется для получения $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ различной формы и размера [225].

Знания об особенностях синтеза имеют большое значение, поскольку крайне важно знать оптимальный синтетический путь для получения карбонатов заданного состава и строения.

Строение карбонатов РЗЭ

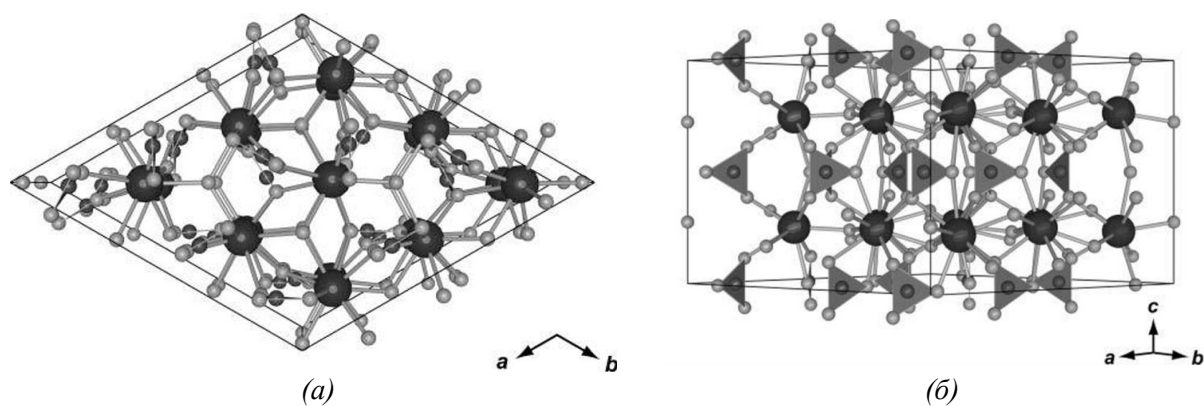
Кристаллогидраты средних карбонатов РЗЭ кристаллизуются в структурных типах минералов лантанита и тенгерита. Октагидраты $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (RE-La, Ce, Pr, Nd) имеют орторомбическую ячейку пр.гр. $Rccn$ ($z=4$), параметры которой линейно уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента в Периодической Таблице [210]. Структура лантанита $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ слоистая (рисунок 2.4.1), основной слой сформирован попеременными рядами ионов CO_3^{2-} и La^{3+} . Структура содержит 2 различных 10-вершинных кислородных полиэдра La, в которых координационные положения заняты атомами кислорода как молекул воды, так и би- и монодентантных групп CO_3^{2-} . Симметрия этих полиэдров близка к додекаэдрону с двумя типами анионных позиций, занятых бидентантным ионом CO_3^{2-} . Часть молекул воды расположена между слоями и не связана с La^{3+} [210, 226].



(а) окружение ионов La^{3+} ;
 (б) упаковка структуры, где 1/4 молекул воды расположены между слоями
 Рисунок 2.4.1. – Кристаллическая структура $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [225].

Гидроксокарбонаты могут существовать в двух модификациях. Одна из них изоморфна минералу козоиту $(\text{Nd}, \text{La})(\text{CO}_3)(\text{OH})$ и структурно связана с арагонитным типом $\text{CaCO}_3 \cdot \text{SrCO}_3$, она кристаллизуется в ромбической сингонии. Вторая модификация изоморфна минералу бастнезиту $(\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3\text{F}$, структурно связана с фатеритным типом CaCO_3 и относится к гексагональной сингонии. Подробный анализ структурных особенностей именно минералов на основе карбонатов РЗЭ представлен в работе [227].

Кристаллические структуры ряда гексагональных монокристаллов $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) были определены методом рентгенографии [228]. Пространственные группы для всех РЗЭ. Параметры элементарной ячейки линейно снижаются с уменьшением ионных радиусов редкоземельных элементов. $\text{La}(\text{CO}_3)\text{OH}$ имеет самую большую элементарную ячейку ($a = 12.6752(6) \text{ \AA}$, $c = 10.0806(10) \text{ \AA}$), а $\text{Er}(\text{CO}_3)\text{OH}$ наименьшую ($a = 11.8977(4)$, $c = 9.6978(8) \text{ \AA}$). RE атомы находятся в девятикратной координации с атомами кислорода, образуя трехшапочную тригональную призму. Кристаллическая структура гексагонального $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ может быть описана как совокупность ${}^2_{\infty}[(\text{OH})\text{RE}_{3/3}]^{2+}$ слоев, расположенных параллельно плоскости ab (рисунок 2.4.2.(а)). Слои связаны между собой карбонатными группами и уложены в направлении $[001]$ (рисунок 2.4.2.(б)).



(а) - проекция кристаллической структуры гексагонального $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ на плоскость (001),
 (б) проекция кристаллической структуры гексагонального $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ на плоскость (110).
 Черные круги представляют Nd атомы, темно-серые круги – С атомы, а светло-серые круги – О атомы.

Рисунок 2.4.2. – Проекция кристаллической структуры гексагонального $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ на плоскости (001) и (110). [228]

В работе [229] по данным рентгенографии монокристаллов $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (RE - Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Y) были уточнены кристаллические структуры для RE - Nd и Sm (орторомбические фазы, структурный тип козоит, пр.гр. $Pnma$), для RE - Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y (орторомбические фазы, понижение симметрии до $P2_12_12_1$) и для RE - Tm и Yb (тетрагональные фазы, пр.гр. $P4_2/nmc$). Отличительными чертами различий между тремя структурами являются координационные числа ионов RE^{3+} : 10, 9 и 8 для пр.гр. $Pnma$, $P2_12_12_1$ и $P4_2/nmc$, соответственно. Причем, изменения в координационном окружении ионов RE^{3+} , сопровождается изменениями их ионных радиусов. Взаимное сближение анионов CO_3^{2-} , вызванное лантаноидным сжатием, приводит к отталкиванию анионов CO_3^{2-} , что нарушает симметрию конфигурации анионов CO_3^{2-} вокруг центрального иона RE^{3+} и некоторые кислородные атомы CO_3^{2-} отходят от первой координационной сферы RE^{3+} из-за увеличения расстояний RE-O.

Кристаллические структуры $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ и $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ с пространственной группой $Pnma$ состоят из карбонатных и гидроксильных групп, связанных с Nd или Sm-ионами. Ионы OH^- соединяют катионы, образуя зигзагообразные цепочки из $^{1\infty}[(\text{OH})\text{RE}_{2/2}]^{2+}$, проходящие вдоль $[100]$. Цепочки связаны ионами CO_3^{2-} (рисунок 2.4.3.). Координация Nd в фазе с пр.гр. $Pnma$ показана на рисунке 2.4.4.(а). Nd координируется десятью кислородами (два из OH^- и восемь из CO_3^{2-}), образуя квадратную антипризму с двумя дополнительными вершинами. Кристаллическую структуру других орторомбических $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ -фаз с пр. гр. $P2_12_12_1$ можно представить как искаженную структуру козоита. Карбонатный ион в данной структуре не обладает зеркальной симметрией. Несколько атомов RE координируются 9 атомами кислорода (два из OH^- и семь из CO_3^{2-}), образуя искаженную одношапочную квад-

ратную антипризму (рисунок 2.4.4.(b)). Как видно из рисунка 2.4.4, координационные особенности обоих типов ромбических фаз сопоставимы. Кристаллические структуры тетрагональных $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ отличаются от орторомбических. Они состоят из цепочек ионов RE^{3+} , 8-координированных анионами CO_3^{2-} и OH^- , расположенных в виде двойного креста.

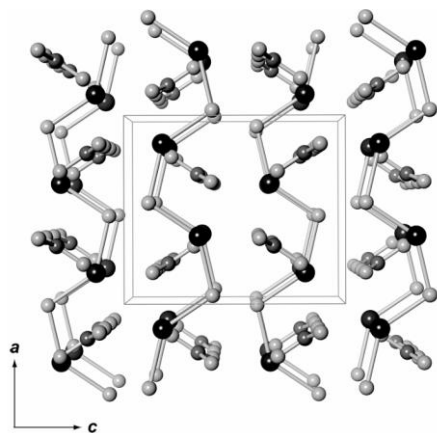


Рисунок 2.4.3. – Проекция кристаллической структуры орторомбического $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ на (010). Черные кружки – атомы Nd, темное серые – атомы С, светло-серые кружки – атомы О. [229]

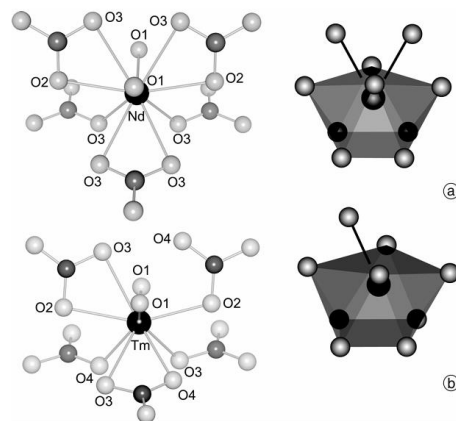


Рисунок 2.4.4. – Координационные полиэдры в двух типах орторомбических фаз $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$. (a) Nd в $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (пр.гр. $Pnma$), (b) Tm в $\text{Tm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (пр.гр. $P2_12_12_1$) [229].

Термодинамические свойства карбонатов РЗЭ

Термодинамические свойства разных групп карбонатов РЗЭ изучены в разной степени. Для простых карбонатов типа $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где RE – La-Lu, Y) определены стандартные энтальпии образования для всего ряда РЗЭ методом калориметрии растворения в соляной кислоте (мольное соотношение $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:22:3703$) при 298.15 К [230], стандартные функции Гиббса образования вычислены по данным о растворимости этих соединений [231]. Данные представлены в таблице 2.4.1. Сведения о кристаллической структуре объектов исследования в работах [230-231] не приводятся.

Термодинамике гидроксокарбонатов посвящено гораздо большее число работ (таблица 2.4.2.). Так, в работах [232-234] были определены стандартные энтальпии образования фаз $\text{RECO}_3(\text{OH}/\text{F})$ (RE=La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy) со структурами минералов бастнезита и козоита методами калориметрии сброса-растворения в расплавленном молибдате натрия при 1073 К [232] и 973 К [233], а также калориметрии растворения в 6М HCl [234] при 298 К.

Из таблицы 2.4.2. видно, что данные, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой. Стандартные энтропии (S°) бастнезитов LaCO_3OH , PrCO_3OH , NdCO_3OH , SmCO_3OH были получены из измерения их теплоемкости (C_p°) при температурах от 1.8 до 300 К методом релаксационной калориметрии, экстраполированной до 600 К,

с использованием моделей Эйнштейна и Дебая. Это позволило рассчитать функции Гиббса образования, а также энтальпию и функцию Гиббса реакции образования изученных фаз из оксидов (или оксидов и фторидов):



Таблица 2.4.1.– Стандартные термодинамические функции образования при 298.15K для карбонатов в системе $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Состав	Стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$)*, кДж/моль [230]	Стандартная функция Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$)**, кДж/моль [231]	Состав	Стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$)*, кДж/моль [230]	Стандартная функция Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$)**, кДж/моль [231]
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-5688.6±2.9	-4958.9±0.8	$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4160.2±8.4	3732.1±4.2
$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-5671.0±2.1	-4958.0±4.6	$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$	-3252.6±8.8	-3012.5±6.3
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-4486.1±2.9		$\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$	-3266.5±3.3	-3028.4±6.3
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	-3289.5±3.3	-3053.9±6.3	$\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$	-3254.3±3.3	-3016.7±6.3
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4176.9±3.3	-3739.2±0.8	$\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4135.5±8.8	-3719.6±1.3
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$	-3271.9±3.3	-3035.1±6.3	$\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$	-3228.4±7.9	-2985.7±8.8
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4008.3±3.3	-3553.9±0.8	$\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3813.3±2.5	
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$	-3100.3±3.3	-2857.7±6.3	$\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3$	-3201.2±2.9	-2964.8±4.6
$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4162.2±3.3	-3728.8±1.3	$\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3$	-3179.4±2.5	-2941.8±4.2
$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$	-3253.5±3.3	-3017.5±6.3	$\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4207.8±2.5	-3783.6±0.8
$\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4150.5±3.3	-3706.2±0.8	$\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$	-3301.2±2.5	-3063.9±4.2

*экспериментально определены калориметрией растворения в HCl (мольное соотношение $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 22 : 3703$);

**рассчитаны из данных по растворимости.

Авторы [233] отмечают, что энтальпии образования бинарных оксидов и фторидов для всех образцов бастнезита являются сильно экзотермическими, что согласуется с их стабильностью в гранатовой зоне земной коры. Фторидный бастнезит, который более распространен в природе, чем его гидроксидный аналог, термодинамически более стабилен. Как для OH, так и для F-бастнезита энтальпия образования и становится более отрицательной с увеличением ионного радиуса катиона RE^{3+} . Эта периодическая тенденция также наблюдается среди фосфатов редкоземельных элементов и ряда других тройных оксидов редкоземельных элементов [233]. На основании подобной периодической зависимости стандартных термодинамических функций фаз REOHCO_3 цериевой группы от ионного радиуса катиона PЗЭ^{3+} в работе [232] проведена экстраполяция на термодинамические свойства фаз иттриевой группы PЗЭ (Gd-Lu, Y), однако эти данные нуждаются в экспериментальном подтверждении.

Таблица 2.4.2 Стандартные функции образования и функции реакций образования из оксидов при 298.15K для гидрокси- и фторкарбонатов редкоземельных элементов

Состав	$\Delta_f H^\circ$ кДж/моль	S° Дж/(К·моль)	$\Delta_{f,ox} G^\circ$ кДж/моль	$\Delta_{f,ox} H^\circ$ кДж/моль	Метод определения	Ли- тера- тура
LaFCO ₃ (гекс)	— 1729.37±2.72	—	—	-173.07±2.4	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]
LaCO ₃ OH (гекс)	-1627.8±1.6	126 ±5*	—	—	6.00 моль/дм ³ HCl 298.15 K	[234]
LaCO ₃ OH (гекс)	— 1628.78±2.53	—	—	-196.55±1.64	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]
LaCO ₃ OH (гекс)	— 1630.04±3.39	131.73 ±1.32	-143.94 ±3.11	-197.81±3.08	Na ₂ O·4MoO ₃ 1073K и PPMS*	[232]
LaCO ₃ OH (орто, пр.гр. <i>Pnma</i>)	— 1659.61±4.48	—	—	-227.38±2.87	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]
CeFCO ₃ (гекс)	— 1708.85±4.09	—	—	-141.24±2.58	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]
CeCO ₃ OH (орто, пр.гр. <i>P2₁2₁2₁</i>)	— 1602.36±3.65	—	—	-166.03±3.35	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]
PrCO ₃ OH (гекс)	— 1616.15±4.07	154.08 ±1.54	-123.78 ±3.57	-174.78±3.54	Na ₂ O·4MoO ₃ 1073K и PPMS**	[232]
NdCO ₃ OH (гекс)	-1614.8±1.9	138±5*	—	—	6.00 моль/дм ³ HCl 298.15 K	[234]
NdCO ₃ OH (гекс)	— 1604.89±5.74	—	—	-165.01±3.05	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]
NdCO ₃ OH (гекс)	— 1606.42±2.98	149.49 ±1.50	-113.29 ±2.27	-166.55±2.22	Na ₂ O·4MoO ₃ 1073K и PPMS**	[232]
SmCO ₃ OH (гекс)	-1613.4±1.6	134 ±7*	—	—	6.00 моль/дм ³ HCl 298.15 K	[234]
SmCO ₃ OH (гекс)	— 1611.60±3.77	181.51 ±1.82	-121.17 ±2.96	-163.67±2.91	Na ₂ O·4MoO ₃ 1073K и PPMS**	[232]
EuCO ₃ OH (гекс)	-1523.0±3.0	128 ±5*	—	—	6.00 моль/дм ³ HCl 298.15 K	[234]
DyCO ₃ OH (орто, пр.гр. <i>P2₁2₁2₁</i>)	— 1601.85±5.15	—	—	-133.72±1.90	Na ₂ O·4MoO ₃ , 973K	[233]
YCO ₃ OH (орто, пр.гр. <i>P2₁2₁2₁</i>)	— 1608.49±6.87	—	—	-105.6±4.82	Na ₂ O·4MoO ₃ 973 K	[233]

* оценочный расчет по методу Латимера; ** релаксационная калориметрия (PPMS автоматизированный комплекс измерения физических свойств).

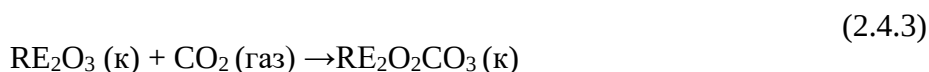
В работе [235] выполнены структурные и калориметрические исследования серии твердых растворов La_{1-x}Nd_xCO₃OH, где x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 со структурой гидроксил-бастнезита (пр. гр. P6-). Параметры элементарной ячейки проявляют линейную зависимость от содержания Nd x, что предполагает случайное распределение La и Nd в структуре, а анализ функции парного распределения выявил три различных типа 9-координированных металло-кислородных полиэдров. Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) определены методом высокотемпературной калориметрии сброса растворения в молибдате натрия. Энтальпии смешения ($\Delta_{mix} H$) аппроксимированы моделью регулярного раствора с параметром взаимодействия 12.58 ± 0.16 кДж/моль, что предполагает энтальпийную метастабильность La_{1-x}Nd_xCO₃OH относительно двух конечных членов. Проведенная оценка $\Delta_{mix} G$ при 300,

438 и 673 К показала, что образование твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CO}_3\text{OH}$ может стать благоприятным при температурах, встречающихся в гидротермальных или позднедиагенетических условиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что энтропия играет важную роль в стабилизации природных многокатионных гексагональных твердых растворов гидроксибастназита. Дальнейшие термодинамические расчеты сузили температурный диапазон (от 423 до 723 К), в пределах которого образование гидроксибастназитов, содержащих (La, Nd), становится благоприятным. Данные работы [235] могут быть использованы для оценки термической истории месторождений редкоземельных элементов в виде бастнезитов.

Отдельно следует отметить работы по изучению физико-химических свойств природных минералов на основе карбонатов РЗЭ. В работе [236] были изучены минералы: цериевый бастнезит ($\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.20}\text{Pr}_{0.05}\text{CO}_3\text{F}$) и паризит ($\text{CaCe}_{0.95}\text{La}_{0.60}\text{Nd}_{0.35}\text{Pr}_{0.10}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$) с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии при температурах от 323 К до 1022 К и давлении 1 бар. Измеренная изобарная теплоемкость (C_p°) для бастнезита-(Ce) описана соотношением $C_p^\circ = 134.3 - 2.032 \times 10^{-6} \cdot T^{-2}$ в диапазоне температур от 343,15 до 528,15 К, а для паризита-(Ce) – соотношением $C_p^\circ = 398.8 - 1048 \cdot T^{-0.5} - 4.202 \times 10^{-6} \cdot T^{-2}$ в диапазоне температур от 343.15 до 643.15 К. Бастнезит-(Ce) необратимо разлагается при $T > 612$ К с образованием оксифторидов РЗЭ и CO_2 . Паризит-(Ce) необратимо разлагается при $T > 664$ К с образованием оксифторидов РЗЭ, CaCO_3 и CO_2 . Из энтальпий разложения была рассчитана энтальпия образования при 298 К и 1 бар: $-1808,4 \pm 12,0$ кДж/моль и $-4848,0 \pm 23,8$ кДж/моль для бастнезита-(Ce) и паризита-(Ce) соответственно. Измеренные молярные объемы для бастнезита-(Ce) и паризита-(Ce) составили 42.91 см³/моль и 122.71 см³/моль соответственно. В работе [236] построены количественные диаграммы стабильности «минерал-флюид», включающие бастнезит-(Ce), паризит-(Ce), флюоцерит-(Ce), кальцит и флюорит в условиях P–T–x, актуальных для изучения природных систем Ca–REE–C–O–H–F. Сжимаемость, термическое расширение и фазовая стабильность являются фундаментальными термодинамическими свойствами материалов и минералов, следовательно, имеют важное значение для понимания процессов с их участием. В работе [237] исследовали термическое поведение синтетического бастнезита LaCO_3F от 298 К до 1173 К при атмосферном давлении с помощью термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, анализа выделяющихся газов и высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции; сжимаемость исследовали рентгеновской дифракцией на монокристаллах в алмазных наковальнях при комнатной температуре до 11.3 ГПа и от 4.9 ГПа до 7.7 ГПа до 673 К. При атмосферном давлении бастнезит-(La) был стабилен до 598 К на воздухе, далее он разлагался на CO_2 и тетрагональный LaOF . Данные высокотемпературной

рентгеновской дифракции использовали для аппроксимации уравнения состояния Фэя в диапазоне температур от 298 К до 723 К с параметрами: $V_0 = 439.82 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{298} = 4.32 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $a_0 = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $a_1 = 8,34 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ и $a_2 = 3,126 \text{ K}^{-1}$. Уравнение состояния третьего порядка Бирча-Мурнагана при комнатной температуре аппроксимировали с параметрами $V_0 = 439,82 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 105 \text{ ГПа}$ и $K' = 5.58$. Авторы работ [236-237] подчеркивают необходимость дальнейшего исследования термодинамических свойств РЗЭ-содержащих минералов для лучшего понимания генезиса месторождений редкоземельных руд, а также для моделирования более сложных природных систем.

Термодинамические свойства оксокарбонатов изучены в работах [238-239]. Методом высокотемпературной калориметрии сброса-растворения определены стандартные энтальпии реакций образования из оксидов $\Delta_{г,ок}H^\circ(T)$ [238], относящиеся к реакции (2.4.3)



для ряда фаз оксокарбонатов $\text{RE}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ II (RE = La, Nd, Eu). Для перекрестной проверки термодинамических циклов были использованы два оксидных растворителя расплав $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ при 1078 К и расплав $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ при 976 К. С использованием бората свинца получены $\Delta_{г,ок}H^\circ(298\text{К}) = -198.0 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$ для $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; $-176.2 \pm 3.1 \text{ кДж/моль}$ для $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и $-151.4 \pm 6.5 \text{ кДж/моль}$ для $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Используя расплавленный $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$, соответствующие значения для $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ были определены как -176.6 ± 3.5 и $-154.9 \pm 3.2 \text{ кДж/моль}$, соответственно. Авторы рекомендуют использовать средние значения по двум растворителям для последующих расчетов. На основании измеренных значений теплоемкости и рассчитанных стандартных энтропий фаз [239] были вычислены стандартные функции Гиббса $\Delta_{г,ок}G^\circ(T)$, относящиеся к реакции (3) в широком температурном интервале (таблица 2.4.3) [238]. По полученным данным (таблица 2.4.3) были вычислены температуры разложения для $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ $T_{\text{разл}} = 1204 \pm 15 \text{ К}$ при $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$, для $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ $T_{\text{разл}} = 1018 \pm 32 \text{ К}$ при $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$. Авторы работы [238] проводят сравнение полученных данных с данными по температурам разложения, полученными из экспериментов по газовому равновесию или исследований ДТА, и делают вывод о большей надежности калориметрических данных для проведения последующих термодинамических расчетов других процессов с участием изучаемых фаз.

Таблица 2.4.3. Стандартные функции реакций образования оксокарбонатов из оксидов при разных температурах [238].

T, K	La ₂ O ₂ CO ₃ -II			Nd ₂ O ₂ CO ₃ -II		
	$\Delta_{r,ox}H^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta_{r,ox}S^\circ(T)$, Дж/(К·моль)	$\Delta_{r,ox}G^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta_{r,ox}H^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta_{r,ox}S^\circ(T)$, Дж/(К·моль)	$\Delta_{r,ox}G^\circ(T)$, кДж/моль
298.15	-198.0±1.7	-170.2±0.6	-147.3±1.8	-176.4±4.7	-177.0±0.6	-123.7±4.7
500	-197.0	-167.9	-113.1	-175.4	-174.7	-88.1
1000	-189.3	-157.8	-31.6	-167.7	-164.6	-3.2
1200	-184.1	-153.0	-0.5	-	-	-

О термодинамических свойствах некристаллических карбонатов редкоземельных элементов в литературе не сообщается.

Применение карбонатов РЗЭ

Карбонаты РЗЭ применяют в процессах получения различных функциональных материалов, а также в процессах выделения самих РЗЭ из минерального сырья и их последующего разделения друг от друга. Исходными промышленно перерабатываемыми минералами являются бастнезиты (LnCO₃(F,OH)), монациты ((Ln,Th,Ca,Sr)(P,Si,S)O₄), ксенотимы ((Ln,Zr)(P,Si)O₄), которые представляют собой гидротермально-метасоматические отложения, а также фергюсониты (LnNbO₄) и лопариты (Na,Ln,Ca(Ti,Nb)O₃) [240, 241]. Для получения концентратов отдельных РЗЭ используют фракционированное осаждение карбонатов РЗЭ из кислых РЗЭ-содержащих растворов карбонатами аммония и щелочных элементов [242-243]. Различие в растворимости карбонатов легло в основу разделения РЗЭ в процессах гомогенного осаждения путем гидролиза трихлорацетатов РЗЭ [244]. В этих процессах преимущественно применяются средние карбонаты RE₂(CO₃)₃·nH₂O, также могут использоваться основные карбонаты REOHCO₃ и карбонатные комплексные соединения. Карбонаты используются как исходные соединения для получения оксидов, хелатов и др. соединений, а также различных неорганических материалов: люминофоров, катализаторов, полупроводников, высокотемпературных катодов, оптических элементов. Устройства, содержащие такие материалы, имеются в цветных телевизорах, лазерах, флуоресцентных лампах, компьютерах, смартфонах, автомобилях и других технических устройствах [245-246]. Известны также применения соединений RE в геохронологии [247-249], биоимиджинге [250-253].

Изучение процессов кристаллизации карбонатов РЗЭ

В связи с важным практическим применением карбонатов РЗЭ является актуальным изучение процессов их кристаллизации. В работе [254] изучены аморфные прекурсоры карбонатов La, Nd и продукты их кристаллизации с помощью методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Кинетика кристаллизации изучена по турбидиметрическим кривым, снятым в УФ-видимом диапазонах. Осажденные из водных растворов аморфные прекурсоры при взаимодействии с воздухом и в водном растворе имеют разные времена жизни и кристаллизуются по разным механизмам. Показано, что все аморфные карбонаты состоят из гидратированных сферических наночастиц размером 10–20 нм, с общей формулой $RE_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ($RE = La, Nd$), причем прекурсор Nd кинетически стабильнее прекурсора La. Это различие обусловлено более высокой энергией гидратации иона Nd^{3+} по сравнению с La^{3+} , что наряду с температурой и временем реакции, приводит к явным различиям не только в кинетике и механизмах кристаллизации аморфных предшественников фаз карбонатов La и Nd, но и в результирующих размерах кристаллитов и морфологии конечных продуктов. Все кристаллические карбонаты La и Nd приобретали сферолитовую морфологию, когда кристаллизация происходила из гидратированных фаз в растворе при температурах выше 333 К (фаза La) и 368 К (фаза Nd). Авторы работы [254] полагают, что сферолитовый рост происходит из-за быстрого распада аморфных предшественников и одновременного быстрого увеличения уровня пересыщения в водном растворе. Кинетические данные показывают, что путь кристаллизации для обеих систем карбонатов La и Nd зависит от температуры реакции и ионного потенциала иона RE^{3+} .

В работе [255] изучена кристаллизация аморфного карбоната диспрозия на воздухе (294–1023 К) и в растворе (294–523 К). Этот прекурсор $Dy_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ был синтезирован в растворе при комнатной температуре и состоит из гидратированных сферических наночастиц диаметром 10–20 нм, которые стабильны при обработке сухим способом при комнатной и высоких температурах (< 823 К), но в растворе превращается в различные карбонаты диспрозия в зависимости от температуры и времени реакции. Авторы [255] установили последовательность превращений: (а) слабокристаллическая метастабильная фаза типа тенгерита, $Dy_2(CO_3)_3 \cdot 2-3H_2O$; и (б) орторомбическая фаза типа козоита $DyCO_3(OH)$ при 438 К после длительного времени (15 дней) или быстрее (12 ч) при 493 К.

Заключение по разделу 2.4.

Анализ литературных данных показывает, что карбонаты лантаноидов изучены в разной степени. Наибольшее внимание уделяется кристаллическим фазам, являющимся

аналогами природных минералов – лантанита, тангерита, козоита и бастнезита - источников получения РЗЭ. Это объясняется тем, что их термодинамические свойства могут быть использованы при разработке более эффективных методов поиска и переработки редкоземельных руд в будущем. Использование синтетических соединений на основе РЗЭ в лазерах, магнитах, биомаркерах и катализаторах еще раз подчеркивает актуальность изучения их физико-химических свойств для оптимизации процессов их синтеза и промышленного применения.

Следует отметить, что некристаллическим фазам уделяется в литературе гораздо меньше внимания и сведения о них фрагментарны. Различные литературные данные о путях кристаллизации некристаллических фаз кажутся противоречивыми, возможно, отражая чрезвычайную чувствительность этих систем к небольшим изменениям условий кристаллизации. При этом аморфные прекурсоры обычно первыми образуются, а затем осаждаются из пересыщенных растворов; это твердые частицы в нанометровом диапазоне. Это самая ранняя стадия генезиса твердого вещества, когда «новорожденные» частицы еще не успели вырасти и укрупниться. Аморфные прекурсоры иногда могут сохраняться без кристаллизации при комнатной температуре в течение нескольких лет, но они тем не менее считаются метастабильными по отношению к кристаллическим фазам. Во многих других случаях эти аморфные прекурсоры кристаллизуются быстро. Контроль их сохранения и направление их кристаллизации в направлении желаемых продуктов являются важными задачами для нанотехнологий [256]. Фундаментальные знания о структуре, термодинамике, кинетике и путях реакций, связывающих аморфные прекурсоры и кристаллические продукты, необходимы для достижения такого контроля.

Интересно отметить, что аморфные прекурсоры RE карбонаты могут иметь не только техногенное, но и природное происхождение. Известно, что в литосфере Земли встречаются аморфные тонкодисперсные продукты, например, в материалах кор выветривания, вулканических выбросах, веществах метеоритов. Эти аморфные продукты также играют большую роль в формировании гидротермальных руд [257]. Поэтому изучение некристаллических аморфных прекурсоров актуально и для геологических задач.

Большинство исследований образования и стабильности аморфных прекурсоров сосредоточены на аморфных фосфатах кальция [258, 259] и карбонатах Ca-Mg [260-262]. Эти исследования включают изучение влияния условий кристаллизации (время, температура, pH, исходные реагенты) на фазообразование и морфологию твердых фаз, осажденных из раствора, и механизмы кристаллизации. Термодинамические исследования аморфных карбонатов проводились для систем, содержащих Ca, Mg, Mn и Fe [260, 263, 264].

Сведений о структуре и термодинамике аморфных карбонатов RE в литературе не обнаружено. Вместе с тем, авторы работы [232] указывают на важность изучения аморфных карбонатных фаз РЗЭ. В связи с этим, одной из задач данного диссертационного исследования является получение и изучение структурных и термохимических свойств аморфных прекурсоров в системе $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--CO}_2$ и расчет термодинамических функций процессов с их участием.

2.5. СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА БОРАТОВ ЛИТИЯ

Применение кристаллических и некристаллических боратов

Исследования по синтезу и физико-химическим свойствам боратов были начаты еще несколько веков назад и связаны с развитием химических производств, в частности с производством стекла, керамики и глазури [265]. Было обнаружено, что добавление оксида бора в состав стекол понижает температуру их плавления, уменьшает тепловое расширение, повышает устойчивость к тепловым ударам, увеличивает механическую прочность, термическую и химическую стойкость стекла, улучшает его оптические свойства [266]. Поэтому бораты в настоящее время широко используют при изготовлении термически стойких стекол для разнообразных применений, например, для промышленных стеклянных трубопроводов, лабораторной и бытовой посуды, лампового стекла. Отдельно следует упомянуть боросиликатные стекла для иммобилизации радиоактивных отходов [267].

Бораты находят разнообразные применения благодаря их уникальным физическим свойствам. У многих боратных стекол отсутствует остаточная поляризация, что важно для применений в электронике, оптоэлектронике, нелинейной оптике. Боратные стекла тяжелых металлов обладают высоким коэффициентом преломления, что используют для создания компактных и эффективных элементов сенсоров и оптических чипов в виду улучшенных характеристик стекол таких составов по разрешению и по полю зрения. Бораты также рассматривают в качестве материалов активных сред твердотельных лазеров, которые используются в высокоэнергетических приложениях (лазерное оружие, научные исследования и промышленная обработка). Нелинейно-оптические свойства, обнаруженные у BaB_2O_4 [268], LiB_3O_5 [269], TlB_3O_5 , CsB_3O_5 [270], $\text{Ca}_4\text{GdO(BO}_3)_3$, $\text{Ca}_4\text{YO(BO}_3)_3$ [271], BiB_3O_6 [272] и многие другие, пьезоэлектрические, линейные оптические, люминесцентные (бораты лан-

таноидов и висмута) свойства, высокое двулучепреломление ($\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и другие) также находят применение в создании оптических систем разнообразного действия и применения [273].

Объектами данной диссертационной работы являются кристаллические и некристаллические (стеклообразные) фазы на основе боратов лития $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ где x — мольная доля Li_2O . Литийборатное стекло имеет большое технологическое значение благодаря своим нелинейным оптическим эффектам, термолюминесценции и ионной проводимости [274–280]. Оно также используется в качестве флюса при подготовке образцов (цементы, руды, шлаки, горные породы, керамика, металлы) для химического анализа, такими методами как рентгеновская флуоресцентная спектроскопия или классическая мокрая химия. Пробоподготовка сплавлением устраняет эффект размера частиц и минералогических неоднородностей [281]. Свойства литийборатных стекол сильно различаются в зависимости от состава. Например, ионная проводимость обычно увеличивается с увеличением концентрации лития [282, 283]. Отношение Li/B может охватывать очень широкий диапазон, и многие исследования были посвящены соответствующим структурным изменениям с помощью рентгеновской фотоэлектронной [284], Рамановской [285] и инфракрасной [286] спектроскопии, нейтронной дифракции [287, 288], ядерного магнитного резонанса [289, 290] и моделирования [291].

Структурные свойства кристаллических боратов

Первые расшифровки структур боратов были выполнены в работах Захариасена, Гольдшмидта и др. в 1930-е гг., с тех пор были изучены разнообразные структурные типы соединений бора и кислорода, в которых атомы бора имеют разные координации. По размерности борокислородных полианионов и по их строению принято классифицировать бораты на шесть классов: бораты с изолированными полиэдрами, бораты с изолированными кластерами, цепочечные бораты, слоистые бораты, каркасные бораты, а также смешанные соли (боросиликаты, боросульфаты, борофосфаты и т.п.). Важнейшие отличительные принципы кристаллохимии боратов сформулированы в книге Филатова С.Г. и Бубновой Р.С. «Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов» [273]:

1. присутствие бора в двух приблизительно равновероятных координациях: треугольной BO_3 и тетраэдрической BO_4 , в т.ч. в пределах одной кристаллической структуры;

2. полимеризация полиэдров BO_3 и BO_4 в более крупные «жесткие» группировки, которые без существенных изменений встречаются в различных кристаллах и стеклах боратов, при этом полиэдры полимеризуются путем обобществления вершин – атомов кислорода, а группы полиэдров – еще и обобществлением тетраэдров BO_4 ;
3. формирование разнообразных оригинальных борокислородных полианионов (и кристаллических структур) путем полимеризации треугольников BO_3 , тетраэдров BO_4 и их групп через общие вершины – атомы кислорода;
4. проявление в треугольниках и тетраэдрах дополнительных систематических вариаций длин и углов связей, а именно: средняя длина связи $\langle \text{B-O} \rangle$ в треугольнике равна $1.37 \text{ \AA}$, в тетраэдре $1.47 \text{ \AA}$, эти же соотношения в первом приближении характерны для концевых связей $\langle \text{B-O} \rangle$, закономерные вариации длин мостиковых связей B-O , вызванные расположением атомов бора в треугольниках и тетраэдрах;
5. возрастание для боратов, синтезированных в условиях повышенного давления, доли атомов бора в тетраэдрической координации BO_4 и допустимость для таких боратов полимеризации тетраэдров через общие ребра OO .

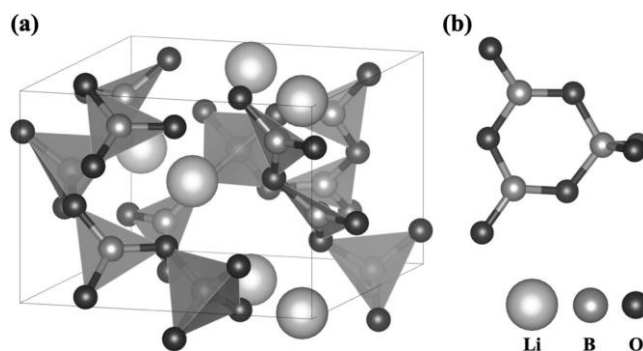
Знание основных принципов кристаллохимии боратов и их связь с физическими свойствами открывает большие возможности для выбора структурных типов, благоприятных для полезных применений в разных отраслях техники.

Фазы в бинарной системе $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ могут быть получены в кристаллической форме путем медленного охлаждения соответствующей жидкости/стекла, в частности были получены и охарактеризованы соединения: метаборат лития LiBO_2 (LiB , $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0.50$)), триборат лития LiB_3O_5 (LiB_3 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0.25$)), тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LiB_2 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0.33$)) [292-294].

Кристаллическая структура метабората лития, LiBO_2 , моноклинная, пр.гр. $P2_1/c$, $z=4$, параметры элементарной ячейки $a=5.838$, $b=4.348$, $c=6.449 \text{ \AA}$, $\beta=115.12^\circ$. Структура состоит из бесконечных цепочек BO_3 -треугольников, в направлении оси b . Атомы цепочки практически лежат в одной плоскости, параллельной плоскости (105) , атомы лития лежат приблизительно в одном и том же слое. Атом лития образует три связи Li-O внутри одной цепочки и по одной связи с каждой из двух соседних цепочек [294].

Кристаллическая структура трибората лития LiB_3O_5 относится к орторомбической системе (пространственная группа $Pna2_1$, $z=4$, $a = 8.444(5) \text{ \AA}$, $b = 7.378(4) \text{ \AA}$, $c = 5.146(3) \text{ \AA}$) [295]. Структура (рисунок 2.5.1.) образована плоскими треугольниками BO_3 и тетраэдрами

BO_4 , объединенными в трехмерный каркас через общие ионы кислорода. Ионы лития локализованы в пустотах каркаса и лежат вдоль оси симметрии 2_1 , что соответствует ориентации спонтанной поляризации.



(a) элементарная ячейка LiB_3O_5 ; (b) кольца B_3O_7 , образующие спиральные цепи
Рисунок 2.5.1. – Кристаллическая структура LiB_3O_5 при комнатной температуре [296].

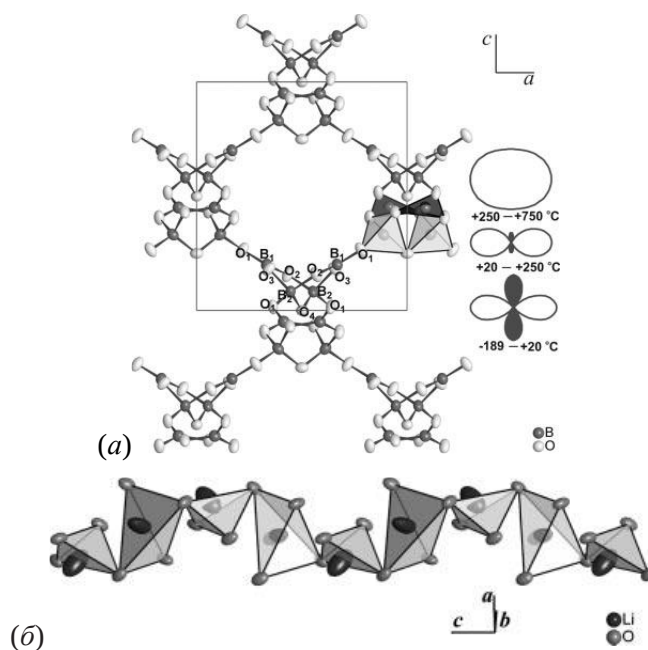
Связь кристаллических структур CsB_3O_5 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ и LiB_3O_5 с их нелинейными свойствами изучена в разных работах, отмечено, что эти три соединения содержат одинаковые триборатные группы, а различия в их нелинейных свойствах связаны с различными вкладами катионов, причем этот вклад в генерацию второй гармоники становится менее выраженными с увеличением радиуса катионов. Таким образом, LiB_3O_5 является перспективным объектом для изучения корреляций между нелинейными эффектами и кристаллической структурой [273].

Термическое расширение LiB_3O_5 анизотропно: в интервале 293-803 К коэффициенты расширения составляют $\alpha_a=101$, $\alpha_b=31$, $\alpha_c=-71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Структурная модель анизотропного теплового расширения предложена в работе [273]. Сдвиг атомов лития в основном направлен вдоль оси a , что вызывает раздвижение цепочек триборатных групп за счет изменения угла при мостиковых атомах кислорода O5. И, следовательно, ведет к расширению в плоскости ab . Такое расширение компенсируется термическим сжатием вдоль оси c , происходящим за счет изменения угла между плоскостями триборатных групп и координатной плоскостью ab .

Интерес к триборату лития (LiB_3O_5) обусловлен особым сочетанием его физических свойств. У него наблюдаются сильный пьезоэффект, генерация второй гармоники с большим коэффициентом передачи энергии [297-300], люминесцентные свойства [278, 279], пироэлектрические свойства [301], что одновременно с механической твердостью, химической стабильностью, негигроскопичностью и высокой стойкостью к лазерному излучению делают его привлекательным материалом для нелинейных оптических процессов [302-304]. Кристаллы LiB_3O_5 широко используются как нелинейные оптические элементы в медицине, средствах связи, лазерном оружии, при сварке [273].

Синтез и рост монокристаллов LiB_3O_5 изучен в работах [304-306], ИК-спектры [307], оптические поверхности [308], твердость [309]. Было показано, что триборат лития может работать лучше дигидрофосфата калия и бета-метабората бария для преобразования частоты лазерного излучения. Кроме того, кристаллы таких соединений, выращенные из расплавов, обычно обладают высоким оптическим качеством, высоким порогом повреждения, химической стабильностью и прозрачностью в дальнем ультрафиолетовом диапазоне [273].

Кристаллическая структура тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) [310] является тетрагональной, пр.гр. $I4_1cd$, $a = b = 9.475(5) \text{ \AA}$, $c = 10.283(6) \text{ \AA}$. Основной строительный блок этой структуры – это тетраборатная группа $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$, четыре атома бора образуют группу, в которой два кольца, состоящие из одного треугольника и двух тетраэдров, соединены двумя многогранниками. Трехмерный бесконечный каркас $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образован двумя тетраэдрами BO_4 и двумя треугольниками BO_3 (рисунок 2.5.2(а)). Эти группы связаны общими атомами кислорода, образуя два взаимопроникающих каркаса, в которых пустоты одного из них заполняются другим.



(а) часть каркаса В-О. Проекция значений коэффициентов теплового расширения для различных температурных диапазонов; (б) цепочка тетраэдров LiO_4 при комнатной температуре.

Рисунок 2.5.2. – Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при комнатной температуре [310].

Каналы, образованные вдоль оси c , заполнены цепочками многогранников LiO_4 (рисунок 2.5.2.(б)), которые обвиваются вокруг 4_1 оси симметрии, причем кратчайшие расстояния между атомами Li реализованы в этих цепочках. При низких температурах многогранник LiO можно описать как неправильный тетраэдр, тогда как при высоких температурах его лучше описать как неправильную треугольную бипирамиду, в которой Li смещен от плоскости трех ближайших атомов кислорода к самой дальней вершине.

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ является перспективным для различных применений, например, в качестве материала для дозиметрии термoluminesцентного излучения [311], а также в акусто- и оптоэлектронике. Возможность генерации на кристалле 2-5 гармоник была также исследована в литературе [312]. Эффективность нелинейного преобразования оказалась несколько ниже, чем для LiB_3O_5 , $(\text{Cs},\text{Li})\text{B}_3\text{O}_5$, однако порог оптического повреждения в несколько раз выше, чем у других боратов [312]. Немаловажным обстоятельством для применения тетрабората лития является наличие хорошо развитых технологий выращивания кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ методом Чохральского [313], методом Бриджмена, из расплава [314], низкотемпературным гидротермальным методом [315].

Структура стеклообразных боратов

Крог-Мо первым постулировал, что структура боратных стекол может быть описана как случайная смесь больших боратных групп, существующих в кристаллических боратах [316, 317]. Таким образом, структура и термодинамика стекловидных и кристаллических материалов тесно связаны.

В чистом стеклообразном B_2O_3 все атомы бора трехкоординированы. Его структура [318] содержит значительное количество промежуточных структурных групп, которые состоят из трех борокислородных треугольников, образующих так называемые борокисольные циклы или борокисольные группы (кольца). Эти структурные группы связаны через атомы кислорода так, что угол В-О-В может меняться, при этом происходит скручивание и отклонение от плоскости борокисольной группы (рисунок 2.5.3.).

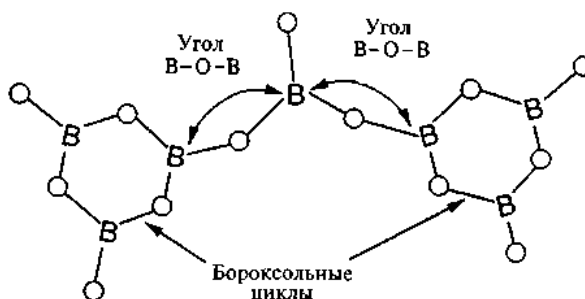


Рисунок 2.5.3. — Борокисольные циклы в структуре стеклообразного оксида бора и щелочноборатных стекол [318].

Добавление щелочного оксида (Li_2O) приводит к изменению треугольного координационного окружения на тетраэдрическое. При этом кроме борокисольных колец, обнаруженных в стеклообразном оксиде бора, литий-боратные стекла содержат ряд других промежуточных структурных групп (рисунок 2.5.4.), которые обозначают названиями кристаллических соединений, где они встречаются, таких как пентаборат, тетраборат и триборат, в

которых треугольные боратные единицы, BO_3 , трансформируются в тетраэдрические единицы, BO_4 , с ионом лития поблизости для зарядового баланса [319]. Методом ЯМР было проведено прямое измерение концентраций 3-х и 4-х координированного атомов бора. Доля четырехкоординированных атомов бора увеличивается до состава около 40 моль % Li_2O . За пределами этого доля четырехкоординированного бора уменьшается, заменяясь созданием не мостиковых атомов кислорода [320]. Легирование оксида бора оксидом лития сильно нарушает ближний порядок. Однако образование четырехкоординированного бора в литий-боратных стеклах может усиливать связность внутри трехмерной сети [321]. Существует сильная корреляция между хрупкостью стекла и флуктуацией координационного числа бора [322]. Плотность стекла и доля четырехкоординированного бора также сильно коррелируют [323].

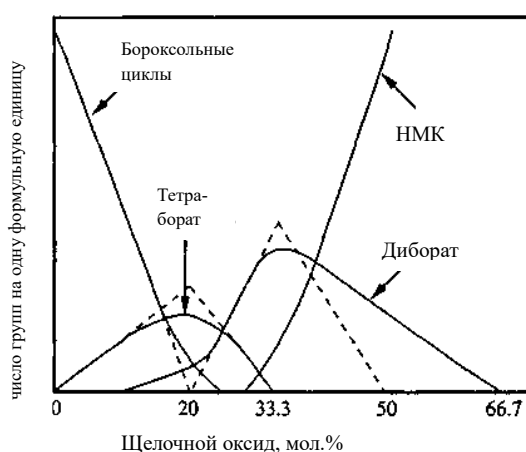


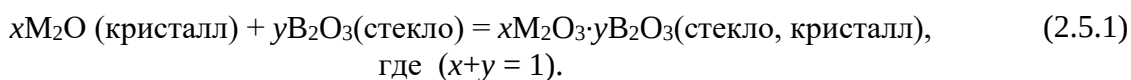
Рисунок.2.5.4. — Влияние концентрации щелочного оксида на относительное содержание промежуточных структурных групп в щелочноборатных стеклах. Пунктиром обозначены линии, соответствующие теории, сплошными линиями показаны экспериментальные данные. [318].

Термодинамические свойства боратов

Изучение теплоемкости LiB_3O_5 выполнено в работах [324, 325] методом адиабатической калориметрии в интервале температур 80-300К, показано что она монотонно увеличивается с ростом температуры. Стандартная теплоемкость LiB_3O_5 при 298.15К составляет 120.93 Дж/(К·моль). В работе [326] выполнено квантово-химическое моделирование кристаллов боратов лития LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с использованием межатомных потенциалов и силовых полей, по результатам которого вычислены фоновные спектры и значения теплоемкости в температурном интервале от 0 до 600 К, хорошо совпадающие с экспериментальными. Стандартные энтропии, энтропии образования и функции Гиббса образования не были рассчитаны. Теплопроводность LiB_3O_5 была изучена в работе [325] в интервале температур 50-300 К. При 300 К коэффициенты теплопроводности вдоль осей x, y, z равны 3.49 ± 0.17 , 4.10 ± 0.20 , 5.20 ± 0.26 Вт/м·К. соответственно.

Первые исследования термохимических свойств систем $M_2O - B_2O_3$, ($M = Li, Na, K$) были выполнены в работе [327] путем растворения кристаллических и стеклообразных фаз в 2 N азотной кислоте при 298 К. Стандартное отклонение составило 1,46 кДж/г растворяемого образца при массах растворяемых навесок 5-8 г.

Далее в работе [328] также было проведено калориметрическое исследование стекловидных и кристаллических боратов щелочных металлов. Были измерены энтальпии растворения в 2 N азотной кислоте при 298 К для стекол, содержащих (мол.%) 0–39.5 Li_2O , 0–35.1 Na_2O , 0–35.9 K_2O , 0–34.7 Rb_2O или 0–42.5 Cs_2O , а также для кристаллов составов $M_2O \cdot nB_2O_3$, где $M = Li$ или Na ($n = 1-4$); $M = K$ ($n = 1-3, 3.8, 5$); $M = Rb$ ($n = 1-5$); или $M = Cs$ ($n = 1-5, 9$). На основе экспериментальных данных [328] были рассчитаны энтальпии образования стекол и кристаллов из кристаллических оксидов M_2O и стеклообразного оксида B_2O_3 по следующей реакции:



Точность этого расчета составляет $\pm (0.8-1.6)$ кДж/моль, в зависимости от состава исследуемых образцов. Энтальпии реакции (2.5.1), рассчитанные по данным работ [327, 328], представлены в таблице 2.5.1.

Таблица 2.5.1. Литературные данные по энтальпиям реакций образования из кристаллических оксида лития и стеклообразного оксида бора $(xLi_2O (\text{кр}) + (1-x)B_2O_3(\text{стекло}) = xLi_2O_3 \cdot (1-x)B_2O_3(\text{стекло, кристалл}))$ для стеклообразных и кристаллических фаз в системе $xLi_2O_3 \cdot (1-x)B_2O_3$

Мольная доля Li_2O	Энтальпии		Литература
	стеклообразные фазы	кристаллические фазы	
0.0630	-19.04	-21.00	[327]
0.0990	-27.41	-30.92	[327]
0.1	-29.33	—	[328]
0.1390	-39.66	-42.51	[327]
0.1680	-47.32	-52.72	[327]
0.2	-53.33	-60	[328]
0.2160	-57.82	-65.23	[327]
0.25	-62.67	-72	[328]
0.2560	-64.56	-77.40	[327]
0.2880	-68.83	-82.09	[327]
0.29	-68	—	[328]
0.33	—	-85.53	[328]
0.3700	—	-92.22	[327]
0.4840	—	-94.52	[327]
0.5	—	-93.33	[328]

Полученные результаты показывают, что образование боратов щелочных металлов (стекол и кристаллов) является экзотермическим процессом, причем этот эффект усиливается в последовательности от Li к Cs для различных систем. Наблюдаемое отрицательное

отклонение от идеальности обусловлено кислотно-основным взаимодействием компонентов (M_2O и B_2O_3). Это взаимодействие приводит к увеличению ионности химических связей в боратах по сравнению с таковой в оксидах [329]. В работе [329] была изучена взаимосвязь между кислотно-основными свойствами оксидных стекол и атомными характеристиками их компонентов. Установлено, что увеличение основности оксидов в порядке $Li_2O < Na_2O < K_2O < Rb_2O < Cs_2O$ обусловлено увеличением ионного характера связей металл-кислород при образовании щелочнометаллических боратных стекол из оксидов.

Заключение по разделу 2.5.

Поскольку литийборатные стекла и кристаллы имеют большое технологическое значение, они явились объектами исследования в данной работе. Как было показано выше, в литературе подробно изучены синтез, строение, физические свойства с использованием физико-химических методов. Более того, некоторые материалы на основе боратов лития являются промышленно производимыми материалами.

Вместе с тем, анализ литературных данных показывает, что термодинамика образования стекол и кристаллов бората лития до сих пор изучена не полностью. В более ранних калориметрических работах [327, 328] использовали метод калориметрии растворения в 2 N азотной кислоте. Этот метод сложен, поскольку растворитель легко насыщается борной кислотой (H_3BO_3), которая затем осаждается в экзотермическом процессе, и авторам пришлось приблизиться к пределу насыщения, чтобы получить достаточно большие повышения температуры в своих экспериментах. Дополнительные неопределенности возникли из-за неполной структурной характеристики, поскольку степень кристаллизации образцов проверялась только визуальным осмотром. Из-за неопределенностей, упомянутых выше для более ранних исследований и для использования преимуществ новых калориметрических, аналитических и структурных методов, в данной работе повторно исследовали термодинамические свойства фаз в системе $Li_2O-B_2O_3$ с помощью высокотемпературной калориметрии в оксидном расплаве. Калориметрические результаты данной работы в значительной степени подтвердили более ранние работы [327, 328], но они также дали более систематическую информацию, особенно для однофазных кристаллических боратов лития.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Анализ литературных данных позволил выявить следующее.

Во-первых, синтезировано достаточно большое количество фосфатов структурных типов NZP и лангбейнита, но информация о их кристаллической структуре представлена не системно. Вместе с тем наличие систематизации в представлении этих соединений и их структурных данных позволит расширить возможности конструирования материалов с ожидаемыми и регулируемыми свойствами на основе кристаллохимической информации.

Во-вторых, представленный материал показывает, что несмотря на практическую значимость соединений их термодинамические свойства изучены фрагментарно (для боратов лития, некристаллических фаз SiOCH и фосфатов циркония), а в большинстве случаев (для фосфатов ниобия и тантала, силикоферритов кальция и алюминия (SFCA), а также некристаллических фаз в системе карбонатов РЗЭ) полностью отсутствуют. Вместе с тем, существует большая потребность в понимании термодинамических свойств указанных фаз для оценки их стабильности и расчета процессов с их участием.

Это позволило сформулировать цели и задачи, представленные в главе 1.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной части работы представлены реактивы, методики синтеза образцов и их анализа, а также методики исследований их структурных и термодинамических свойств.

3.1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ

Исходные реагенты

В качестве исходных реагентов использовали:

NaNO_3 (Бектон, 99.5%), NaCl , Na_2CO_3 (Fisher Scientific, 99.9%), KNO_3 , KCl (Бектон, 99.5%), RbCl (Бектон, 99.5%), CsCl , CsNO_3 (Бектон, 99.5%);

MgO (>99%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Бектон, 99.5%), MgCO_3 , CaO (>99%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Бектон, 99.5%), CaCO_3 (Thermo Fisher, 99.95%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Бектон, 99.5%), BaO (Бектон, 99.5%);

Al_2O_3 (>99%), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Alcan OP25 Super White, 99.9%), Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (Acros Organics, 99.999%); SiO_2 (Sigma Aldrich, 99.99%);

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Бектон, 99%); Nb_2O_5 , Ta_2O_5 (Бектон, 99.9%);

Y_2O_3 (Merck, 99.9%), $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9 %) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9 %),

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9 %), Sm_2O_3 (Ланхит, 99.99%), Eu_2O_3 (Ланхит, 99.99%),

Gd_2O_3 (Ланхит, 99.99%), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.9%), $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.9 %)

$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.9%), Er_2O_3 (Ланхит, 99.99%), Yb_2O_3 (Ланхит, 99.99%), $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.9 %), Lu_2O_3 (Merck, 99.9%);

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Бектон, 99.8%), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Бектон, 99.5%).

H_3BO_3 (>99.9%), Li_2CO_3 (>99%) и LiNO_3 (>99%)

Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Синтез кристаллических фосфатов ниобия, тантала и циркония

Образцы кристаллических фосфатов ниобия и тантала были получены методом твердофазной реакции. Для этого стехиометрические количества исходных реагентов диспергировали в агатовой ступке с пестиком, а затем изотермически нагревали на воздухе в течение 3-4 часов при температуре 723 К. При этом происходило удаление газообразных продуктов реакции. Затем смесь подвергали изотермической обработке на воздухе при температурах 873, 973, 1073, 1173, 1273, 1373 К в течение 6-60 часов на каждом этапе в зависимости от химического состава синтезируемых образцов. Промежуточный контроль фазообразования осуществляли методом рентгенофазового анализа. Каждую стадию нагревания чередовали с диспергированием.

Особенности методики твердофазного синтеза, включая выбор исходных реагентов, температурный режим подробно представлены в работах [330-333] для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (0

$\leq x \leq 1$), в [334] для $T^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr и Ba), в [335] для $T^{\text{I}}_2T^{\text{III}}_{1.5}T^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta), в [336] для $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), в [337] для $T^{\text{I}}_2T^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb).

Образцы фосфатов циркония и магния получали совместным осаждением солей из водных растворов. Для этого стехиометрические количества водных растворов солей сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, далее в стехиометрическом количестве при перемешивании по каплям добавляли раствор дигидрофосфата аммония. Полученную смесь солей высушивали при 363 К, диспергировали в агатовой ступке и подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873-1273 К в течении 6-24 часов. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием в агатовой ступке и контролем фазообразования аналогично тому, как это было сделано для фосфатов ниобия и тантала.

Особенности методики синтеза, включая выбор исходных реагентов, температурный режим подробно представлены в работах [81, 338] для $T^{\text{I}}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{I} – K, Rb, Cs), в [339, 340] для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и CsMgPO_4 , в [341] для $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Синтез кристаллических силикоферритов кальция и алюминия (SFCA)

Образцы кристаллических фаз SFCA получены в научно-исследовательской организации CSIRO методом твердофазной реакции по методике, подробно изложенной в [342]. Исходные реагенты (Fe_2O_3 , CaCO_3 , SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) смешивали в агатовой ступке с ацетоном. Далее смеси прессовали в таблетки ~ 1.5 г и подвергали изотермическому отжигу в платиновых тиглях при 1533 К в течение 48 часов (с промежуточным измельчением и повторным прессованием), с закалкой на воздухе, завершающей синтез образцов.

Синтез некристаллических фаз SiOCH

Образцы некристаллических фаз SiOCH (пленки) были получены в лаборатории компании Intel методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) по методике подробно описанной в [343]. Образцы наносили на пластины Si (001) диаметром 300 мм с использованием органосилана или алкоксилана в сочетании с различными разбавителями (H_2 , He) и/или окисляющими газами (O_2 , CO_2) при температурах от 523 К до 673 К по методике, подробно изложенной в работах [344, 345, 187]. В некоторых случаях добавляли органический прекурсор на основе фенила, который включался в пленку в качестве материала второй фазы, а затем удалялся из матрицы после осаждения с использованием ультрафиолетового отверждения при температуре ~ 673 К [346].

После осаждения пленки были удалены с подложки для формирования 20–200 мг порошка двумя различными способами. Для пленок с самым высоким содержанием водорода адгезия к

подложке была достаточно низкой, чтобы пленки можно было легко соскоблить вручную с помощью лезвия бритвы. Для пленок с более низким содержанием водорода адгезия была слишком высокой, чтобы этот метод был практичным. Для формирования порошков эти пленки были осаждены на Cu из-за сниженной энергии адгезии [347] так, чтобы их можно было легко удалить с подложки.

Синтез некристаллических фаз карбонатов редкоземельных элементов

Аморфные и кристаллические карбонаты лантана синтезированы из растворов солей лантана путем прямого осаждения карбонатом натрия, а также с использованием гидролиза мочевины по методикам, представленным в работе [348]. В методе гидролиза мочевины смешивали растворы ацетата лантана $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при избытке последней 1:10М. Полученный прозрачный раствор подвергали гидротермальной обработке в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 100 см^3 под давлением насыщенного водяного пара при температурах от 363 до 473 К и продолжительностью от 2 до 24 часов. В методе прямого осаждения смешивали 0,01 М раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0,01 М раствором Na_2CO_3 при комнатной температуре (298 К) при непрерывном перемешивании. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали в вакууме через поликарбонатную мембрану с размером ячеек 0,2 мкм. Полученные фазы промывали водой и изопропанолом, как описано в [349], высушивали до постоянной массы и выдерживали в эксикаторе при постоянной влажности 50 %. Продолжительность синтеза составляла от 5 мин до 1 часа.

Аморфные карбонаты неодима, диспрозия и иттербия также, как и лантана, были получены двумя способами, используя мочевины и карбонат натрия в качестве различных источников карбонат-ионов. Методика синтеза подробно представлена в работе [350]. Следует отметить, что в синтезе использовали идентичные условия для всех лантаноидов, а именно: концентрация раствора, температура синтеза (393 К) и его продолжительность (12 ч). После завершения реакции рН растворов во всех случаях составлял 9.1 или 9.3. При получении аморфного карбоната неодима прямым осаждением продолжительность синтеза составила 4 ч. Обработка осадков во всех случаях проводилась аналогично тому, как было сделано для фаз с лантаном.

Синтез некристаллических и кристаллических фаз боратов лития

Образцы стеклообразных и кристаллических боратов лития с мольной долей Li_2O (x) в диапазоне от 0.20 до 0.50 были получены компанией SCHOTT AG по методикам, представленным в работе [351].

Для приготовления стекол H_3BO_3 , Li_2CO_3 и LiNO_3 смешивали в барабанном смесителе, плавляли на воздухе в течение 3 ч и закачивали. Температура плавления всех стекол составила

1320 К, за исключением стекла $0.5\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, которое плавилось при 1200 К. Синтез стекол с содержанием $x(\text{Li}_2\text{O}) > 0.5$ с использованием быстрой закалки пленок между медными пластинами описан в работе [285], но в нашем случае его не использовали и исследовали объемные стекла, полученные обычными методами закалки.

Однофазные кристаллические образцы были приготовлены при разной температуре закалки и с разным временем выдержки: $0.5\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ при 1113 К в течение 90 мин, $0.2\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ при 893 К в течение 24 часов. $0.34\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.66\text{B}_2\text{O}_3$ представлял собой коммерческий образец от Sigma Aldrich, с содержанием металлов 99.995 %, закаленный при 813 К в течение 14 дней. Кристаллический $0.25\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$ был получен в виде монокристалла оптического качества от компании Laser Components GmbH.

Образцы хранили в запечатанных ампулах или перчаточном боксе, поскольку предполагалось, что они гигроскопичны. Однако в лабораторных условиях для кусков объемного стекла не наблюдалось явного изменения массы.

Получение и характеристика керамик на основе фосфатов ниобия и циркония

С целью достижения более высокой плотности керамических материалов при минимальных временах их формирования в данной работе использовали метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (известный также как Spark Plasma Sintering, SPS). Этот метод основан на высокоскоростном нагреве образца и пресс-формы за счет пропускания последовательно миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности [352, 353]. Он сочетает в себе такие факторы, как высокая скорость нагрева, вакуум и приложение к образцу гидростатического давления, положительное влияние каждого из которых на ускорение процесса спекания доказано применением в течение десятилетий. В обзоре [354] цитируются многие работы, в которых использование технологии SPS позволило получить высокоплотные керамики и композиты на их основе с улучшенными физико-механическими свойствами.

Полученные порошки $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ использовали для приготовления образцов керамики методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания. Эксперимент проводили в вакууме на установке Dr. Sinter Model 625 производства SPS SYNTEX INC. Ltd (Япония) по методике, представленной в работе [341]. Температуру измеряли при помощи пирометра, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание проводили при вакууме 3 Па.

Плотность керамических образцов определяли гидростатическим взвешиванием (аналитические весы ВЛР 200) по методике, подробно изложенной в [355]. Точность определения составила $\pm 0.01 \text{ г/см}^3$. Твердость керамических образцов измеряли на установке Duramin_5 Struers (нагрузка 20 Н) по методике, представленной в [356].

3.2. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ

Химический состав некристаллических фаз SiOCH

Полный элементный состав пленок SiOCH определяли в лаборатории динамотронного ускорителя SUNY Albany с помощью комбинированных измерений обратного рассеяния Резерфорда и ядерного анализа (RBS-NRA). Подробности методик описаны в [357].

Химический анализ боратов

Химический состав стеклообразных образцов боратов лития анализировали титриметрически [351, 358]. Пятьсот миллиграммов порошкообразного материала растворяли в известных количествах соляной кислоты. Растворы титровали NaOH до конечной точки титрования по метиловому красному для определения содержания Li_2O . После этого добавляли маннит и определяли содержание B_2O_3 , продолжая титрование до конечной точки титрования по фенолфталеину.

Электронно-зондовый микроанализ

Этот метод использовали для определения химического состава изучаемых образцов без разрушения, а также для подтверждения их однородности.

Электронно-зондовый микроанализ образцов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) проводили на приборе Cameca SX-100 при следующих условиях: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 10 нА, фиксированный фокус пучка 1 мкм по методике, представленной в работе [333]. Для подготовки к исследованию небольшие количества синтезированных образцов помещали в эпоксидную смолу и полировали до алмазной крошки 0.5 мкм. Для каждого состава анализировали по 10 различных зёрен. Стандартами служили альбит для Na, гематит для Fe, металлический ниобий для Nb и апатит для P (все стандарты C. M. Taylor Corp).

Электронно-зондовый микроанализ образцов $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) $\text{A}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (A-K, Rb, Cs), $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и CsMgPO_4 проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA LMH, который имеет катод LaB_6 и систему рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy с программным обеспечением AZtec version 3.5 по методике, представленной в работе [336]. Калибровка рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора проводилась на чистых (99.999 мас.%) элементах Na, K, Fe, Nb, P, Mg, Zr, Cs, Rb, а также на образце эталоне производства Oxford Instruments GaP для элемента P. При определении содержания фосфора и циркония, которые одновременно присутствуют в образцах, нормализация спектров проводилась с учетом разложения пика на характеристические линии элемента во всех диапазонах существования линий данных элементов с учетом энергетической поправки исследуемого эталона, снимающегося в одновременно с экспериментальным образцом в одних условиях.

Электронно-зондовый микроанализ образцов SFCA был выполнен с использованием микроскопа FEI Quanta 400 с полевой эмиссией по методике, представленной в работе [342]. Небольшие сколы синтезированных образцов также были помещены в эпоксидную смолу, разрезаны и отполированы до алмазной крошки 1 мкм для подготовки к исследованию.

Исследование морфологии керамических образцов

Поверхностную морфологию керамических образцов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на растровом микроскопе Jeol JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором INCA 350. Размер зерна определяли на изломах и микрошлифах и рассчитывали с использованием стандартного программного комплекса обработки изображений Good Grains [341].

3.3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИЗУЧАЕМЫХ ФАЗ

3.3.1. МЕТОДЫ ДИФРАКЦИИ

Метод дифракции нейтронов

Спектры нейтронной дифракции порошков $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{DyTa}(\text{PO}_4)_3$, помещенных в цилиндрические ванадиевые контейнеры диаметром 10 мм, регистрировали на времяпролетном дифрактометре ДН-2 и ДРВ (максимальное разрешение $\Delta d/d = 0,01$), установленных на импульсном реакторе ИБР-2 Объединенного Института ядерных исследований, г. Дубна, Россия [359]. Съемку выполняли при 290 К. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили с использованием программы M_gia [360]. Окончательные значения для $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ составляют $R_{\text{exp}} = 3.30$, $R_{\text{wp}} = 4.36$, $R_p = 5.01$, $\chi^2 = 7.2$ для 1020 отражений (39 уточняемых параметров), включая параметры примесной фазы. Окончательные значения для $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ составляют $R_{\text{exp}} = 3.56$, $R_{\text{wp}} = 3.53$, $R_p = 2.87$, $\chi^2 = 4.52$ для 148 отражений (30 уточняемых параметров). Окончательные значения для $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ were $R_{\text{exp}} = 5.24$, $R_{\text{wp}} = 2.95$, $R_p = 4.18$, $\chi^2 = 3.43$ для 204 отражений (36 уточняемых параметров).

Метод дифракции рентгеновского излучения

Метод порошковой рентгеновской дифракции использовали для контроля фазообразования, расчета параметров элементарных ячеек и для уточнения кристаллической структуры по известному аналогу.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{B}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (B – Mg, Ca, Sr, Ba), $\text{A}_2\text{T}_{1.5}\text{T}'_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs; T – Al, Cr, Fe, Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb; T' – Nb, Ta), $\text{A}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (A – K, Rb, Cs), $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 , $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$,

а также керамик $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ проводили при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 при следующих условиях: $\text{Cu-K}\alpha$ излучение, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА, никелевый фильтр для поглощения $\text{K}\beta$ -излучения, геометрия Брэгга-Брентано, диапазон углов 2θ 10–60 (или 80)°, скорость сканирования 1° мин^{-1} . Для устранения систематических погрешностей в значениях дифракционных углов вводили поправку, определяемую по изменению положения отражений от плоскости $(10\bar{1}1)$ монокристалла α -кварца. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных PDF-2 [361]. Индицирование рефлексов, расчет параметров элементарных ячеек выполняли с помощью пакетов программы Powder-Cell [362].

Данные для проведения уточнения кристаллической структуры $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) были получены при $2\theta = 10 - 120^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 10 с/шаг. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда проводили с использованием программного комплекса Profex [363]. Кристаллические структуры были нарисованы с использованием программы VESTA [364]. Сумма валентностей связей (СВС) [365] для каждого атома в уточненных структурах была рассчитана с использованием пакета BondStr, входящего в состав FullProf Suite [366]. Индекс искажения, D , рассчитывали по длинам связей (межатомным расстояниям), используя формулу, предложенную Бауром [367]:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$$

где l_i — расстояние от центрального атома до i -го координирующего атома, а l_{av} — среднее межатомное расстояние.

Кристаллохимический анализ с использованием полиэдров Вороного-Дирихле для каждого вещества был выполнен на основе первичных кристаллоструктурных данных (пространственная группа, параметры элементарной ячейки и координаты базисных атомов) с помощью программного комплекса TOPOS [368] и метода пересекающихся сфер [369].

Порошковая рентгеновская дифракция образцов SFCA проведена с использованием прибора PANalytical MPD, оснащенного трубкой Co , работающей при 40 кВ и 40 мА, детектором X'Celerator и постдифракционным монохроматором, в геометрии Брэгга-Брентано. Данные были собраны с шагом 2θ 0.033° и в диапазоне $5 \leq 2\theta_{\text{град}} \leq 100$. Идентификация фаз проводилась с использованием программного обеспечения HighScore Plus [370]; параметры элементарных ячеек определены методом Паули [371] с помощью TOPAS [372].

Порошковую рентгеновскую дифракцию аморфных образцов SiOCH и карбонатов редкоземельных элементов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ —

излучения (40 кВ, 40 мА). Сканирование проводилось в диапазоне 2θ от 10° до 95° (или 60°) с шагом $0,02^\circ$ с использованием кварцевого держателя с низким фоном. Калибровку прибора проводили по монокристаллу α -кварца. Анализ данных осуществляли с помощью программного обеспечения Jade 6.0 [373].

Порошковую рентгеновскую дифракцию образцов боратов лития проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert PRO MPD с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения (40 кВ, 40 мА). Данные были собраны в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° с шагом 2θ 0.013° . Идентификация фаз проводилась с использованием программного обеспечения HighScore Plus [370].

Терморентгенография фосфатов

Поведение фосфатов ниобия и тантала при нагревании изучали на дифрактометре ДРОН-3М с высокотемпературной приставкой УРВТ-1500 ($\text{Cu K}\alpha$ - фильтрованное излучение). Коэффициенты термического линейного расширения (КТЛР) определяли по сдвигу дифракционных максимумов отражений от кристаллографических плоскостей [hkl] при разных температурах по методике, представленной в работе [374]. Температуру измеряли Pt-Pt/10%Rh термпарой, показание которой контролировали одновременной съемкой параметров эталонного вещества (Al_2O_3).

Метод анализа распределения парных функций

Для характеристики ближнего порядка в структуре аморфных карбонатов РЗЭ проводили анализ распределения парных функций (известный также как анализ **Pair Distribution Function** (PDF)) [375]. Для этого дифракционные картины регистрировали в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики СО РАН) на канале ВЭПП-4, длина волны $\lambda=0.1784\text{\AA}$. Расчет функций PDF проведен с использованием программного пакета PDFgetX2 [376]. Моделирование кривых PDF для предполагаемых структур проводили в программе PDFgui [377].

3.3.2. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Этот метод использовали для исследования функционального состава и строения изучаемых фаз.

Инфракрасная спектроскопия фосфатов ниобия и тантала

ИК-спектры всех полученных фосфатов регистрировали на спектрофотометрах SPECORD 75IR или ФСП-1201 с Фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Об-

разцы для съемки представляли собой тонкодисперсные пленки, которые готовили путем нанесения суспензии образца в изопропиловом спирте на подложку КВг с последующим высушиванием или в виде таблеток с КВг. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} .

Инфракрасная спектроскопия фаз SiOCH

ИК-спектры фаз SiOCH регистрировали на спектрометрах Nicolet Magna-IR 860 и Bio-Rad QS-3300 [378]. Образцы для съемки представляли собой тонкие пленки (500 нм) SiOCH, которые наносили на подложки Si (001). ИК-спектры пропускания образцов на подложках Si регистрировали с использованием открытого пучка фона в диапазоне волновых чисел от 400 до 7000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и сигналом, усредненным по 128 сканированиям. Спектр подложки Si был получен путем предварительного сканирования перед осаждением. Этот спектр использовался для удаления поглощения подложки Si из спектра образца, а также для коррекции эффектов оптической интерференции, обычных при измерениях пропускания тонких пленок на толстых подложках [379]. Последние поправки использовали строгие методы, которые учитывают полноволновую природу света и были ранее подробно описаны в работах [379, 380].

3.4. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗУЧАЕМЫХ ФАЗ

В работе были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии, калориметрии сброса-растворения и адиабатической калориметрии.

3.4.1. КАЛОРИМЕТРИЯ СБРОСА-РАСТВОРЕНИЯ

Эта калориметрическая методология была использована в данной работе для определения энтальпий образования изучаемых фаз [381, 382]. Эксперимент проводили путем сбрасывания образца из комнатной температуры в растворитель, находящийся в горячем калориметре. Измеряемая при этом энтальпия сброса-растворения, $\Delta_{\text{ds}}H(T)$, состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое — это энтальпия, связанная с нагреванием образца от комнатной температуры (например, 298 K) до калориметрической температуры (T). Второе слагаемое — это энтальпия растворения образца при калориметрической температуре (T). Таким образом, $\Delta_{\text{ds}}H(T) = \int_{298}^T C_p dT + \Delta_{\text{s}}H(T)$

В некоторых случаях в растворителе могут происходить такие процессы как выделение газа, окисление или восстановление образца, тогда их необходимо включить в термохимические расчеты.

В работе использовали высокотемпературные калориметры двух конструкций (Setaram Alexsys и Setaram МНТС-96), которые относятся к типу изопериболических. В них измеряется тепловой поток, возникающий из разницы температур между реакционной ячейкой и окружаю-

щей ее оболочкой с постоянной температурой. Для поддержания постоянной повышенной температуры термобатарея, окружающая реакционную ячейку, заключена в металлический или керамический блок, окруженный внешней печью. Базовая конструкция представлена в работах Э. Кальве [383].

Калориметр Setaram Alexsys является высокотемпературным дифференциальным калориметром типа Кальве, может эксплуатироваться при температурах до 1273 К, в данной работе использовался при 973 и 1073 К. Система этого калориметра [382] имеет две 3D-термобатареи, каждая из которых состоит из восьми цилиндрических, звездообразных термопар, соединенных последовательно, чтобы охватить реакционную ячейку. Внешние спаи термопар, расположенные в дистальных точках звезд, измеряют температуру изотермического блока, тогда как внутренние спаи термопар измеряют температуру реакционной ячейки. Температура реакционной ячейки обычно изменяется на величину порядка 0.01 К из-за проходящих в ней реакций. Тепловой поток генерируется этой разницей температур, производя изменение напряжения внутри датчика, обычно накладываемое на постоянный сигнал базовой линии, когда калориметр был уравновешен перед экспериментом. Изменение напряжения, обычно порядка нескольких микровольт, возвращается обратно к исходной базовой линии примерно экспоненциально. Размеры термобатареи оптимизированы для чувствительности и постоянной времени для теплопередачи, так что сигнал калориметра возвращается к базовой линии в течение 30 минут – одного часа для типичной реакции, генерирующей сигнал в несколько микровольт. Это наименьшее возможное время уравнивания, определенное конструкцией калориметра. Площадь пика калориметрического сигнала (интеграл напряжения по времени) прямо пропорциональна интегралу теплового потока по времени и, следовательно, пропорциональна общей измеряемой энтальпии.

Калориметр Setaram MHTC96 является высокотемпературным калориметром типа псевдо-Кальве, может эксплуатироваться при температурах до 1873 К, в данной работе использовался при 1723 К. Система этого калориметра имеет 3D-датчик, который измеряет вертикальный тепловой поток между реакционной ячейкой и эталонной ячейкой, расположенной под дном реакционной ячейки, содержащей эталонный цилиндр из оксида алюминия. Датчик такого типа называют псевдо-Кальве. Калориметр оснащен верхним сменным детектором для калориметрии сброса и способен работать в изотермических условиях в течение многих часов. Калориметр охлаждают между экспериментами для доступа к ячейке для образцов и калибруют после каждой настройки.

Сбор данных на обоих калориметрах осуществляется с помощью программного пакета CALISTO software (Setaram), которая создает файл данных и выполняет обработку сигнала.

В работе использовали платиновые тигли промышленного производства, специально разработанные для использования в калориметрах.

Продувка и барботирование газа

Продувка обеспечивает удаление выделяющихся в ходе реакции газов из газового пространства над реакционной ячейкой, тем самым поддерживая постоянный состав газа в газовом пространстве. Изменения состава газа над растворителем могут изменить характеристики теплового потока калориметра во время эксперимента и вызвать значительные смещения базовой линии, что было показано в работе [384]. Продувку проводят в тех случаях, когда ожидается выделение газа. В данной работе использовали продувку при работе с карбонатами, а также со всеми веществами, содержащими железо, ниобий.

Барботирование газа через растворитель усиливает эффект продувки, удаляя выделяющийся газ из растворителя. В процессе барботирования перемешивается растворитель и может осуществляться контроль окислительно-восстановительного состояния как образца, так и растворителя. Барботирование газа через растворитель обеспечивает также диспергирование образца в растворителе; перемешивание происходит непрерывно, а базовая линия остается плоской, поэтому специальная коррекция на перемешивание не требуется. Таким образом, перемешивание путем барботирования газа ускоряет растворение образца и позволяет избежать проблем, связанных с механическим перемешиванием.

При барботировании кислорода через расплав возможно изучение процессов окисления в растворителе. Такой способ используется для молибдата натрия и малопригоден для бората свинца при температуре 1073 К из-за образования платинатов свинца. Этот прием в данной работе использовали при исследовании фаз SiOCH .

Все образцы сбрасывали в калориметр в виде таблеток, для изготовления которых использовали ручные пресс-формы.

Подготовка оксидных расплавов (растворителей)

Оптимальный растворитель должен быстро растворять интересующие нас фазы, иметь относительно низкую вязкость, быть негигроскопичным, иметь относительно низкую температуру плавления, низкое давление паров, легко подготавливаться и храниться. Используемый растворитель зависит от типа изучаемых образцов. В данной работе были использованы растворители молибдат натрия и борат свинца.

Борат свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$). Крупная партия стекла промышленного производства. Навеска на платиновый калориметрический тигель: 30.00 ± 0.05 г.

Молибдат натрия ($3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$). Растворитель готовили партиями по 120 г непосредственно в лаборатории. Для приготовления 120 г растворителя взвешивали 19.83 г оксида молибдена MoO_3 и 100 г молибдата натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измельчали в фарфоровой ступке до получения однородной смеси. Далее смесь нагревали в кварцевом тигле (объемом 100 мл) в муфельной печи до 973 К 20-25 минут. Расплавленный растворитель (чайного цвета) закаливали при

комнатной температуре, используя защитные очки и перчатки. Полученный белый комок, легко отставший от стенок, измельчали до порошкообразного состояния в той же ступке, хранили полученную партию в банке с притертой крышкой. Масса растворителя на загрузку высокого платинового тигля 20.00 ± 0.05 г. Молибдат натрия менее плотный, чем растворитель борат свинца; поэтому 20 г растворителя щелочно-боратного типа заполняют высокий тигель до того же уровня, что и 30 г бората свинца.

Для обеспечения воспроизводимости при измерении энтальпий необходимо поддерживать растворитель в диапазоне, где применяется закон Генри, т.е. когда энтальпия не зависит от количества растворенного вещества или присутствия небольших количеств других растворенных веществ в расплаве. В данной работе это выполняли большим соотношением растворителя к образцу и наблюдением, что последующие эксперименты в той же загрузке ампулы не показывают систематической тенденции с концентрацией растворенного вещества. Максимальное количество экспериментов в каждом растворителе зависело от растворителя и состава конкретного образца.

Важно предотвратить насыщение растворителя в отношении любого соединения и удостовериться в полном растворении. Такую проверку в работе проводили путем сравнения полученных значений с литературными данными, когда они имелись (например, бораты лития), путем проведения визуального теста на растворение в открытой печи (например, фосфаты), а также анализом закаленного стекла после эксперимента, если оно образуется (например, остеклованный борат свинца с растворенным веществом).

Калибровка калориметра

Калибровка калориметра необходима для преобразования измеренных тепловых эффектов (мкВ·с) в энтальпии изучаемых реакций (кДж/моль). Для этого измеряли тепловые эффекты известных стандартных материалов – калибрантов. Калибрант должен быть чистым, не склонным к окислению/восстановлению, образованию гидроксидов/карбонатов при комнатной температуре, максимально похожим на измеряемый материал по теплопроводности, размеру и форме, а его тепловой эффект должен быть измерен точно и воспроизводимо.

Калибровку по высокочистому оксиду алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %)) проводили следующим образом. Оксид алюминия отжигали 12-14 ч при температуре 1673 К для удаления всей поглощенной поверхностью воды и преобразования любых следовых количеств других фаз оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таблетки высушенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ массой 5-10 мг сбрасывали при комнатной температуре в пустой тигель в калориметре. Приращение энтальпии между комнатной температурой и температурой внутри калориметра рассчитывали по уравнению для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, представленному в [385]:

$$H(T) - H(273.15) = A \cdot T^{-2} + B \cdot T^{-1} + C \cdot \ln T + K + D \cdot T + E \cdot T^2 + F \cdot T^3 + G \cdot T^4 + H \cdot T^5 \text{ (Дж/моль)},$$

где $A = 6.6253 \cdot 10^7$, $B = -4.54238 \cdot 10^6$, $C = -5.475599 \cdot 10^4$, $D = 2.574076 \cdot 10^2$, $E = -8.57516 \cdot 10^{-2}$,
 $F = 4.299063 \cdot 10^{-5}$, $G = -1.15192 \cdot 10^{-8}$, $H = 1.26351 \cdot 10^{-12}$, $K = 2.5819702 \cdot 10^5$.

Калибровку по платине проводили следующим образом. Кусочки платиновой проволоки массой от 180 до 320 мг сбрасывали при комнатной температуре в пустой тигель калориметра. Теплоемкость платины определяли по уравнению, представленному в справочнике [386]:

$$C_p(T) = 20.046 + 7.415 \cdot 10^{-3} T - 1.298 \cdot 10^5 T^{-2} + 87.38 \cdot T^{-0.5} - 4.798 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$$

Калибровка включает не менее 4 успешных экспериментов с каждой стороны калориметра в месяц. Калибровочный коэффициент, используемый для расчета изучаемых реакций, представлял собой среднее значение калибровок за последние 3 месяца. После завершения плановых калибровок ежемесячно измеряли температуру в калориметре. Для этого использовали термопару Pt-Pt13Rh в защитной кварцевой стеклянной трубке, откалиброванную по стандартной термопаре NBS.

Точность определения термодатных данных

Для точности измерений большое значение имеет стабильность базовой линии. Флуктуации базовой линии возникают в результате несимметричного теплового потока из-за неидеальной природы двух сторон калориметра; теплового и электрического шума, создаваемого термо-батареями и электрическими блоками; флуктуаций температуры изотермического блока, вызванных колебаниями в нагревателе; флуктуаций температуры и давления воздуха в помещении, и их необходимо минимизировать.

Для оценки неопределенности нескольких параллельных экспериментов использовали удвоенную стандартную ошибку среднего значения для набора из 8-11 повторных экспериментов. Значения энтальпии и их неопределенности представлены с одной или двумя дополнительными цифрами, превышающими значимую часть неопределенности для минимизации накопления ошибок округления при использовании термодатных циклов [387].

Проверку надежности работы калориметра проводили, измеряя энтальпии сброса-растворения оксида алюминия (корунд) в борате свинца при 973 К и оксида титана (рутил) в молибдате натрия при 1073 К. Аппаратура (Alexsys) и методика измерений позволили получить значения энтальпии веществ с погрешностью $\pm 1\%$ в области температур 973-1073 К.

Методики калориметрических измерений исследуемых фаз

Калориметрию образцов фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [333], $\text{Tl}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (Tl^I -К, Rb, Cs) [338], проводили в молибдате натрия ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) при 973 К, а ряда $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) при 1073 К [336]. Гранулы массой приблизительно 5 мг прессовали, взвешивали на микровесах и сбрасывали при комнатной температуре в расплавленный растворитель в калориметре. Калориметрическую ячейку продували воздухом со скоростью

40 мл/мин. Воздух также барботировали через расплав со скоростью 5 мл/мин для перемешивания расплава и таким образом ускорения процесса растворения и создания окислительных условий.

Калориметрию фаз силикоферритов SFCA проводили в борате свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) при 1073 К [342]. Калориметрическую ячейку также продували воздухом и воздух барботировали через расплав для содействия растворению и поддержания окислительных условий. Измерения повторяли восемь раз для каждого образца, чтобы получить статистически надежные данные.

Для определения энтальпий окисления и образования фаз SiOCH в работе использовали окислительную калориметрию сброса-растворения [343]. Методика была описана ранее в работе [177]. В типичном эксперименте таблетки 0.75–1.5 мг сбрасывали при комнатной температуре в расплавленный растворитель молибдат натрия ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$), поддерживаемый при 1073 К внутри калориметра. Таблетки готовили путем прессования порошкообразных образцов (полученных после измельчения хлопьев) в пресс-форме диаметром 1 мм. Газообразный кислород барботировали через растворитель со скоростью ~ 5 мл/мин для усиления окисления и перемешивания расплава. Окисление образцов приводило к образованию газообразных продуктов (CO_2 , H_2O), которые немедленно удалялись путем непрерывной продувки газообразного кислорода (~ 25 мл/мин) через калориметрическую ячейку. Калориметр был откалиброван по теплосодержанию платины.

Полнота окисления углерода до CO_2 и кремния до SiO_2 (кристобалит) была подтверждена ранее в работе [176].

Для оценки поправки на содержание меди в составе пленок SiOCH мы предположили, что образец представляет собой механическую смесь металлической меди и анализируемой пленки. Энтальпия сброса-растворения металлической меди в молибдате натрия равна -106.72 ± 2.38 кДж/моль [388]. При проведении термохимического эксперимента каждая таблетка, сброшенная в расплавленный растворитель, составляет менее 1.5 мг. Следовательно, энтальпия сброса-растворения, вызванная 5 % примеси Cu, равна: $\Delta H_{5\% \text{ Cu}} = -106.72 \text{ кДж/моль} \cdot \frac{1.5\text{мг} \cdot 0.05}{63546\text{мг/моль}} = -1.3 \cdot 10^{-4}$ кДж. Это мало по сравнению с тепловым эффектом каждой реакции растворения, который обычно превышает 150 кДж/моль (глава 5). Таким образом, влияние примеси меди на энтальпию сброса-растворения SiOCH ниже экспериментальной погрешности измерений.

Калориметрию аморфных образцов карбонатов РЗЭ проводили в молибдате натрия ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) при 973 К [348, 350]. Калориметрическую установку продували воздухом со скоростью 5.9 мл/мин, а также барботировали воздух через растворитель со скоростью 40 мл/мин для удаления выделяющихся газов, содействия растворению и обеспечения окислительных условий. Работа с аморфными образцами проходила с особой осторожностью. Для лучшего контроля

перед синтезом был организован полный цикл необходимых процедур. Во-первых, количество образца было достаточно небольшим, чтобы можно было закончить синтез как можно быстрее для получения аморфного образца (не дать ему закристаллизоваться). Кроме того, состав был более однородным при получении небольшой партии образца. Во-вторых, продолжительность синтеза аморфных прекурсоров и их анализ методами РФА, ТГ-МС и высокотемпературной калориметрии составляет 12-14 часов. Поэтому, фазовая чистота и потеря массы при нагревании, определяющие состав калориметрируемых образцов, определялись одновременно с проведением самой калориметрии. Все эксперименты проводились с одной и той же партией аморфного образца, и РФА повторяли после завершения калориметрического эксперимента, чтобы удостовериться в его рентгеноаморфной природе. Экспериментальный цикл (синтез – РФА – ТГ-МС – калориметрия– РФА) был повторен дважды для проверки воспроизводимости.

Калориметрию боратов лития выполняли в расплавленном борате свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) при 973 К [351]. Из-за трудности получения кристаллического B_2O_3 и нестабильности Li_2O в окружающей лабораторной среде борная кислота (H_3BO_3) и карбонат лития (Li_2CO_3) были выбраны в качестве соединений для калориметрии, из которых далее были рассчитаны энтальпии растворения Li_2O и B_2O_3 . Поскольку борная кислота является гигроскопичным материалом и содержание в ней воды нелегко измерить методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) или другого элементного анализа, была проведена надлежащая процедура сушки образца перед калориметрическим экспериментом. Согласно рентгеновской дифракции в реальном времени (*in situ*) при температурах 303, 343, 363, 393 и 403 К, борная кислота не разлагается и не претерпевает фазовых изменений при нагревании при 343 К. По этой причине образец борной кислоты был тщательно высушен при 343 К под вакуумом в течение 2 часов и хранился в перчаточном боксе перед проведением калориметрического эксперимента. Рентгеновская дифракция подтвердила, что фаза сохраняется после нагрева.

Высокотемпературная калориметрия при 1723 К

Калориметрию при 1723 К проводили с использованием калориметра Setaram МНТС-96. Эксперименты сброса-растворения включали в себя сброс таблетированного образца от комнатной температуры в калориметрический растворитель состава CaO (45,9 мол.%), SiO_2 (35,1 мол.%), Al_2O_3 (8,3 мол.%), MgO (10,7 мол.%) (акроним CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)), содержащийся в платиновом тигле при 1723 К. В работе проводили сброс-растворение оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 в шлак [389] и сброс-растворение фаз типа SFCA и SFCA-I в шлак [342].

Для изучения был выбран упрощенный вариант типичного состава шлака азиатской доменной печи, который содержал четыре основных оксидных компонента, указанных выше. Ка-

лориметрический растворитель (шлак) получали смешением стехиометрических количеств кристаллических оксидов высокой степени чистоты ($> 99\%$) в агатовой ступке. Все оксиды были подтверждены как фазово чистые с помощью рентгеновской порошковой дифракции: MgO (периклаз), CaO (известь), SiO_2 (кварц), Al_2O_3 (корунд). Перед смешиванием оксиды предварительно нагревали при 1473 K в течение 12 часов для удаления любой адсорбированной воды. Из-за высокой вязкости, высокой температуры плавления, а также кристаллизации смеси в процессе охлаждения, которая прилипала к стенкам используемого платинового тигля, не представлялось возможным приготовить крупную партию гомогенного измельченного шлака для калориметрии. Поэтому для каждого калориметрического эксперимента сплавляли смесь оксидов непосредственно в калориметрическом тигле. Поскольку этот шлаковый состав не является стеклообразующим, то после сплавления и охлаждения он состоит из гетерогенной смеси фаз с различными морфологиями и размерами зерен. Эта гетерогенность не позволяет провести точный химический анализ с помощью таких методов, как электронный микрозонд. Мы полагаем, что исходный готовый состав оставался постоянным в течение экспериментов (за исключением добавляемых растворяемых веществ). Признаков испарения или потери веса во время эксперимента или после него обнаружено не было [389].

Подготовка и обращение с растворяемыми веществами (оксидами) осуществлялась следующим образом. В качестве растворяемых веществ использовались те же оксиды высокой чистоты, которые использовались для приготовления шлаков. Таблетки готовили из порошков, предварительно нагретых в течение 12 часов при 773 K для SiO_2 , 1673 K для Al_2O_3 , 673 K для Fe_2O_3 , с помощью ручного стального пресса. Работа с гигроскопичными CaO и MgO проводилась с особой тщательностью. Таблетки CaO прессовали вручную и отжигали в платиновой лодочке в платформенной печи в течение 12 часов при 1473 K . После закалки до комнатной температуры их выдерживали в эксикаторе. Аналогичную процедуру проводили с MgO , нагретым при 1273 K . В итоге уплотненные и спеченные таблетки не так быстро поглощали воду при взвешивании на микровесах. Точность взвешивания составляла $\pm 0.001\text{ мг}$. Время между взвешиванием и сбрасыванием образцов в калориметр было минимизировано до 2 мин [389].

Для всех образцов оксидов использовалась непрерывная продувка пространства над калориметрической ячейкой газом с объемным расходом 1.2 л/ч . Для всех оксидов использовался поток аргона, для Fe_2O_3 использовали как аргон, так и воздух. Содержание кислорода в аргоновом газе в калориметре, контролируемое как по начальной чистоте газа, так и по возможности утечки воздуха в систему, не определялось. Поскольку сам шлак не содержит восстанавливаемых оксидов, а единственным растворенным с возможным переменным состоянием окисления является Fe_2O_3 , контроль летучести кислорода потенциально важен только для растворения гематита. Как отмечено ниже, систематических различий в опытах с Fe_2O_3 в воздухе и аргоне не наблюдалось.

От пяти до десяти таблеток одного и того же оксида (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO или Fe_2O_3) последовательно сбрасывали в калориметрический растворитель. Для каждой серии экспериментов использовали свежий растворитель. Масса каждой таблетки оксида составляла приблизительно 10 мг, а шлака - 3 г.

Большинство калориметрических опытов возвращалось к базовой линии через 10 - 30 минут в зависимости от образца. Условия были оптимизированы для каждого оксида. Таблетки Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 были спрессованы вручную, одинаковое время уравнивания было взято для опытов с каждым оксидом: 25, 20 и 11 минут соответственно. Эти времена были выбраны на основе опытов, которые обычно возвращались к исходному уровню, хотя в некоторых случаях были дополнительные, предположительно случайные, колебания. Время реакции 7 мин было взято для всех таблеток CaO , для таблеток MgO брали разное время, потому что некоторые из них, возможно, имели большие зерна и явно демонстрировали более медленное растворение. Различные кажущиеся времена реакции для разных оксидов обусловлены двумя основными факторами: скоростью растворения и величиной теплового эффекта.

Если образец медленно растворяется, калориметрический пик будет растянут по оси времени. Даже когда образец растворяется мгновенно или выполняется калибровка только по теплопоглощению, возврат калориметрического сигнала к базовой линии является приблизительно экспоненциальным, что отражает постоянную времени для теплопередачи через термобатарею. Чем больше тепловой эффект, тем больше времени необходимо до того, как сигнал вернется к исходному уровню в пределах экспериментальной ошибки. Таким образом, время возврата сигнала к исходному уровню зависит как от скорости растворения, так и от величины теплового эффекта [389].

В экспериментах с фазами SFCA и SFCA-I поток воздуха со скоростью 1.2 л/ч использовался для продувки пространства непосредственно над растворителем. Масса каждой таблетки SFCA составляла 6-7 мг, а количество шлака составляло 3 г. Острые пики на кривых теплового потока и быстрый возврат к исходному состоянию базовой линии предполагали, что полное растворение образцов происходило менее чем за 10 минут [342].

Калибровочный коэффициент для калориметра ($\text{Дж/мВ} \cdot \text{с}$) был получен путем сброса 10 мг гранул корунда в пустой платиновый тигель с использованием тех же условий эксплуатации. Аппаратура (МНТС96) и методика измерений на нем позволили получить значения энтальпии сброса-растворения веществ с погрешностью $\pm 1 - 2 \%$ в области температур до 973 К, с погрешностью $\pm 3 - 4 \%$ в области температур до 1073 К, с погрешностью $\pm 7 - 10 \%$ в области температур 1673-1773 К [389].

3.4.2. АДИАБАТИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Теплоемкость $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ в области температур 79–340 К измеряли с помощью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 (АОЗТ «Термис») [390] по методике, опубликованной в работе [391]. В качестве хладагента применяли жидкий азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 5 кПа при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Массу образца определяли на аналитических весах Shimadzu AUX 220, которая составила 0.29378 г, его теплоемкость составила 35% от общей теплоемкости (калориметрическая ампула+образец). Проверку надежности работы калориметра проводили, измеряя C_p° эталонных образцов меди особой чистоты, синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-3. Было показано, что аппаратура и методика измерений позволили получить значения теплоемкости веществ с погрешностью $\pm 0.2\%$ в области температур 79–350 К [392].

3.4.3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Термический анализ изучаемых фаз

Для идентификации фазовых переходов и реакций проводили дифференциальную сканирующую калориметрию, совмещенную с термогравиметрическим анализом для фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) и боратов на приборе Setaram LabSys Evo STA 1600. Для калибровки использовали чистые металлы Sn (99.9995%), Al (99.995%), Ag (99.99%), Cu (99.999%), Ni (99.997%) и Pd (99.99%). Образцы фосфатов Na, Fe, Nb массой примерно 30 мг нагревали в закрытом платиновом тигле от комнатной температуры до 1273 К на воздухе со скоростью 10 К/мин, выдерживали при этой температуре 20 минут, охлаждали до комнатной температуры, а затем цикл нагревания-охлаждения повторяли. Базовую линию корректировали с помощью пустого тигля. Исследования фосфатов натрия и калия проводили в среде аргона марки "А" ($\text{N}_2 - 0.01\text{ мас.}\%$, $\text{O}_2 - 0.003\text{ мас.}\%$, влага $- 3 \times 10^{-5}\text{ кг/м}^3$) в закрытых корундовых тиглях. Съемку проводили с нагревом 40 К/мин от комнатной температуры до 573 К и со скоростью 10 К/мин от 573 до 1173 К, охлаждение также проводили со скоростью 10 К/мин. Для боратов эксперимент также проводили при 293–1223 К со скоростью нагрева 5 К/мин в атмосфере аргона и тиглях из оксида алюминия с крышками. Точность измерения температуры составляла $\pm 1\%$.

Дифференциальную сканирующую калориметрию аморфных фаз карбонатов РЗЭ с одновременным термогравиметрическим анализом проводили на приборе термического анализа Netzsch 449 в динамической атмосфере аргона (40 мл/мин, 298–1273 К, 10 К/мин, платиновый тигель). Выделяющиеся газы анализировали методом масс-спектрометрии на квадрупольном

масс-спектрометре Cirrus 2. Для количественного определения CO_2 прибор калибровали по оксалату кальция.

Определение теплоемкости фаз

Теплоемкость $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне температур (300-1140) К, а также теплоемкость $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и CsMgPO_4 в диапазоне температур 300-950 К, определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием калориметра Setaram МНТС-96, оснащенного ДСК-датчиком. Измерения проводили со скоростью нагрева 10 К/мин в потоке сухого воздуха с объемным расходом 50 мл/мин с пустым тиглем в эталонной ячейке. В экспериментах по ДСК использовали два идентичных платиновых тигля, а в качестве эталонного вещества использовали порошок α -оксида алюминия высокой чистоты. Воспроизводимость результатов была подтверждена повторными измерениями кривых ДСК. Температурная шкала установки ДСК была откалибрована в режиме сканирования при тех же условиях с использованием температур плавления стандартных металлов высокой чистоты (99.99 масс. %). Было показано, что аппаратура и методика измерений позволили получить значения теплоемкости веществ с погрешностью $\pm 2\%$ в области температур 320-1200 К.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ И СИЛИКО-ФЕРРИТОВ

4.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И ЦИРКОНИЯ

4.1.1. Моделирование формульных составов фосфатов структурных типов NZP и лангбейнита

В данном разделе представлены результаты применения кристаллохимического подхода для прогнозирования составов фосфатов с ожидаемым строением (структурных типов NZP и лангбейнита) и заданными свойствами, которые опубликованы в работах [393, 394]

Формульные типы каркасов типа $\{[T_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$

Теоретически возможные формулы октаэдро-тетраэдрического смешанного каркаса типа $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$ для $n=0, 1, 2, 3, 4$ могут быть представлены составами, приведенными в таблице 4.1.1.1. Принципы их формирования обоснованы в работах академика Н.В. Белова [10] и заключаются в следующем:

- две позиции каркаса могут быть заняты либо изовалентными атомами (ТТ) в соотношении 1:1, либо гетеровалентными атомами ($aT' bT''$) в различных соотношениях $a : b$ при этом $a + b = 2$;
- заряд каркаса может принимать значения $0 \leq n \leq 4$, что следует из представлений об изолированности полиэдров TO_6 и PO_4 и сочленении их общими атомами кислорода в их вершинах;
- величина заряда каркаса n зависит от состава его катионной части $T'T''$ и равна $n = aT' + bT''$.

Таблица 4.1.1.1. – Возможные формульные типы каркасов $\{[T_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ ($T^I, T^{II}, T^{III}, T^{IV}, T^V$ -элементы в степенях окисления +1, +2, +3, +4, +5 соответственно)

2Т				
$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
T^VT^{IV}	T^VT^{III}	$T^{V_{0.5}}T^{III_{1.5}}$	$T^{V_{0.67}}T^{II_{1.33}}$	$T^{V_{0.33}}T^{II_{1.67}}$
$T^{V_{1.5}}T^{III_{0.5}}$	$T^{V_{1.33}}T^{II_{0.67}}$	T^VT^{II}	T^VT^I	$T^{V_{0.75}}T^{I_{1.25}}$
$T^{V_{1.67}}T^{II_{0.33}}$	$T^{V_{1.5}}T^{I_{0.5}}$	$T^{V_{1.25}}T^{I_{0.75}}$	$T^{IV}T^{II}$	$T^{IV_{0.5}}T^{II_{1.5}}$
$T^{V_{1.75}}T^{I_{0.25}}$	$T^{IV}T^{IV}$	$T^{IV}T^{III}$	$T^{IV_{1.33}}T^{I_{0.67}}$	$T^{IV}T^I$
		$T^{IV_{1.5}}T^{II_{0.5}}$	$T^{III}T^{III}$	$T^{III}T^{II}$
		$T^{IV_{1.67}}T^{I_{0.33}}$		

Компенсация отрицательного заряда n каркаса осуществляется разными катионами, которые могут размещаться в полостях каркаса - в позициях М1- и М2-типа. Наиболее существенным следствием различного пространственного расположения октаэдров и тетраэдров в модификациях каркаса, представленных в главе 2 (рисунок 2.1.1.1), является форма и число возникающих в каркасах пустот. В модификации каркаса типа сульфата железа – это четыре места, в модификации типа граната - это три места, а в модификации лангбейнита – это два места. При этом возможны различные варианты заполнения М-позиций в некаркасных позициях: от полностью вакантных до полностью занятых.

Из таблицы 4.1.1.1 видно, что из всех возможных формульных типов каркасов самыми многочисленными являются те из них, которые содержат элементы в степени окисления +5. Остальные в большинстве случаев включают в свой состав элементы в степени окисления +4. Фосфаты и другие соединения четырехвалентных элементов с тетраэдрическими анионами XO_4 , имеющие каркасное $\{[\text{T}_2(\text{XO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ строение в последние два десятилетия исследуются интенсивно. Публикации о них исчисляются сотнями, и число их с годами не убывает, хотя и не все формульные типы исследуются в равной степени. Иная картина наблюдается в отношении фосфатов с пентавалентными элементами. Несмотря на то, что они представлены значительно большим числом теоретически возможных формульных типов, круг исследованных объектов значительно уже. При этом следует отметить, что отсутствие некоторых из них в списке известных может быть обусловлено либо невозможностью их образования из-за стерических затруднений, либо тем, что используемые для синтеза методы не позволили преодолеть кинетических препятствий.

Систематика кристаллохимических свойств известных фосфатов элементов в степени окисления +5

В данном разделе проведен сравнительный анализ кристаллохимических свойств известных фосфатов элементов в степени окисления +5 с мотивом структуры $\{[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ и по результатам такого анализа известных фосфатов выполнено "конструирование" фосфатов нового состава с ожидаемым строением и свойствами.

Решение задачи поиска новых материалов с практически важными свойствами именно с позиций "строение" - "свойство" - "состав" позволяет избегать неопределенностей эмпирического синтеза за счет проведения синтеза целенаправленного.

Состав и структурные данные известных фосфатов с пентавалентными элементами, приведенные в главе 2, были систематизированы на основе представленных выше формульных типов и представлены в виде таблицы 4.1.1.2.

Из таблицы 4.1.1.2 видно, что из возможных формульных типов каркасов с пентавалентными элементами (таблица 4.1.1.1.), к настоящему времени реализовано пять, т.е. неизученными остаются широкие области составов.

Таблица 4.1.1.2. – Кристаллохимические свойства фосфатов с каркасами $\{[T'_a T''_b(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$

n	Катионы в каркасе $T'_a T''_b$		Катионы в поло- стях	Структура		Ионные радиусы ка- тионов T, Å [40]			Литература
				Тип	Пр.гр.	$T' \equiv T^V$	T''	$\Delta r/r_{min}$	
0	$T^V T^{IV}$	NbTi		NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.61	0.05	[11,12]
		NbV ^{IV}		NZP	*	0.64	0.58	0.10	[13]
		NbGe		NZP	*	0.64	0.53	0.21	[11,13]
		NbZr		NZP	*	0.64	0.72	0.13	[14-16]
		Nb ^V Nb ^{IV}		NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.68	0.06	[17,18]
		Sb ^V Ti ^{IV}		NZP	*	0.60	0.61	0.17	[11,13]
		Sb ^V V ^{IV}		NZP	*	0.60	0.58	0.03	[13]
		TaTi ^{IV}		NZP	*	0.64	0.61	0.05	[11]
		TaV ^{IV}		NZP	*	0.64	0.58	0.10	[19]
	$T^V_{1.5} T^{III}_{0.5}$	Nb _{1.5} Cr _{0.5}		NZP		0.64	0.62	0.03	[20]
		Nb ^V _{1.5} Sb ^{III} _{0.5}		SW	Pbcn	0.64	0.76	0.19	[21]
		Nb _{1.5} Nd _{0.5}		SW	*	0.64	0.98	0.53	[21]
		Sb ^V _{1.5} Sb ^{III} _{0.5}		SW	P2 ₁ /n	0.60	0.76	0.27	[22]
		Sb _{1.5} Nd _{0.5}		BiSb	$R\bar{3}$	0.60	0.98	0.63	[21]
		Sb _{1.5} Eu _{0.5}		BiSb	$R\bar{3}$	0.60	0.95	0.58	[21]
		Sb _{1.5} Bi _{0.5}		BiSb	$R\bar{3}$	0.60	1.03	0.72	[23]
		Ta _{1.5} Sb _{0.5}		NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.76	0.25	[21]
1	$T^V T^{III}$	NbAl	H,Li,Na, Ca,Cu	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.53	0.21	[19,24,25]
		TaAl	Li, Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.53	0.21	[19,26]
		NbSc	Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.75	0.17	[27]
		NbTi ^{III}	Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.67	0.05	[19]
		[(Nb ^V /Nb ^{IV}) (Ti ^{III} /Ti ^{IV})]	Li,Na,Cu, Fe,Sn	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.67	0.05	[12,28-34]
		NbV ^{III}	Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.64	0	[19]
			Li	SW	P2 ₁ /n				[19]
		TaV ^{III}	Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.64	0	[19]
			Li	SW	P2 ₁ /n				[19]
		NbCr	Li, Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.62	0.03	[35,19,26,36]
		SbCr	Na	NZP	*	0.60	0.62	0.03	[35]
		TaCr	Li, Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.62	0.03	[35, 19, 26]
		NbFe	Li, Na, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.55	0.16	[35,26,25, 37,38]
		SbFe	Na	NZP	*	0.60	0.55	0.09	[35]
		TaFe	Li, Na	NZP	$R\bar{3}c$	0.64	0.55	0.16	[35,19,26]
		NbGa	Na, Ca	NZP	*	0.64	0.62	0.03	[35,25]
		SbGa	Na	NZP	*	0.60	0.62	0.03	[35]
		TaGa	Na	NZP	*	0.64	0.62	0.03	[35]
		NbIn	Na, Ca	NZP	*	0.64	0.80	0.02	[35,25]
		SbIn	Na	NZP	*	0.60	0.80	0.29	[35]
		TaIn	Na	NZP	*	0.64	0.80	0.02	[35]
2	$T^V_{0.5} T^{III}_{1.5}$	Nb _{0.5} In _{1.5}	Li	SW	P2 ₁ /n	0.64	0.80	0.25	[39]

*- пр.гр. не приведена

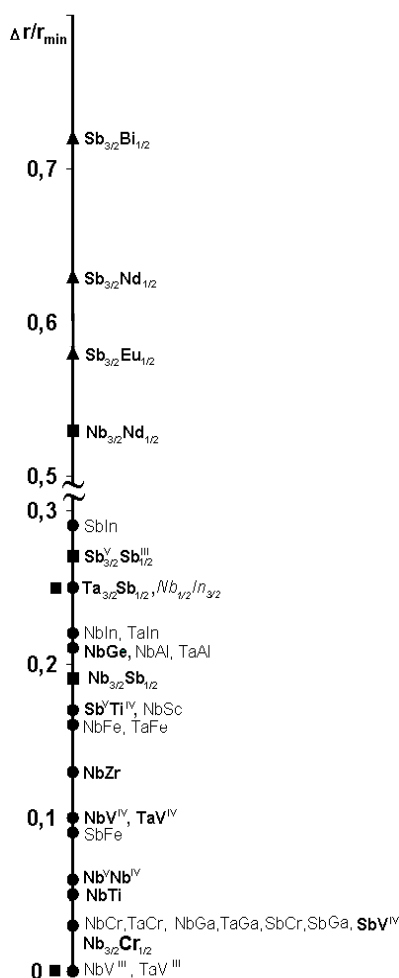


Рисунок 4.1.1.1. – Зависимость структуры каркасов от различия радиусов каркасообразующих катионов $\Delta r/r_{\min}$. ▲ – структурный тип $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$; ● – структурный тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$; ■ – структурный тип $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$; **NbTi** – фосфаты с зарядом каркаса $n=0$; **SbFe** – фосфаты с зарядом каркаса $n=1$; **Nb_{1/2}Sb_{3/2}** – фосфаты с зарядом каркаса $n=2$.

Имеющиеся сведения об известных фосфатах позволяют сделать некоторые обобщения кристаллохимического характера.

Одной из главных причин, приводящих к образованию той или иной из рассматриваемых структурных модификаций является стереохимический фактор. Такая корреляция между типом структуры фосфата и относительным различием ионных радиусов каркасообразующих катионов приведена на рисунке 4.1.1.1.

Структуры NЗР и SW реализуются если $0 \leq \Delta r/r_{\min} \leq 0.59 \text{ \AA}$, и при этом имеет место статистическое распределение катионов Т' и Т" по эквивалентным позициям каркаса. При различиях $0.58 \leq \Delta r/r_{\min} \leq 0.72 \text{ \AA}$ в размерах катионов Т' и Т" формируется структурная модификация фосфата висмута и сурьмы, для которой характерно дифференцированное заселение двух позиций каркаса, различающихся в структурном отношении.

Таким образом, по результатам сравнительного анализа кристаллохимических данных изученных фаз можно предсказывать реализацию той или иной структуры и для других (пока не полученных) соединений с иными сочетаниями катионов с катионами в степени окисления +5, оценивая относительные различия радиусов этих катионов.

Кристаллохимический прогноз фосфатов с заданным строением и свойствами

Согласно сказанному выше, можно предположить существование фосфатов элементов в степени окисления +5 составов, указанных в таблице 4.1.1.1, а при выполнении установленного эмпирического соотношения $0 \leq \Delta r/r_{\min} \leq 0.6 \text{ \AA}$ можно прогнозировать их ромбоэдрическое строение и принадлежность к структурному типу NЗР.

Одним из практически важных свойств, обычно присущих NЗР фосфатам, является их малое тепловое расширение в широком температурном интервале. Малые деформации NЗР структуры при нагревании обусловлены наличием прочносвязанных полиэдров TO_6 и XO_4 в ее каркасе и зависят от числа вакантных М-полостей. Известные фосфаты с очень низким тепловым расширением имеют частично заполненные либо полностью вакантные позиции типа М1:

Из 24 рассчитанных в таблице 4.1.1.1. возможных формульных составов тетраэдро-октаэдрических каркасов для реализации структуры лангбейнита можно рассмотреть 16, если принять во внимание, что в этой структуре обе некаркасные позиции заняты полностью ($a + b = 2$) и заряд каркаса может иметь значения $2 \leq n \leq 4$. При этом рассчитанные формульные составы катионов-компенсаторов будут представлены одной композицией для $n = 2$, четырьмя композициями для $n = 3$ и четырьмя композициями для $n = 4$ (если n целочисленное).

Таблица 4.1.1.3.– Рассчитанные формульные составы каркасов $[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^n$ и катионов-компенсаторов фосфатов со структурой лангбейнита. T^{I} , T^{II} , T^{III} , T^{IV} , T^{V} – катионы Т в степенях окисления +1, +2, +3, +4, +5, соответственно, n – заряд каркасов, T_aT_b – катионы в каркасе, T_xT_y – катионы-компенсаторы зарядов каркаса.

[illegible]

Выбор катионов с определенными кристаллохимическими свойствами, которые могут быть включены в состав того или иного соединений рассматриваемой модификации, предопределяется формой и размерами катионных позиций в структуре лангбейнита. В то же время катионы, образовавшие такие соединения, будут в свою очередь влиять на размер позиций в пределах характерного для лангбейнитовой структуры координационного окружения в соответствующих полиэдрах TO_n в полостях и каркасе.

Поэтому на возможность или невозможность реализации соединений (фосфатов) определенного химического состава с ожидаемой структурой типа лангбейнита будет оказывать влияние, по-видимому, также природа сочетающихся катионов: в каркасе T_a и T_b , в полости T_x и T_y , пар катионов в каркасе и в полостях T_xT_y и T_aT_b . Ограничивающими факторами здесь могут стать различия электронного строения, размеров, зарядов, величин электроотрицательностей катионов T_a и T_b ; T_x и T_y (факторы изоморфизма), а также различия этих характеристик для пар катионов T_aT_b и T_xT_y . Количественные значения таких ограничений при недостаточно разработанном на сегодня расчетном аппарате теоретической химии могут быть оценены на основе обобщений экспериментальных данных в виде определенных эмпирических правил. Системное представление данных о составах реализованных (известных) фосфатов со структурой лангбейнита и их анализ позволяет хотя бы частично этот подход осуществить.

Систематика кристаллохимических свойств известных фосфатов со структурой лангбейнита

Кристаллохимические свойства фосфатов со структурой лангбейнита, представленные в главе 2, были классифицированы по формульным типам, и результаты такой систематизации представлены в виде нижеследующих таблиц. В таблице 4.1.1.4. представлены фосфаты лангбейнитовой структуры с полностью заполненными некаркасными позициями, а в таблице 4.1.1.5. – фосфаты лангбейнита, где некаркасные позиции частично вакантны.

Из данных таблиц 4.1.1.4 и 4.1.1.5 видно, что в образовании структуры типа лангбейнит участвуют разнообразные катионы (более 40) в разных сочетаниях в каркасе и в полости (рис. 4.1.1.2).

Электроотрицательности катионов χ в каркасе и некаркасных позициях также варьируются в широких интервалах: в каркасе от 1.2 (Mg, Y, Lu) до 2.2 (Rh), в полостях от 0.7 (Cs) до 0.9 (Ba) (рисунок 4.1.1.3.). Как очевидно, катионы, обладающие более высокими значениями электроотрицательностей, предпочитают размещаться в позициях каркаса. Связь Met-O в MetO_n полиэдрах в полостях характеризуется более высокой степенью ионности ω ($\Delta\chi > 2$), в каркасе степень ковалентности Met-O связи значительно выше ($\Delta\chi < 2$) – связь полярно-ковалентная с большим вкладом ионной составляющей.

Таблица 4.1.1.4. - Фосфаты со структурой лангбейнита. Кубическая ячейка. Пр. гр. $P2_13$.

Заряд каркаса n	Формульный тип	Катионы в каркасе	Катионы в полости	Литература
2	$T^I_2[T^V_{0.5}T^{III}_{1.5}(PO_4)_3]$	$T^V = Nb$ $T^{III} = Fe, In, Y$	K	[78]
		$T^V = Ta$ $T^{III} = Al, Cr, Fe, In, Y$	K	[78]
	$T^I_2T^{IV}T^{III}(PO_4)_3$	$T^{IV} = Ti^{IV}$ $T^{III} = Al$	K	[49]
			Na	[50]
			K, Rb,	[51]
			K	[52]
			K	[53]
			K, Rb, Tl	[56]
			K	[55]
			$(NH_4)(H_3O)$	[59]
			K	[54, 60]
			K	[58]
			Rb	[62]
			Rb	[63]
			Rb	[61]
		$T^{IV} = Zr$	K, Rb	[64-65]
			K	[53]
			$K_{2-x}Rb_x, K_{2-x}Cs_x$	[67, 68]
			K	[69-73]
		$T^{IV} = Hf$	K	[53]
			K, Rb, Cs	[74]
			K	[75]
		$T^{IV} = Sn$ $T^{III} = Cr, Fe, Ga, Rh$	K	[53]
		$T^{IV} = Sn$ $T^{III} = Fe, Yb$	K	[76, 77]
	$T^I_2T^{IV}_{1.5}T^{II}_{0.5}(PO_4)_3$	$T^{IV} = Ti$ $T^{II} = Mn, Co, Ni$	K	[79, 80]
		$T^{IV} = Zr$ $T^{II} = Mg$	K, Rb, Cs	[66, 81]
		$T^{IV} = Zr$ $T^{II} = Mn$	Cs	[82]
3	$T^IT^{II}[T^{III}_2(PO_4)_3]$	$T^{III} = Fe$	KSr, RbSr, CsSr, TlSr, NaBa, KBa, RbBa, CsBa, TlBa	[66, 83, 85, 87]
		$T^{III} = Cr$	RbSr, CsSr, TlSr, KBa, RbBa, TlBa, CsBa	[66, 83, 86]
		$T^{III} = V$	KBa	[58]
		$T^{III} = Fe, In$	NaBa, KBa, CsBa	[87, 88]
		$T^{III} = Er, Yb$	KBa, RbBa CsBa	[66, 70]
		$T^{III} = Fe_{2-x}Pr_x, 0 \leq x \leq 0.75$	K, Cs	[70]
	$T^I_{1.5}T^{III}_{0.5}[T^{III}_2(PO_4)_3]$	$T^{III} = Fe$	$T^I = K, Rb, Cs$ $T^{III} = Pr, Sm, Yb$	[89]
4	$T^{II}_2T^{III}(T')^{II}(PO_4)_3$	$(T')^{II} = Mg$ $T^{III} = Cr$	$T^{II} = Ba$	[55]
	$T^{II}_2(T')^{II}_{(3-x)/2}T^{III}_xT^{IV}_{(1-x)/2}(PO_4)_3$ $0 \leq x \leq 1$	$(T')^{II} = Mg$ $T^{III} = Sm$ $T^{IV} = Zr$	$T^{II} = Ba$	[90]

Таблица 4.1.1.5. – Фосфаты со структурой лангбейнита. Кубическая ячейка. Пр. гр. $P2_13$. Некаркасные позиции типа М частично вакантны.

Заряд каркаса n	Соединения	Катионы в каркасе	Катионы в полости	Литература
$1 \leq n \leq 2$	$K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$ $0 \leq x \leq 0.5$	$Ti^{III}Ti^{IV}$	K	[56]
	$K_{1.75}Ti_2(PO_4)_3$	$Ti^{III}Ti^{IV}$	K	[56]
	$KTi_2(PO_4)_3$	$Ti^{III}Ti^{IV}$	K	[84]
	$K_{1+x}Ti_{2-y}Al_y(PO_4)_3$	TiAl	K	[91, 78]
	$(NH_4)_{1+x}Ti^{3+}(Ti^{4+}Zr)_{2-x}(PO_4)_3$ $1 \geq x$	$Ti^{4+}Zr_{2-x}$	NH_4	[92]
	$K_{1.96}Mn_{0.57}Zr_{1.43}(PO_4)_3$	$Mn_{0.57}Zr_{1.43}$	K	[94]
	$K_{1.93}Mn_{0.53}Hf_{1.47}(PO_4)_3$	$Mn_{0.53}Hf_{1.47}$	K	[94]
	$K_{1.822}Nd_{0.822}Zr_{1.178}(PO_4)_3$	$Nd_{0.822}Zr_{1.178}$	K	[72]
	$Cs_{2-x}Ln_{1-x}Zr_{1+x}(PO_4)_3$	Ln*	Cs	[95]
$n > 2$	$Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$	Fe	Ba	[96]
	$BaVTi(PO_4)_3$	VTi	Ba	[58]
	$Ba_{1.5}V_2(PO_4)_3$	V	Ba	[58, 97]
	$Pb_{1.5}V_2(PO_4)_3$	V	Pb	[98]

* Ln- Eu (x=0.20), Gd (x=0.21), Tb (x=0.13), Dy(x=0.33), Ho (x=0.25), Er (x=0.22), Tm (x=0.30), Yb (x=0.48), Lu (x=0.37)

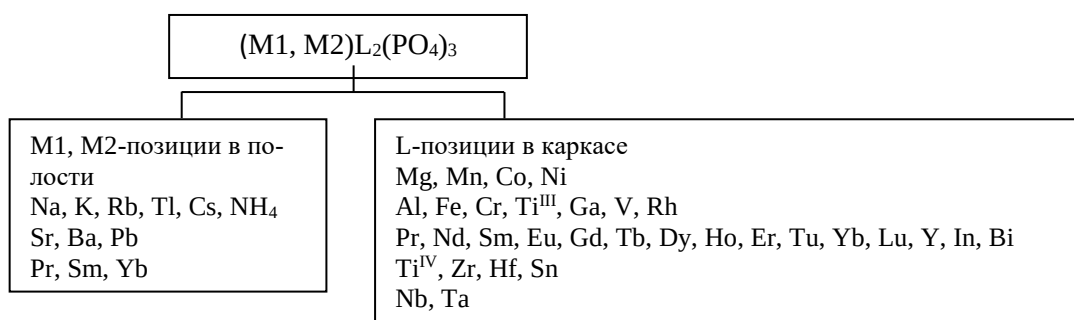


Рисунок 4.1.1.2. – Каркасообразующие и некаркасные катионы в известных фосфатах со структурой лангбейнита

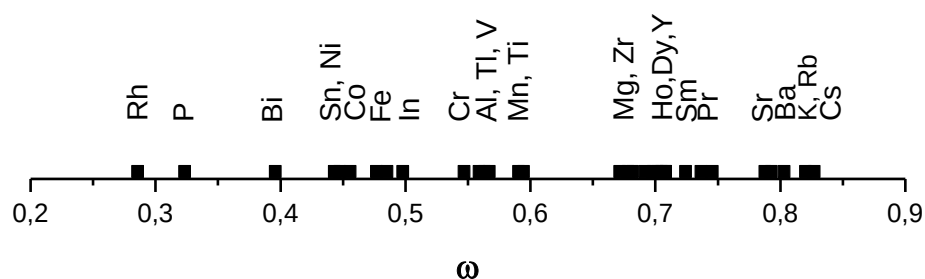


Рисунок 4.1.1.3. – Электроотрицательность атомов, образующих фосфаты со структурой лангбейнита.

Максимальные и минимальные значения степеней ионности ω (по Л. Полингу $\omega = 1 - \exp\left[-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}\right]$) связей Met-O в фосфатах со структурой лангбейнита имеют значения: в полости $\omega_{\max} = 0.83$ (Cs-O), $\omega_{\min} = 0.74$ (Pr-O); в каркасе $\omega_{\max} = 0.68, 0.69, 0.71$ (Mg-O, Lu-O, Y-O), $\omega_{\min} = 0.29$ (Rh-O).

Из данных таблиц 4.1.1.4 и 4.1.1.5 следует также, что многозарядные катионы и катионы с меньшими зарядами предпочитают занимать L и M позиции, соответственно.

В работе [66] установлена эмпирическая закономерность для фосфатов структурного типа лангбейнита: различие средних эффективных ионных радиусов некаркасных $T_a T_b$ и каркасообразующих $T_x T_y$ катионов находится в интервале $0.56 \leq \Delta r_{\text{ср,эфф}} \leq 1.11 \text{ \AA}$ (рисунок 4.1.1.4).

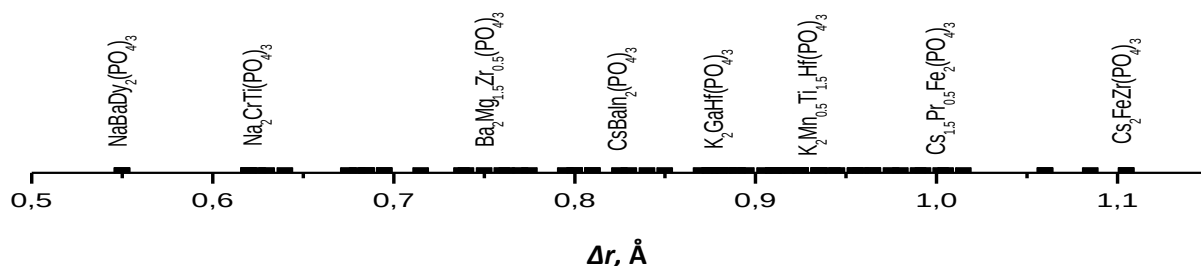


Рисунок 4.1.1.4 – Разница средних эффективных ионных радиусов катионов в полости и каркасе фосфатов со структурой лангбейнита

($\frac{ar_a + br_b}{2} - \frac{xr_x + yr_y}{2} = \Delta r_{\text{ср,эфф}}$, где r_a , r_b и r_x , r_y – радиусы катионов в полостях и в каркасе, соответственно).

Фосфаты со структурой лангбейнита, содержащие f-элементы (лантаноиды)

В соответствии с рассчитанными и приведенными в таблице 4.1.1.3 формульными составами фосфаты, содержащие f-элементы (III) и (IV), могут быть формально представлены композициями: в каркасах: $n = 2$: $T^{V}_{0.5}T^{III}_{1.5}$, $T^{IV}T^{III}$, $n = 3$ $T^{III}T^{III}$, $n = 4$: $T^{III}T^{II}$; в полостях: $n = 3$ $T^{III}_{0.5}T^{I}_{1.5}$, $T^{IV}_{0.33}T^{I}_{1.67}$, $n = 4$: $T^{III}T^{I}$, $T^{IV}_{0.67}T^{I}_{1.33}$. Из фосфатов с такими формульными составами к настоящему времени синтезированы и охарактеризованы фосфаты с лантаноидами следующего вида:

- лантаноиды с предполагаемым размещением в полостях каркаса: $n = 3$: $T^I_{1.5}Ln_{0.5}Fe_2(PO_4)_3$, где $T^I = K, Rb, Cs$; $Ln = Pr, Sm, Yb$;
- лантаноиды с размещением в позициях каркаса: $n = 2$: $T^I_2T^{IV}Ln(PO_4)_3$, где $T^I = K, Rb, Cs$; $T^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn$; $Ln = Pr - Lu$; $n = 3$: $T^IBaLn_2(PO_4)_3$, где $T^I = K, Rb$; $Ln = Er, Yb$; $n = 4$: $Ba_2Mg_{(3-x)/2}Ln_xZr_{(1-x)/2}(PO_4)_3$, где $Ln = Sm, Yb$; $0 \leq x \leq 0.75$.

Заселенность такими катионами L1 и L2 позиций каркаса может быть, по данным разных авторов, как статистической, так и упорядоченной, с предпочтительным заселением либо L1, либо L2 позиций.

Из двух имеющихся в структуре лангбейнита позиций каркаса в известных фосфатах занятыми лантаноидами могут быть: 1 – для $Pr - Lu$, 1.5 – для $Gd - Yb$ и 2 – для $Dy - Yb$.

Следует отметить также, что используемый «кристаллохимический» подход как ранее, так и в настоящей работе, является перспективным, т.к. позволяет «моделировать» новые составы

фосфатов и твердых растворов с лантаноидами, а на их основе и с актиноидами тоже, что важно для развития химии и кристаллохимии этого представительного класса соединений.

Сравнение кристаллохимических свойств фосфатов каркасного октаэдро-тетраэдрического строения типа NZP и лангбейнита

Фосфаты ромбоэдрической (NZP) и кубической (лангбейнит) структурных модификаций могут содержать в своем составе большое разнообразие катионов в различных сочетаниях и соотношениях. Широкий изоморфизм катионов характерен для обеих структур.

О родственности ромбоэдрической и кубической модификаций фосфатов с тетраэдро-октаэдрическими каркасами свидетельствует наличие морфотропии NZP-лангбейнит в рядах изоформульных соединений и полиморфии NZP-лангбейнит.

Морфотропные переходы NZP-лангбейнит имеют место при переходе от Na к Cs в рядах фосфатов $A_2RM(PO_4)_3$, $T^{III} = Cr, Ga$, $T^{IV} = Ti, Sn, Zr, Hf$ и $T^{III} = Fe$, $T^{IV} = Sn, Zr, Hf$, $T^I_2RhTi(PO_4)_3$ [53], $T^I_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ [81], $T^I_2FeTi(PO_4)_3$ [51], где T^I - щелочные элементы.

В обеих модификациях NZP и лангбейнит в зависимости от условий получения могут кристаллизоваться фосфат $KTi_2(PO_4)_3$ [84] и фосфаты в системе $NH_4Ti_2(PO_4)_3 - NH_4Zr_2(PO_4)_3$ [92, 93], а также фосфаты $K_2GaM(PO_4)_3$, $T^{IV} = Sn, Zr, Hf$ [53].

Основные особенности катионных составов, определяются особенностями каждой из структурных форм, которые заключаются в следующем.

1. Благодаря обширным полостям М для структуры лангбейнита создаются более благоприятные условия для размещения крупных катионов. Катионы больших размеров в степенях окисления +1: $T^I = K, Rb, Cs$; и +2: $T^{II} = Ba$ занимают до двух позиций из двух возможных ($T^I_2T^{IV}T^{III}(PO_4)_3$, $T^I_2T^{IV}_{1.5}A^{II}_{0.5}(PO_4)_3$, $T^{II}_2(T')^{II}_{(3-x)/2}T^{III}_xT^{IV}_{(1-x)/2}(PO_4)_3$) (табл. 4.1.1.4), тогда как в NZP фосфатах катион калия может занимать до четырех, рубидия до трех, а катионы цезия и бария не более одной М позиций из четырех возможных ($K_5T^{IV}(PO_4)_3$, $Rb_3T^{IV}_{1.5}(PO_4)_3$, $CsT^{IV}_2(PO_4)_3$, $BaT^{III}T^{IV}(PO_4)_3$) [90-92].

2. Разницы средних эффективных радиусов катионов, находящихся в позициях полостей и каркасе структур лангбейнита и NZP-типа, составляет величины $0.56 \leq \Delta r_{эфф} \leq 1.11 \text{ \AA}$ и $0 \leq \Delta r_{эфф} \leq 1.06 \text{ \AA}$ соответственно.

3. Занятость (j) М позиций катионами лантаноидов достигает величины $j = 0.5$ в структуре лангбейнита и $j = 0.3$ (Ln^{3+}) и 0.5 (Ln^{2+}) в структуре NZP ($T^I_{1.5}Ln_{0.5}MgZr(PO_4)_3$, $A_{1.5}Ln_{0.5}Fe_2(PO_4)_3$ (таблица 4.1.1.4)] и $Ln_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ [397-400], $Eu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ [401]). Занятость L позиций этими катионами в структурах лангбейнита и NZP имеет предельные значения $j = 2$: $T^I_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Pr - Lu$), $T^I_2Ln_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ ($Ln = Gd - Yb$, $T^V = Ta, Nb$), $(K,Rb,Cs)BaLn_2(PO_4)_3$ ($Ln = Ho, Er, Tm$,

Yb) (таблица 4.1.1.4) и $\text{Na}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}, 0.15 \leq j < 1; \text{Ln} = \text{Yb}, j = 1$) [402], $\text{T}^{\text{II}}\text{SmZr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd}$), $j=1$ [403-405], $\text{Sr}_{1.5}\text{Sm}_2(\text{PO}_4)_3$, $j=2$ [406].

4. Изолированность некаркасных полостей способствует уменьшению подвижности находящихся в них катионов в структуре лангбейнитовых фаз в отличие от NZP-фаз, для которых наличие сквозных каналов, объединяющих полости, способствует ионной подвижности размещенных в них катионов.

5. Фосфаты со структурой лангбейнита, содержащие в своем составе актиниды в степени окисления +3 и +4, пока не получены, тогда как NZP фосфаты с такими катионами известны. Это фосфаты вида $\text{T}^{\text{III}}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Am, Cm}$) [89]; $\text{T}^{\text{IV}}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Pu}$) [407, 408] и высокотемпературные модификации фосфатов вида $\text{T}^{\text{I}}\text{T}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{IV}} = \text{U, Np, Pu}$) [401, 402, 404]. Синтез фосфата с америцием, предполагаемого, по аналогии с лантаноидами, состава $\text{K}_2\text{T}^{\text{III}}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} = \text{Am}$) проведен в [405]. Однако в образовавшемся продукте присутствовали только NZP фаза и фаза типа монацита. Так как кристаллохимическое подобие лантаноидов и актиноидов проявляется, как правило, во многих соединениях различного строения, то трудности формирования фазы типа лангбейнита с америцием в этом случае могут быть обусловлены кинетическими затруднениями.

Для проверки правильности высказанных прогнозов, относительно существования новых соединений элементов в степени окисления +5 (ниобия и тантала) структурных типов NZP и лангбейнита, а также возможностей получения фосфатов с низкими и регулируемыми коэффициентами теплового расширения был выполнен синтез и кристаллографические исследования фаз, результаты которых представлены в разделах 4.1.2-4.1.6.

4.1.2. Результаты изучения фосфатов $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 1$, $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al, Fe}$

В данной части работы представлены синтез и результаты изучения структурных и термодинамических свойств фосфатов ниобия и элементов в степенях окисления +3, которые опубликованы в работах [330-333].

Синтез и фазообразование

Образцы фосфатов ниобия с элементами в степенях окисления +3 вида $\text{Na}_x\text{Al}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) получали твердофазным способом, в некоторых случаях использовали осаждение из растворов. Приготовленные образцы представляли собой порошки белого цвета для алюминий-содержащих и светло бежевого цвета для железосодер-

жащих фаз, которые были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии.

Из сравнения данных РФА фаз, отожженных при 873, 1073, 1173 К следует, что образование кристаллического продукта происходит при температуре 1073 К, дальнейшее повышение температуры до 1173 К способствовало повышению интенсивности рефлексов.

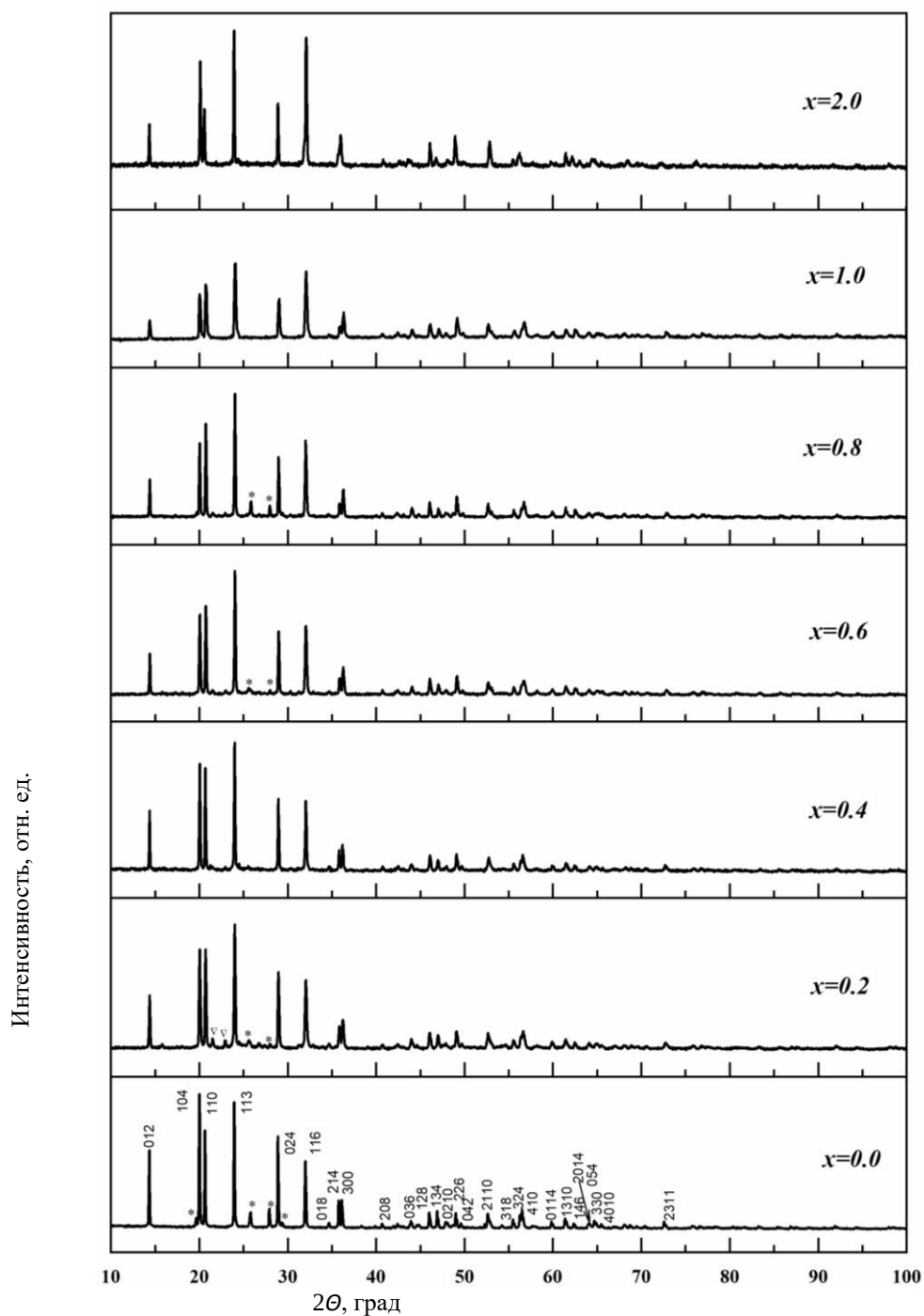
На дифрактограммах полученных фосфатных фаз, отожженных при 1173 К, прослеживаются одинаковые по местоположению и близкие по интенсивности рефлексы отражения с характерным для структурного типа NZP набором индексов Миллера (hkl). Используя метод аналитического индицирования, по известному аналогу провели описание данных систем. В качестве аналога использовали $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$, характеризующегося ромбоэдрической симметрией, пр. гр $R\bar{3}c$ и относящегося к структурному типу $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) [12]. В качестве примера на рисунке 4.1.2.1. представлены рентгенограммы фосфатов ряда с железом $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), все исследованные фазы имели искомую структуру NZP и содержали детектируемые примеси для $x = 0$ и $x = 0.8$. Изменение метода синтеза и температуры прокаливания практически не влияло на содержание указанных примесных фаз.

Термическая характеристика фаз

Все образцы продемонстрировали схожее поведение при исследовании методами термogravиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Они не демонстрируют потери веса или фазовых переходов при нагревании в экспериментальных условиях. Это подтверждает термическую стабильность и обосновывает их возможное применение при высоких температурах в качестве конструкционных материалов.

Структурная характеристика фаз

По результатам индицирования были рассчитаны параметры элементарных ячеек полученных фосфатов (таблица 4.1.2.1). При изменении содержания натрия (при увеличении x от 0 до 1) они мало меняются. При этом уменьшение параметров a и b преобладает над изменением параметра c (рисунок 4.1.2.2а), в результате чего объём элементарной ячейки уменьшается. Нелинейное изменение объема ячейки при изменении состава (рисунок 4.1.2.2б) указывает на отрицательное отклонение от закона Вегарда.



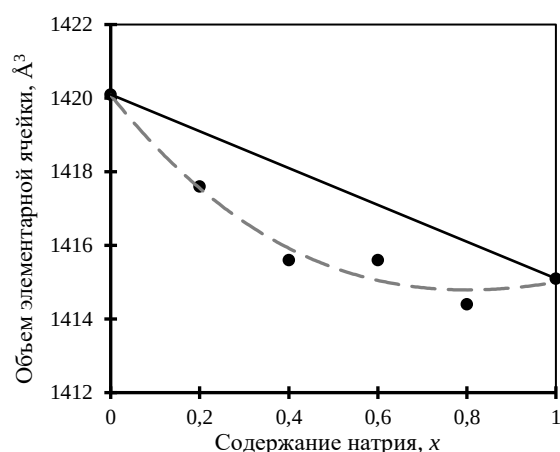
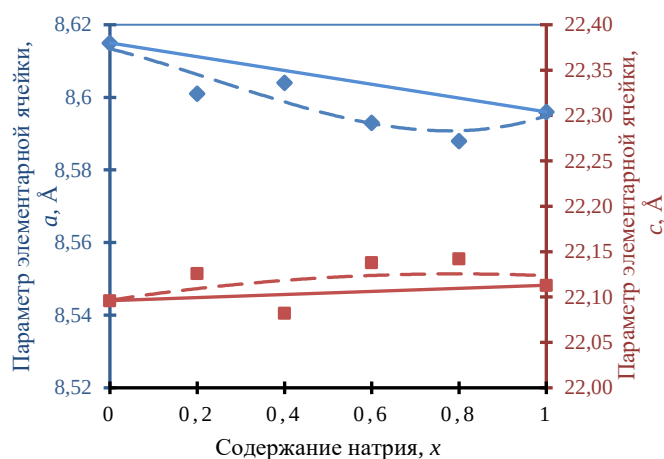
$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (карточка базы PDF № 01-074-7134), * – тетрагональный NbOPO_4 (карточка базы PDF № 01-073-1609). ∇ – моноклинный NbOPO_4 (карточка базы PDF № 01-070-7905)

Рисунок 4.1.2.1 – Порошковые рентгенограммы $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $x = 2$).

При переходе от соединений с Al к соединениям с Fe наблюдается некоторое увеличение кристаллографических параметров в соответствии с увеличением их ионного радиуса (к.ч. 6) ($r(\text{Al}^{3+}) = 0.53$ нм, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.65$ нм).

Таблица 4.1.2.1 – Параметры элементарных ячеек $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0,5+0,5x}\text{Nb}_{1,5-0,5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $x = 2$), где $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$.

Формула	Параметры элементарных ячеек		
	$a = b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	8.615(1)	22.096(1)	1420.1(2)
$\text{Na}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{Nb}_{1,4}(\text{PO}_4)_3$	8.601(1)	22.126(3)	1417.6(4)
$\text{Na}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Nb}_{1,3}(\text{PO}_4)_3$	8.604(1)	22.082(2)	1415.6(2)
$\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Nb}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	8.593(1)	22.138(3)	1415.6(4)
$\text{Na}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$	8.588(1)	22.142(2)	1414.4(4)
$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	8.596(1)	22.113(2)	1415.1(3)
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$	8.658(1)	21.946(4)	1424.7(5)
$\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	8.577(5)	21.981(1)	1400.1(1)
$\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{0,6}\text{Nb}_{1,4}(\text{PO}_4)_3$	8.544(5)	21.763(1)	1376.2(1)
$\text{Na}_{0,4}\text{Al}_{0,7}\text{Nb}_{1,3}(\text{PO}_4)_3$	8.522(5)	21.732(1)	1367.4(1)
$\text{Na}_{0,6}\text{Al}_{0,8}\text{Nb}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	8.531(5)	21.724(1)	1369.1(1)
$\text{Na}_{0,8}\text{Al}_{0,9}\text{Nb}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$	8.496(5)	21.761(1)	1360.2(1)
$\text{NaAlNb}(\text{PO}_4)_3$	8.484(5)	21.781(1)	1358.1(1)



(а) a, b, c параметры гексагональной ячейки; (б) объем элементарной ячейки в зависимости от содержания натрия в составе $\text{Na}_x\text{Fe}_{0,5+0,5x}\text{Nb}_{1,5-0,5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Рисунок 4.1.2.2 – Параметры элементарных ячеек.

Интересно проследить изменение параметров элементарных ячеек во всем возможном диапазоне x от 0 до 4, объединив данные настоящей работы с литературными данными [409, 410]. При $x > 1$ (рисунок 4.1.2.3) параметры a, b гексагональной элементарной ячейки увеличиваются, и величина их увеличения от $x = 1$ до 4 гораздо больше, чем уменьшение от $x = 0$ до 1. При этом параметр c уменьшается быстрее, чем увеличиваются параметры a и b . В результате объем ячейки увеличивается. На рисунке 4.1.2.3 данные для $x = 3$ и $x = 4$ взяты из литературных источников [409, 410].

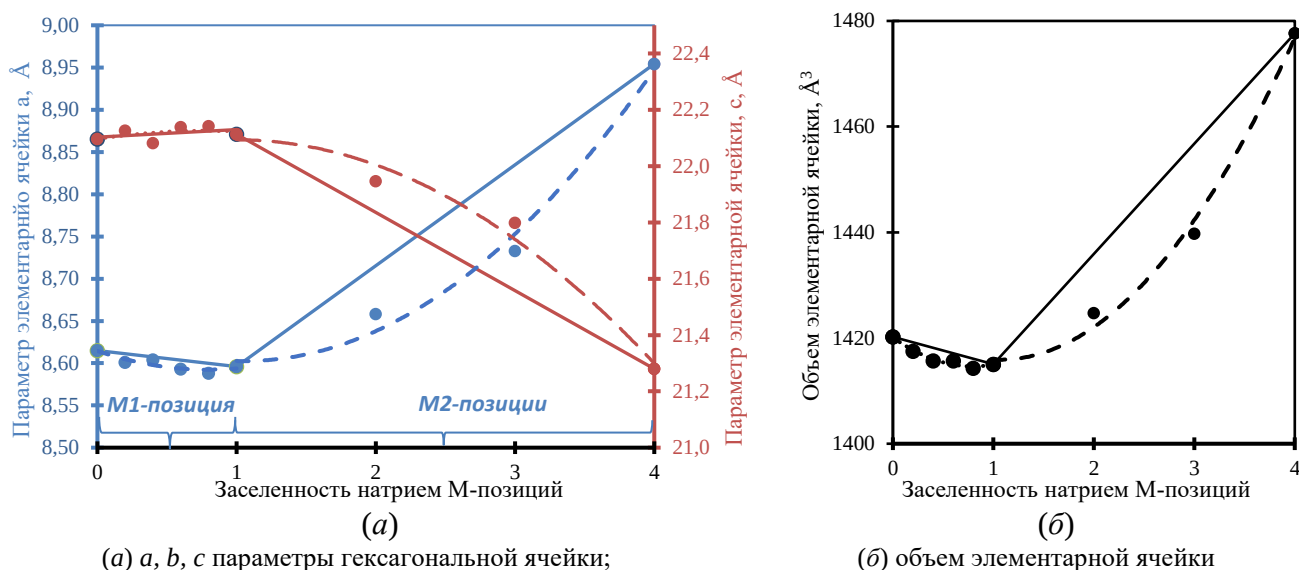


Рисунок 4.1.2.3 – Зависимость параметров элементарных ячеек от занятости натрием М-позиций в соединениях в полном ряду составов от пустого каркаса ($\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$) до полностью занятых некаркасных позиций ($\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$).

При $x = 3$ формула $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является индивидуальным соединением, которое может существовать в трех полиморфных модификациях в зависимости от температуры и метода синтеза, что подробно изучено в литературе [409]. Параметры гексагональной модификации были использованы для построения графика на рисунке 4.1.2.3. При $x = 4$ формула соединения $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{PO}_4)_3$ [410].

Таким образом, можно сделать вывод о немонотонности изменения параметров (рисунок 4.1.2.3) во всем диапазоне $0 \leq x \leq 4$. Поэтому при изучении их термодинамических свойств смешения целесообразно отдельно рассматривать фазы с $0 \leq x \leq 1$ и фазы с $x > 1$.

Традиционный метод порошковой рентгеновской дифракции не обладает разрешением, позволяющим точно определить параметры положения атомов кислорода, поэтому для уточнения структуры была использована нейтронная дифракция. В данной работе было выполнено уточнение структуры для следующих представителей изучаемого ряда $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $x = 2$) фосфатов: $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$); $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) и $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 2$) при комнатной температуре. В качестве примера на рисунке 4.1.2.4. представлены экспериментальный, теоретический профили нейтронограммы образца $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и разностная кривая (эксперимент минус расчет), нормированная на средне-квадратичное отклонение в точке.

Во всех случаях уточнение структуры проводилось в пространственной группе $R\bar{3}c$, используя структуру фосфата титана-ниобия $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ в качестве структурного аналога. В случае $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в параметры расчета были включены также структурные данные для

NbOPO_4 , уточнение которых было проведено в процессе расчета. Следует отметить, что уточненные структурные параметры NbOPO_4 (таблица А1. Приложения А) находятся в хорошем соответствии с литературными данными [412].

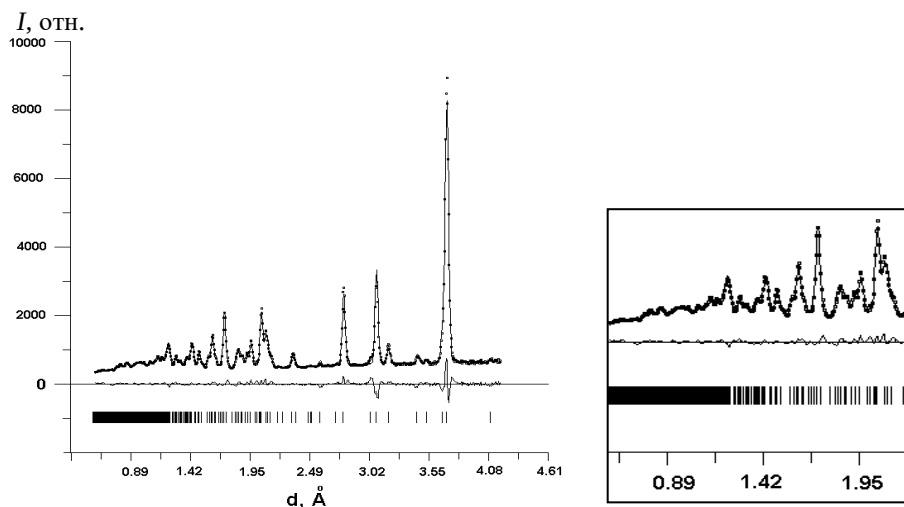


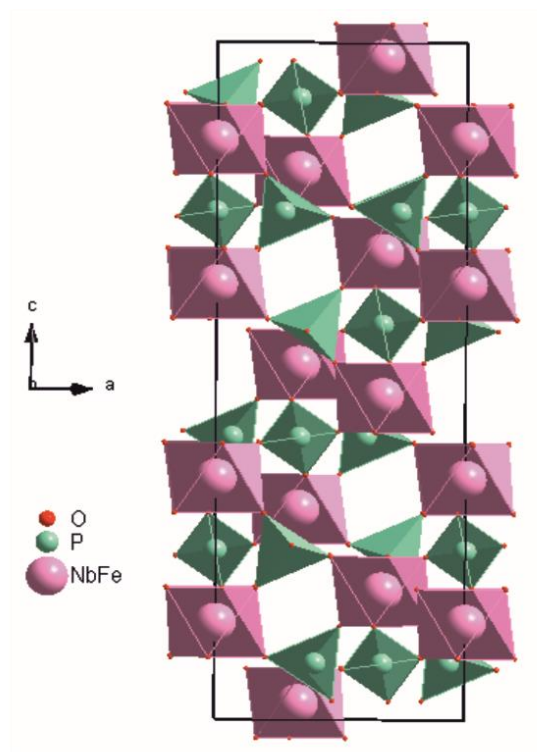
Рисунок 4.1.2.4 – Нейтронограмма фосфата $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Координаты атомов изучаемых фосфатных фаз приведены в таблице 4.1.2.2. Длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах приведены в таблицах 4.1.2.3А и 4.1.2.3Б.

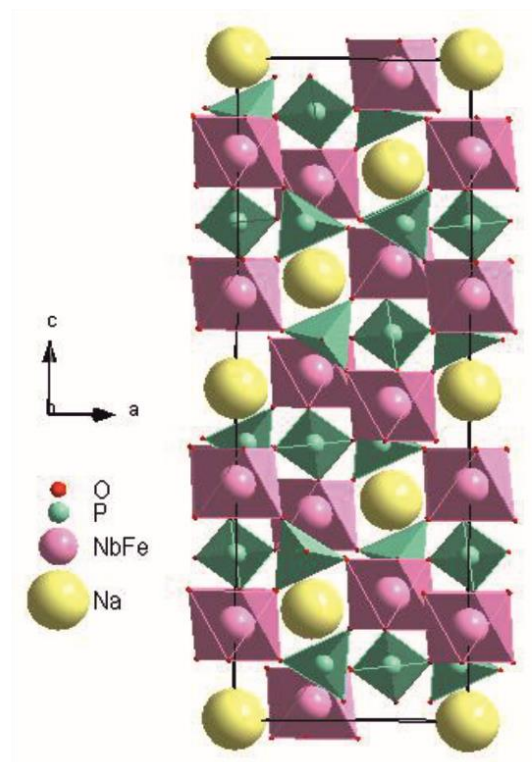
Фрагменты структур показаны на рисунке 4.1.2.5. Общей чертой этих структур является трехмерный каркас смешанного типа, построенный из дискретных $(\text{Fe}/\text{Nb})\text{O}_6$ -октаэдров и PO_4 -тетраэдров. Катионы железа и ниобия расположены на оси третьего порядка и статистически занимают 12-кратную позицию $(00z)$, будучи координированными шестью атомами кислорода. Типичным фрагментом каркаса является димер $\{\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3\}_{3\infty}^{x-}$, состоящий из двух октаэдров, связанных тремя мостиковыми тетраэдрами. Наличие этого блока характерно для всех соединений NASICON, содержащих различные катионы [14, 41]. В свою очередь, такие блоки связаны между собой общими атомами кислорода, образуя трехмерную решетку с большими междоузлиями (пустотами). Существует два типа пустот: типа М1 и типа М2, с одной позицией М1 (шестикоординированной) и тремя позициями М2 (восьмикоординированной) на формульную единицу. При $x = 0$ все четыре позиции М пусты (рисунок 4.1.2.5(а)), при $x = 1$ позиция М1 заполнена, а три позиции М2 пусты (рисунок 4.1.2.5(б)), а при $x = 2$ позиция М1 заполнена, одна позиция М2 заполнена, а остальные позиции М2 пусты (рисунок 4.1.2.5(в)).

Таблица 4.1.2.2 – Координаты атомов $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

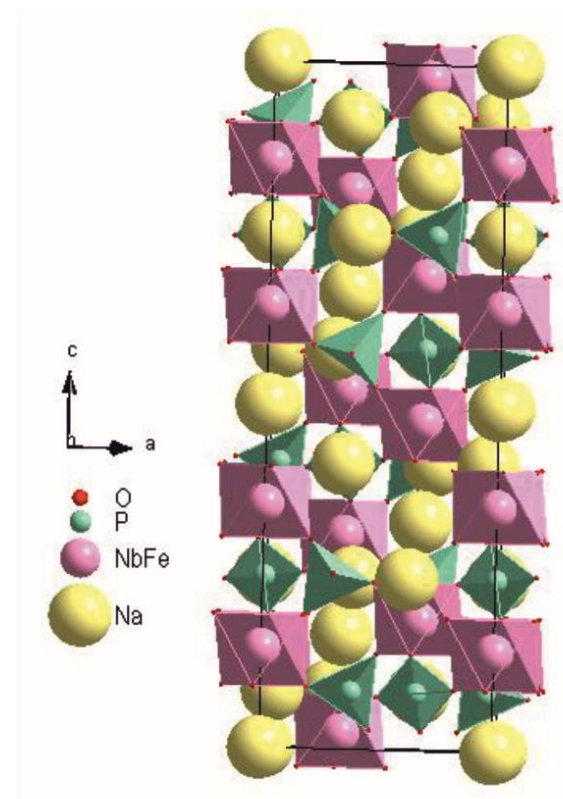
		$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$			$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$			$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Na1	6b	-	-	-	0	0	0	0	0	0
Na2	18e	-	-	-	-	-	-	0.6464(21)	0	0.25
Nb	12c	0	0	0.1435(4)	0	0	0.1436(8)	0	0	0.1468(1)
Fe	12c	0	0	0.1435(4)	0	0	0.1436(8)	0	0	0.1468(1)
P	18e	0.2671(14)	0	0.25000	0.2874(7)	0	0.25	0.2895(4)	0	0.25
O1	36f	0.1648(10)	0.9707(12)	0.1945(3)	0.1921(8)	0.1626(5)	0.0897(6)	0.1943(3)	0.1670(3)	0.0892(1)
O2	36f	0.2032(9)	0.1753(9)	0.0919(3)	0.1744(9)	-0.0235(6)	0.1951(8)	0.1772(3)	-0.0240(4)	0.1947(1)



(a)

(a) $x = 0$;

(b)

(b) $x = 1$;

(c)

(c) $x = 2$ Рисунок 4.1.2.5 – Кристаллическая структура $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ по данным порошковой нейтронной дифракции.

Таблица 4.1.2.3А – Избранные межатомные расстояния и углы для позиций каркаса по данным уточнения структуры при 290 К

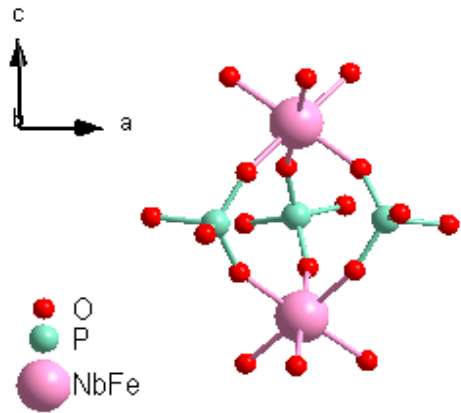
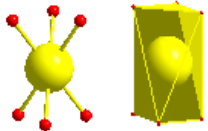
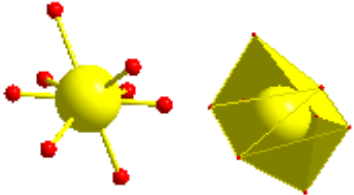
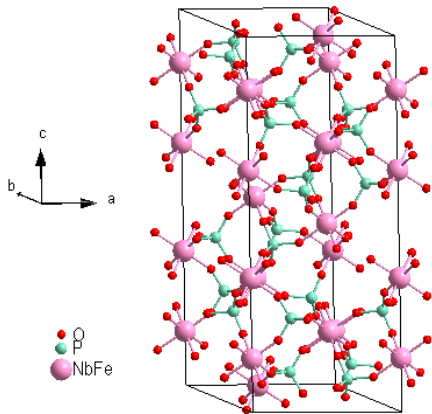
	Позиции	Межатомные расстояния, углы	$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$
	LO ₆ -октаэдр	Fe/Nb–O1x3, Å	1.927	1.993	1.959
		Fe/Nb–O2x3, Å	2.011	1.969	2.026
		Δ , Å (%)	0.084 (4.3 %)	0.024 (1.2 %)	0.067 (3.4 %)
		<i>Среднее</i> , Å	1.969	1.981	1.993
	PO ₄ -тетраэдр	P–O1x2, Å	1.459	1.519	1.506
		P–O2x2, Å	1.565	1.568	1.526
		Δ , Å (%)	0.106 (7 %)	0.049 (3.2 %)	0.020 (1.3 %)
		<i>Среднее</i> , Å	1.512	1.544	1.516
	Внутренние углы в тетраэдре PO ₄	O1–P–O1, град	118.0	109.17	109.34
		O1–P–O2x2, град	110.4	107.75	110.91
		O1–P–O2x2, град	108.6	110.47	107.33
		O2–P–O2, град	99.2	111.23	110.91
		Δ , град (%)	18.8 (17 %)	3.48 (3.2 %))	3.64 (3.3 %)
		<i>Среднее</i> , град	109.5	109.65	109.64
	Внутренние углы в LO ₆ -октаэдрах	O1–Fe/Nb–O1, град	89.23	90.06	93.84
		O2–Fe/Nb–O2, град	90.75	86.54	85.09
		O1–Fe/Nb–O2, град	89.56	90.59	91.05
		O1–Fe/Nb–O2, град	90.45	92.78	86.69
		O1–Fe/Nb–O2, град	178.76	177.08	173.75

Таблица 4.1.2.3Б – Избранные межатомные расстояния и углы для некаркасных позиций по данным уточнения структуры при 290 К

			$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$
	М1-позиция	Na1–O2x6, Å		2.537	2.519
	М2-позиция	Na2–O1x2, Å			2.762
		Na2–O1x2, Å			2.710
		Na2–O2x2, Å			2.562
		Na2–O2x2, Å			2.324
		Δ , Å, %			0.438
		<i>Среднее</i> , Å			2.590
	Межполиэдрические углы	Fe/Nb–O1–P, град	153.10	157.74	155.14
		Fe/Nb–O2–P, град	152.04	147.36	146.08

Длины связей в координационных полиэдрах фосфата $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и аналога $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ достаточно близки и составляют: в октаэдрах $\text{Fe/Nb}-\text{O}_6$ 1.93–2.01 Å (в $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ 1.92–1.97 Å), в тетраэдрах PO_4 – 1.46–1.57 Å (в $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ 1.48–1.56 Å). Следует, однако, отметить более значительные искажения фосфатного тетраэдра в исследуемом соединении по сравнению с аналогом: большие искажения валентных углов $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ (99.2–110.4° по сравнению 106.3–107.4° в $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$) и разброс в значениях межатомных расстояний $\text{P}-\text{O}$ (0.11 и 0.07 Å, соответственно). Это обусловлено, по-видимому, тем, что катионы железа и ниобия, статистически заселяющие однотипные кристаллографические позиции, имеют большую разницу в размерах ($\Delta r/r_{\min} = 16\%$) и зарядах, чем катионы титана и ниобия ($\Delta r/r_{\min} = 5\%$), что и приводит к возникновению более сильных структурных деформаций.

Результаты проведенного структурного исследования показывают, что увеличение разницы в размерах и зарядах каркасообразующих катионов в соединениях с электронейтральным каркасом сопровождается увеличением структурных деформаций, однако не приводит к изменению симметрии кристаллической решетки, о чем свидетельствует реализованная и установленная для фосфата железа ниобия $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ тригональная структура с пр. гр. $R\bar{3}c$.

ИК-спектральные исследования фаз

На рисунке 4.1.2.6 (а) и (б) представлены ИК-спектры соединений с элементами в степенях окисления +3. Они характеризуется набором полос поглощения, характерных для каркасных ортофосфатов NZP подобного строения, содержащих элементы в степенях окисления +4 и +5 [19]. Полосы в области 1270–920 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям PO_4 -тетраэдра, в области 640–400 cm^{-1} относятся к его деформационным колебаниям. Правила отбора для NZP фосфатов, кристаллизующихся в пр. гр $R\bar{3}c$, допускает по пять полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний, одну полосу симметричных валентных ν_1 и две полосы симметричных деформационных ν_2 колебаний. К асимметричным ν_3 колебаниям можно отнести полосы: 1270, 1225, 1120, 1075 и 995 cm^{-1} , к ν_1 – плечо ~925 cm^{-1} . В области деформационных ν_4 колебаний реализуются три из разрешенных правилами отбора полос: 635, 560, 525 cm^{-1} , ν_2 колебания представлены полосой в районе 400 cm^{-1} . Следует отметить, что в отличие от спектров NZP-фаз, у которых полосы валентных колебаний перекрываются между собой, в данных спектрах все полосы хорошо разрешены. Это связано с изгибом и наклоном PO_4 -тетраэдров при вхождении катиона с меньшим радиусом (Nb^V) в позиции каркаса. Наличие высокочастотных полос (1270, 1230 cm^{-1}), не характерных для фосфатов, связано с тем, что в связи $\text{P}-\text{O}$ частично локализуется своей электронной плотностью поляризующий (маленький и высокозарядный) ион Nb^V [412]. Эти полосы, по сравнению с $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, сдвинуты на 70 cm^{-1} к большим частотам, что также вызвано заменой Zr^{IV} на Nb^V .

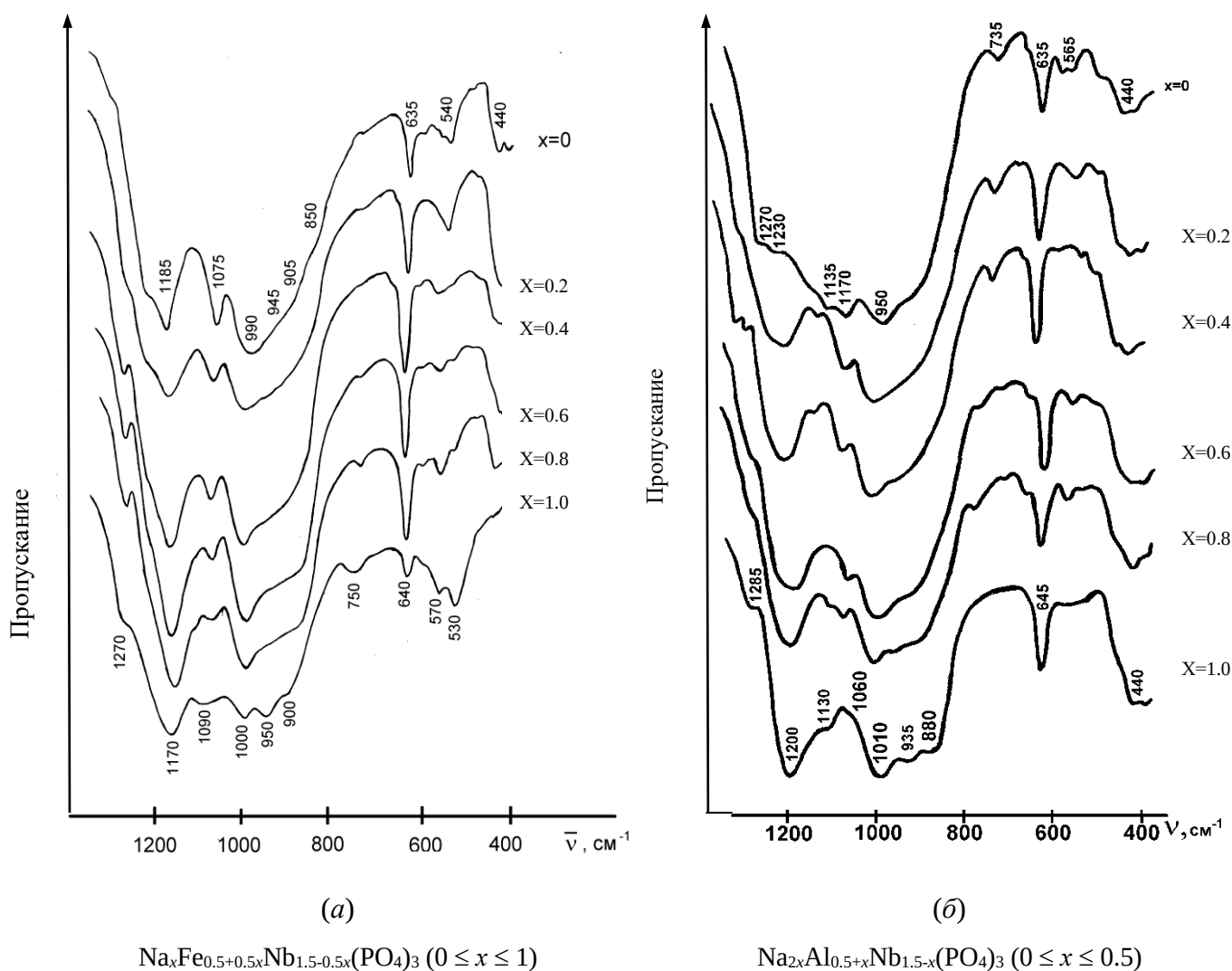


Рисунок 4.1.2.6 – ИК-спектры фосфатов.

В области валентных колебаний проявляются по 4, 5 ν_3 полос, ν_1 колебание проявляется в виде плеча. Структура полос в деформационной области типична для NZP-фосфатов: наблюдается две полосы средней интенсивности ν_4 и одна полоса ν_2 колебаний. Плечо в районе 880–850 см^{-1} , проявляемое в некоторых спектрах, связано с колебаниями Nb–O. Так же, как у фосфатов вида $\text{T}^{\text{II}}_{0.33}\text{Nb}_{1.67}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) [413], проявляется две высокочастотные полосы в области 1290–1160 см^{-1} . В некоторых образцах под влиянием маленьких и высокочargedных ионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{5+}) наблюдаются плечи в районе 1330–1300 см^{-1} .

Описанные ИК-спектры отражают изменения, происходящие в NZP структуре при вхождении более мелкого катиона в позиции каркаса. Уменьшение размеров октаэдров вызывает изменение расстояний P–O и дальнейшее искажение тетраэдров, что проявляется в преобразовании спектральной картины.

Таким образом, из данных РФА и ИК-спектроскопии следует, что фосфаты вида $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), где $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$, имеют ромбоэдрическую структуру, относятся к структурным аналогам NZP-фосфатов и кристаллизуются в пр.гр. $\text{R}\bar{3}\text{c}$.

Термохимические исследования

Результаты определения энтальпий образования фаз $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $x=2$) опубликованы в работе [333].

Для образцов, которые использовали в термохимических экспериментах, был определен состав с помощью электронно-зондового микроанализа.

Электронно-зондовый микроанализ фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $x=2$) показывает, что зерна представляют собой агрегаты кристаллитов микронного размера. В пределах погрешности 1σ отклонений от номинального состава не обнаружено (таблица 4.1.2.4), что свидетельствует о возможности использования твердофазной реакции для синтеза гомогенных твердых растворов со структурой NZP.

Таблица 4.1.2.4 – Результаты электронного микрозондового анализа $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $x = 2$).

Номинальный состав	Экспериментальные данные, атомные %						Формула, рассчитанная по результатам анализа
	Na	Fe	Nb	P	O	Всего	
$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	0.091	2.988	8.834	17.560	70.520	99.993	$\text{Na}_{0.015}\text{Fe}_{0.508}\text{Nb}_{1.503}\text{P}_{2.988}\text{O}_{12}$
$\text{Na}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$	1.135	3.643	7.757	17.730	69.740	100.005	$\text{Na}_{0.195}\text{Fe}_{0.627}\text{Nb}_{1.335}\text{P}_{3.051}\text{O}_{12}$
$\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$	2.478	4.261	7.011	17.460	68.790	100.000	$\text{Na}_{0.432}\text{Fe}_{0.743}\text{Nb}_{1.223}\text{P}_{3.046}\text{O}_{12}$
$\text{Na}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	3.458	4.742	6.801	16.901	68.098	100.000	$\text{Na}_{0.609}\text{Fe}_{0.836}\text{Nb}_{1.198}\text{P}_{2.978}\text{O}_{12}$
$\text{Na}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$	4.315	5.111	6.305	16.767	67.502	100.001	$\text{Na}_{0.767}\text{Fe}_{0.909}\text{Nb}_{1.121}\text{P}_{2.981}\text{O}_{12}$
$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	5.017	5.271	5.628	17.028	67.052	99.996	$\text{Na}_{0.898}\text{Fe}_{0.943}\text{Nb}_{1.007}\text{P}_{3.045}\text{O}_{12}$
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	10.430	8.063	2.606	15.740	63.170	100.009	$\text{Na}_{1.981}\text{Fe}_{1.532}\text{Nb}_{0.495}\text{P}_{2.990}\text{O}_{12}$

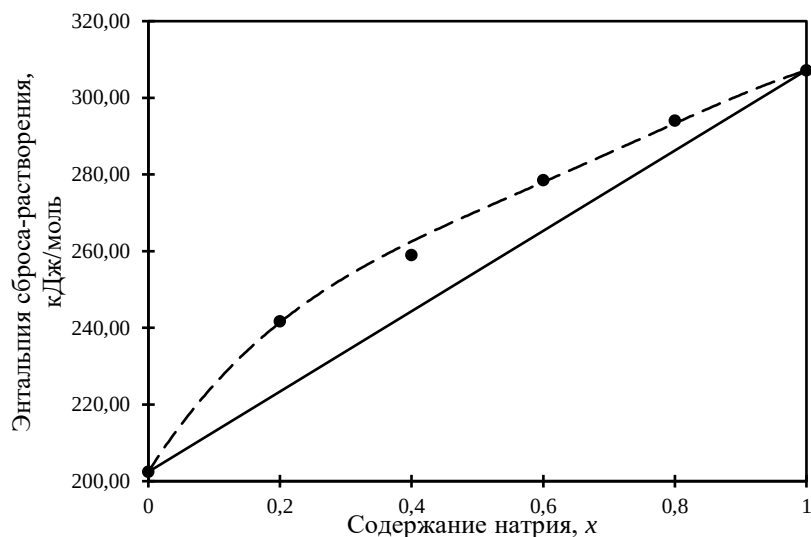
Некоторая неоднородность состава наблюдалась для образцов с $x = 0$ и $x = 0.8$. Для образцов с $x = 0.8$ ($\text{Na}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$) мы обнаружили некоторые зерна со структурой ядро-оболочка. Ядро было обогащено ниобием и не содержало железа, что соответствует составу Nb_2O_5 и NbPO_5 . Оболочка имела состав целевого фосфата с $x = 0,8$ и примесных фаз FePO_4 и NaPO_3 . NaPO_3 был обнаружен в качестве следового компонента с помощью микрозондового анализа, но не был обнаружен методом рентгеновской дифракции. Поскольку типы примесных фаз изменчивы, а их количества, хотя обычно и невелики, не строго ограничены, они не учитывались явно в термохимических расчетах, которые основывались на номинальных объемных составах.

Для определения энтальпий образования фаз $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $x = 2$) в работе был использован метод калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия при 973 К. Измеренные средние энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{\text{ds}}H^\circ$) приведены в таблице 4.1.2.5, а их зависимость от состава фаз приведена на рисунке 4.1.2.7.

Таблица 4.1.2.5 – Экспериментальные энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{\text{ds}}H^\circ$), энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$), энтальпии реакций образования из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при комнатной температуре для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$; $x = 2$) и NbOPO_4 и энтальпии смешения ($\Delta_{\text{mix}}H^\circ$) для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$).

x	Состав	$\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (кДж/моль)*	$\Delta_r H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_{\text{mix}}H^\circ$ (кДж/моль)
0	$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$202.4 \pm 1.7 \{7\}$	-355.0 ± 2.4	-4242.0 ± 5.0	0
0.2	$\text{Na}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$	$241.7 \pm 2.0 \{7\}$	-415.9 ± 5.0	-4290.7 ± 6.7	-18.3 ± 5.5
0.4	$\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$	$257.0 \pm 2.1 \{7\}$	-452.8 ± 5.0	-4315.4 ± 6.7	-14.7 ± 5.5
0.6	$\text{Na}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	$272.2 \pm 5.4 \{5\}$	-489.7 ± 7.1	-4340.1 ± 8.3	-13.2 ± 8.7
0.8	$\text{Na}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$	$294.1 \pm 3.7 \{5\}$	-533.3 ± 5.9	-4371.4 ± 6.9	-7.8 ± 7.4
1.0	$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	$307.2 \pm 4.8 \{6\}$	-568.1 ± 6.6	-4394.0 ± 8.0	0
	$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$372.7 \pm 4.8 \{9\}$	-742.0 ± 6.7	-4506.8 ± 8.0	
	NbOPO_4	$111.3 \pm 0.8 \{8\}$	-146.7 ± 1.9	-1848.4 ± 6.8	

* Значения в фигурных скобках представляют собой число индивидуальных экспериментов сброса-растворения, необходимое для получения средних значений и ошибок, представленных в таблице.



$$y = -177.08x^4 + 467.62x^3 - 454.09x^2 + 268.23x + 202.48 \quad (R^2 = 0.9999)$$

Рисунок 4.1.2.7 – Энтальпии сброса-растворения $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$).

Таблица 4.1.2.6А содержит термохимические циклы для определения энтальпий образования и энтальпий реакций образования из оксидов для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $x =$

2). Энтальпии реакций образования фосфатных фаз из составляющих оксидов (таблица 4.1.2.5) отрицательны, что свидетельствует об их высокой термодинамической устойчивости по сравнению с составляющими их оксидами. Зависимости энтальпий образования и реакций образования из оксидов от состава фосфатных фаз представлены на рисунке 4.1.2.8 и описываются квадратными уравнениями: $\Delta_f H^\circ = 46.43x^2 - 254.26x - 359.01$ ($R^2 = 0.9965$) и $\Delta_f H^\circ = 46.429x^2 - 193.16x - 4246$ ($R^2 = 0.993$). Построенная кривая энтальпии свидетельствует об энергетической выгоды образующихся при смешении фаз.

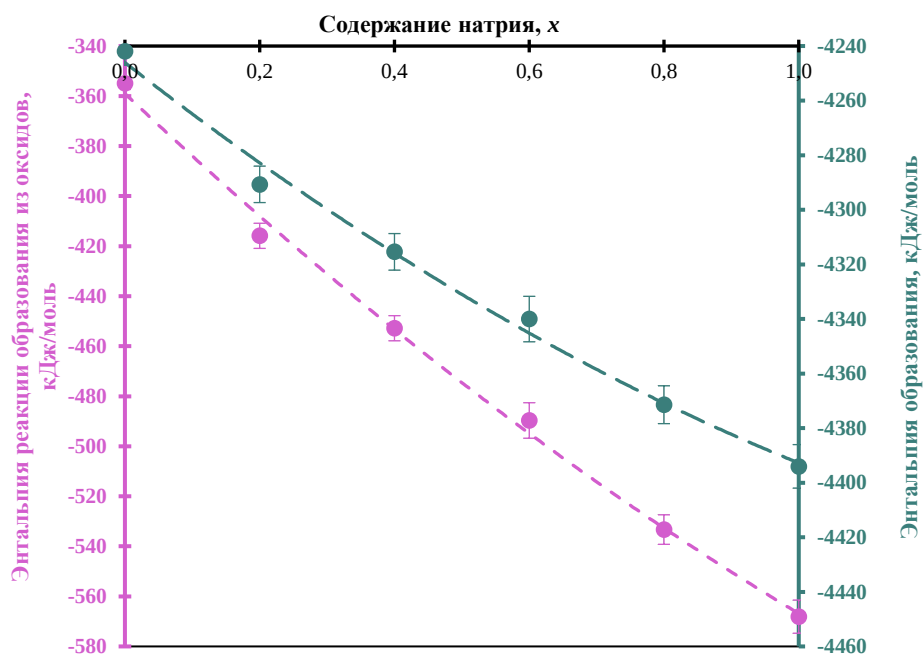


Рисунок 4.1.2.8 – Энтальпии образования и энтальпии реакций образования из составляющих бинарных оксидов для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Как уже упоминалось, оксофосфат ниобия NbOPO_4 является одной из примесей при синтезе исследуемых твердых растворов. Это соединение было синтезировано в тетрагональной полиморфной модификации, как описано выше в главе 3. Измерена его энтальпия сбрастворения (таблица 4.1.2.5) и рассчитаны его энтальпии образования и энтальпии реакции образования из оксидов (таблица 4.1.2.5) по соответствующим термохимическим циклам, приведенным в таблице 4.1.2.6Б.

Таблица 4.1.2.6А – Термохимические циклы для расчета энтальпий образования из элементов ($\Delta_f H^\circ$) и из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при 298 К для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $x = 2$).

Термохимический цикл	(ΔH), (кДж/моль)
<i>a: Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 К</i>	
(1) $x\text{Na}$ (с, 298К) + $(0.5+0.5x)\text{Fe}$ (с, 298К) + $(1.5-0.5x)\text{Nb}$ (с, 298К) + 3P (с, 298К) + 6O ₂ (г, 298К) → $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (с, 298К)	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$
(2) 2Na (с, 298К) + 0.5O ₂ (г, 298К) → Na ₂ O (с, 298К)	$\Delta H_2 = -414.82 \pm 0.28$ [414]
(3) 2Fe (с, 298К) + 1.5O ₂ (г, 298К) → Fe ₂ O ₃ (с, 298К)	$\Delta H_3 = -825.50 \pm 1.3$ [415]
(4) 2Nb (с, 298К) + 2.5O ₂ (г, 298К) → Nb ₂ O ₅ (с, 298К)	$\Delta H_4 = -1899.536 \pm 4.184$ [414]
(5) 2P (с, 298К) + 2.5O ₂ (г, 298К) → P ₂ O ₅ (с, 298К)	$\Delta H_5 = -1504.9 \pm 0.5$ [386]
(6) $0.5x\text{Na}_2\text{O}$ (с, 298К) + $(0.25+0.25x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с, 298К) + $(0.75-0.25x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ (с, 298К) + 1.5P ₂ O ₅ (с, 298К) → $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (с, 25 °С)	$\Delta H_6 = \Delta_r H^\circ$
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 = \Delta H_6 + 0.5x\Delta H_2 + (0.25+0.25x)\Delta H_3 + (0.75-0.25x)\Delta H_4 + 1.5\Delta H_5$	
<i>b: Энтальпия реакции образования из оксидов $\Delta_r H^\circ$ при 298К</i>	
(1) $0.5x\text{Na}_2\text{O}$ (с, 298К) + $(0.25+0.25x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с, 298К) + $(0.75-0.25x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ (с, 298К) + 1.5 P ₂ O ₅ (с, 298К) → $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (с, 298К)	$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ$
(2) Na ₂ O (с, 298К) → Na ₂ O (sol, 973К)	$\Delta H_2 = -217.56 \pm 4.25$ [457]
(3) Fe ₂ O ₃ (с, 298К) → Fe ₂ O ₃ (sol, 973К)	$\Delta H_3 = 95.63 \pm 0.50$ [457]
(4) Nb ₂ O ₅ (с, 298К) → Nb ₂ O ₅ (sol, 973К)	$\Delta H_4 = 93.97 \pm 1.60$ [457]
(5) P ₂ O ₅ (с, 298К) → P ₂ O ₅ (sol, 973К)	$\Delta H_5 = -164.60 \pm 0.85$ [457]
(6) $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (с, 298К) → $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (sol, 973К)	$\Delta H_6 = \Delta_{\text{ds}} H^\circ$
$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 = 0.5x\Delta H_2 + (0.25+0.25x)\Delta H_3 + (0.75-0.25x)\Delta H_4 + 1.5\Delta H_5 - \Delta H_6$	

Таблица 4.1.2.6Б – Термохимический цикл для NbOPO₄

Термохимический цикл	Энтальпия (ΔH), (кДж/моль)
<i>a: Энтальпия образования из элементов Δ_fH° при 298K</i>	
(1) Nb (с, 298K) + P (с, 298K) + 2.5O ₂ (g, 298K) → NbOPO ₄ (с, 298K)	ΔH ₁ = Δ _f H°
(2) 2Nb (с, 298K) + 2.5O ₂ (g, 298K) → Nb ₂ O ₅ (с, 298K)	ΔH ₂ = -1899.536 ± 4.184 [414]
(3) 2P (с, 298K) + 2.5O ₂ (g, 298K) → P ₂ O ₅ (с, 298K)	ΔH ₃ = -1504.9 ± 0.5 [386]
(4) 0.5Nb ₂ O ₅ (с, 298K) + 0.5P ₂ O ₅ (с, 298K) → NbOPO ₄ (с, 298K)	ΔH ₄ = Δ _r H°
Δ _f H° = ΔH ₁ = ΔH ₄ + 0.5ΔH ₂ + 0.5ΔH ₃	
<i>b: Энтальпия реакции образования из оксидов Δ_rH° при 298K</i>	
(1) 0.5Nb ₂ O ₅ (с, 298K) + 0.5P ₂ O ₅ (с, 298K) → NbOPO ₄ (с, 298K)	ΔH ₁ = Δ _r H°
(2) Nb ₂ O ₅ (с, 298K) → Nb ₂ O ₅ (sol, 973K)	ΔH ₂ = 93.97 ± 1.60 [457]
(3) P ₂ O ₅ (с, 298K) → P ₂ O ₅ (sol, 973K)	ΔH ₃ = -164.60 ± 0.85 [457]
(4) NbOPO ₄ (с, 298K) → NbOPO ₄ (sol, 973K)	ΔH ₄ = Δ _{ds} H°
Δ _r H° = ΔH ₁ = 0.5ΔH ₂ + 0.5ΔH ₃ - ΔH ₄	

Можно записать схему образования сложных фосфатов не только из элементов и бинарных оксидов, но и из простых фосфатов по уравнению (4.1.2.1):



Энтальпии реакции (4.1.2.1) были получены из соответствующих энтальпий сброса-растворения согласно термохимическому циклу (таблица 4.1.2.7) и представлены в виде их зависимости от содержания натрия в составе твердых растворов на рисунке 4.1.2.9. Очевидно, что энтальпии реакций образования из простых фосфатов более эндотермичны, чем энтальпии реакций их образования из оксидов (рисунок 4.1.2.9). Это свидетельствует о том, что образование твердых растворов со сложным катионным составом (уравнение (B)) из смеси бинарных оксидов энергетически более выгодно, чем образование смеси простых фосфатов из той же смеси бинарных оксидов (уравнение (C)) (см. схему ниже).

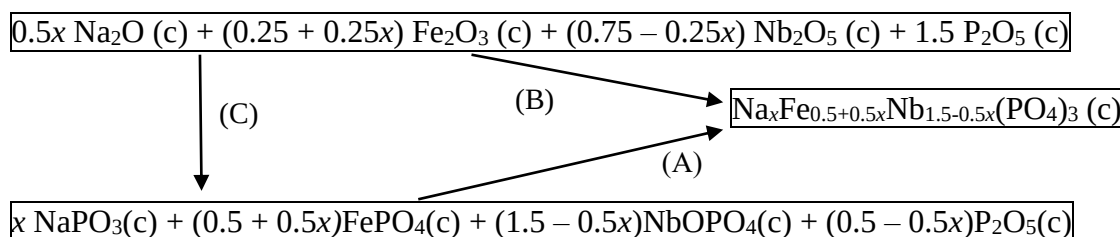


Таблица 4.1.2.7 – Термохимические циклы для расчета энтальпий реакций образования из простых фосфатов при 298K для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Термохимический цикл	Энтальпия (ΔH), (кДж/моль)
(1) $x\text{NaPO}_3(\text{c}) + (0.5+0.5x)\text{FePO}_4(\text{c}) + (1.5-0.5x)\text{NbOPO}_4(\text{c}) + (0.5-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5(\text{c}) \rightarrow \text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3(\text{c})$	ΔH_1
(2) $\text{NaPO}_3(\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{NaPO}_3(\text{sol.}, 973\text{K})$	$\Delta H_2 = 69.56 \pm 4.63^*$
(3) $\text{FePO}_4(\text{orthorhombic}, 298\text{K}) \rightarrow \text{FePO}_4(\text{sol.}, 973\text{K})$	$\Delta H_3 = 79.19 \pm 1.16$ [418]
(4) $\text{NbOPO}_4(\text{tetragonal}, 298\text{K}) \rightarrow \text{NbOPO}_4(\text{sol.}, 973\text{K})$	$\Delta H_4 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (см. таблицу 4.1.2.6А)
(5) $\text{P}_2\text{O}_5(\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5(\text{sol.}, 973\text{K})$	$\Delta H_5 = -164.60 \pm 0.85$ [457]
(6) $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3(\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3(\text{sol.}, 973\text{K})$	$\Delta H_6 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (см. таблицу 4.1.2.6А)
$\Delta H_1 = x\Delta H_2 + (0.5 + 0.5x)\Delta H_3 + (1.5 - 0.5x)\Delta H_4 + (0.5 - 0.5x)\Delta H_5 - \Delta H_6$	

* – Рассчитано на основании: $\Delta H_2 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{NaPO}_3, 298\text{K}) = 0.5\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{Na}_2\text{O}, 298\text{K}, [457]) + 0.5\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{P}_2\text{O}_5, 298\text{K}, [457]) - \Delta_f H^\circ(\text{NaPO}_3, 298\text{K}, [417]) + 0.5\Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}, 298\text{K}, [414]) + 0.5\Delta_f H^\circ(\text{P}_2\text{O}_5, 298\text{K}, [386])$.

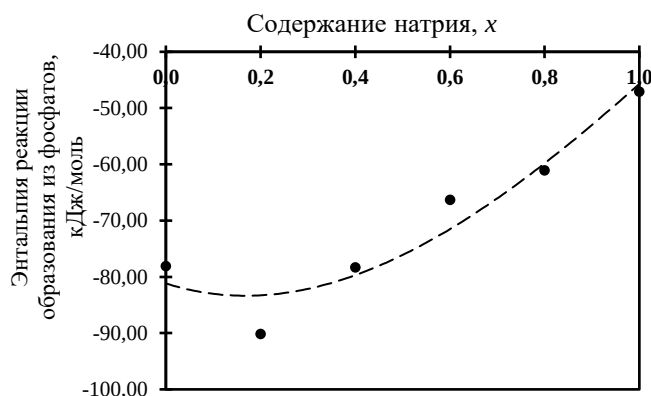
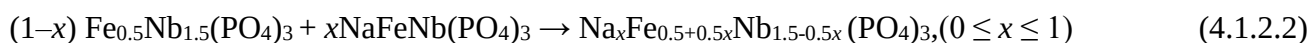


Рисунок 4.1.2.9 – Энтальпии реакций образования из простых фосфатов для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Для исследования энтальпии смешения необходимо тщательно выбирать конечные члены в ряду твердых растворов. Кристаллографическое поведение и характер заполнения позиций M1 и M2 существенно отличаются друг от друга (рисунок 4.1.2.3), поэтому мы предполагаем, что энтальпии смешения конечных членов с $x = 0$ и $x = 1$ будут отличаться от энтальпий смешения конечных членов с x больше 1. Для описания энергетики твердых растворов NASICON относительно таких конечных членов, как $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$, энтальпии смешения ($\Delta_{\text{mix}}H^\circ$) были рассчитаны на основе экспериментальных энтальпий сброса-растворения с использованием уравнения:



$$\Delta_{\text{mix}}H^\circ = \Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3) - (1-x)\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3) - x\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3)$$

На рисунке 4.1.2.10 представлены значения энтальпий смешения в зависимости от состава. Процесс, описываемый уравнением (4.1.2.2), который мы называем «смешиванием» (образованием твёрдого раствора), фактически включает несколько одновременных процессов. С ростом x содержание ниобия уменьшается, а содержание железа увеличивается, что приводит к увеличению заряда каркаса. Чтобы компенсировать возросший отрицательный заряд каркаса, дополнительные катионы натрия интеркалируются во внекаркасные позиции (или вакансии). Энтальпии смешения демонстрируют значительное отрицательное отклонение от идеального смешения; промежуточные составы энергетически более устойчивы, чем смесь конечных членов. Энтальпия смешения в зависимости от состава (x) может быть представлена полиномом третьей степени: $\Delta_{\text{mix}}H^\circ = (-88.94 \pm 2.05)x^3 + (198.59 \pm 3.12)x^2 - (109.71 \pm 1.30)x - (0.056 \pm 0.14)$ ($R^2 = 0.9996$)

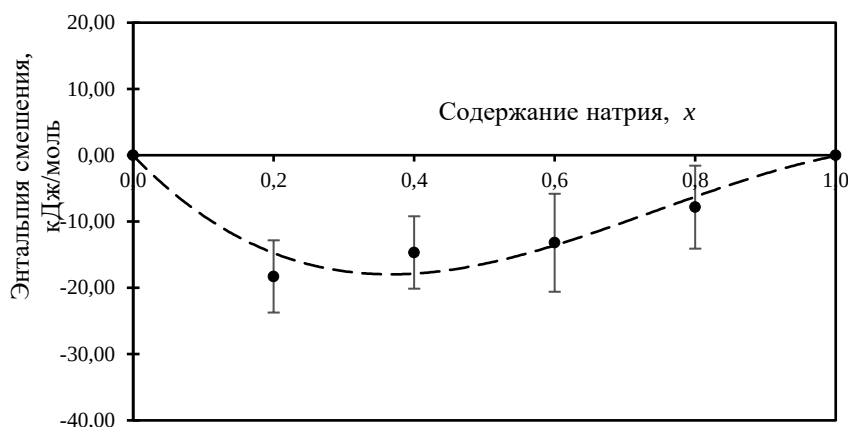


Рисунок 4.1.2.10 – Энтальпии смешения в ряду $\text{Na}_x\text{Fe}_{0,5+0,5x}\text{Nb}_{1,5-0,5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Для расчета параметров Маргулеса энтальпии смешения можно представить в виде: $\Delta_{\text{mix}}H/x \cdot (1 - x) = W_1 + (W_2 - W_1) \cdot x$. Полученные линейные зависимости (рисунок 4.1.2.11) позволяют определить $W_1 = (-109.72 \pm 0.72)$ кДж/моль и $W_2 = (-22.12 \pm 1.47)$ кДж/моль. Их отрицательные значения свидетельствуют о высокой экзотермичности описанных выше совместных процессов смешения Fe и Nb с интеркаляцией Na и об энергетической выгоде промежуточных фаз по сравнению с соответствующими смесями конечных членов. Столь сильные отрицательные значения параметров указывают на ближний порядок катионов, который, по-видимому, наиболее выражен вблизи $0.2 \leq x \leq 0.3$.

Аналогичное поведение с отрицательными энтальпиями смешения (согласующееся с упорядочением) было обнаружено для шпинельной системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3/8}\text{O}_4$ [419], для ураноторита $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$ [420] и некоторых других оксидных систем [421].

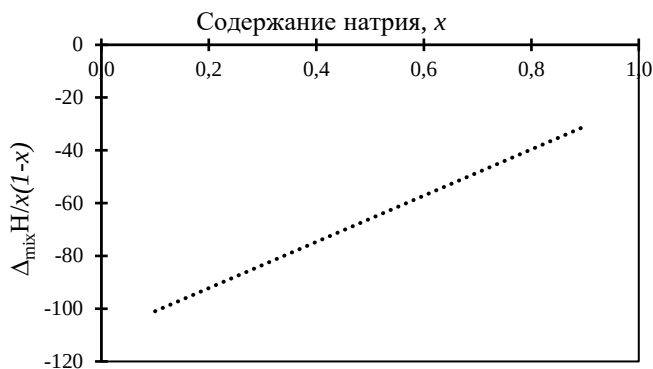


Рисунок 4.1.2.11 – $\Delta_{\text{mix}}H/x(1-x)$ для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Сравнение со структурно близкими соединениями, а именно с твердыми растворами NZP, представляет особый интерес. Насколько нам известно, энтальпии смешения для них не известны в литературе, но вывод о близком порядке был сделан на основании характера электрохимических зависимостей от содержания Na в диапазоне $x = 0.33-0.5$ для твердых растворов $\text{Na}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) [29]. Эта серия была получена электрохимической интеркаляцией Na в пустой каркас $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ [29] и подобна изучаемому ряду $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Позиции M1 заполняются, когда $0 \leq x \leq 1$, а позиции M2 заполняются при $1 \leq x \leq 2$. В серии (Nb/Ti) восстановление Ti(IV) до Ti(III) и Nb(V) до Nb(IV) происходит с увеличением содержания Na. В серии (Nb/Fe) изменяется соотношение (Nb/Fe), что приводит к увеличению содержания Fe с увеличением содержания Na. В кристаллохимическом отношении это различие приводит к разному поведению параметров решетки. В ряду (Nb/Fe) параметры a и b уменьшаются, в то время как c изменяется мало, что приводит к общему уменьшению объема элементарной ячейки при $0 \leq x \leq 1$, как упоминалось выше (рисунок 4.1.2.2). В ряду (Nb/Ti) при $0 \leq x \leq 1$ все параметры элементарной ячейки увеличиваются с увеличением содержания натрия, а также с увеличением содержания Ti(III), который имеет значительно больший радиус, чем Ti(IV) в октаэдрической координации. В дополнение к этим различиям есть и сходства. Во-первых, поведение при $0 \leq x \leq 1$ отличалось от поведения при $1 \leq x \leq 2$ как для рядов (Nb/Ti), так и (Nb/Fe). Измерения ЭДС и прироста емкости в зависимости от содержания Na свидетельствуют о структурном упорядочении Na в $\text{Na}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$.

Наличие упорядочения также можно предположить из структурных данных. Избыточный объем (рисунок 4.1.2.12), или объем смешения, определяется уравнением:

$$\Delta_{\text{mix}}V = (-3.009 \pm 8.301)x^3 + (13.09 \pm 12.64)x^2 - (10.163 \pm 5.088)x - (0.014 \pm 0.524) \quad (R^2 = 0.886)$$

и имеет отрицательное значение. Его зависимость от состава, так же как и зависимость энтальпии смешения от состава, хорошо описывается полиномом третьей степени (рисунок 4.1.2.12 и рисунок 4.1.2.10).

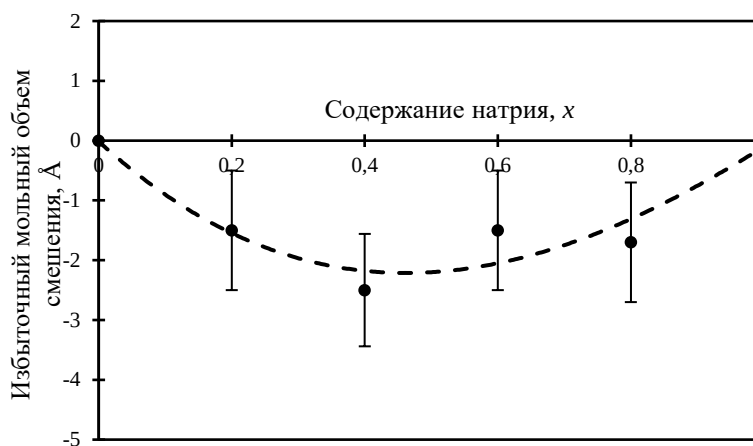


Рисунок 4.1.2.12 – Избыточный объем смешения в зависимости от содержания натрия в ряду $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Расширенное рентгеноструктурное исследование тонкой структуры соединений в литературе не проводилось, и нет прямых доказательств кластеризации, указывающей на распад или упорядочение в этом твёрдом растворе. Поскольку в этих фазах не наблюдалось сверхструктуры, можно заключить, что упорядочение проявляется только на ближнем порядке. Тем не менее, отрицательная энтальпия и отрицательный объём смешения убедительно свидетельствуют о локальном упорядочении. Анализ распределения парных функций по данным рентгеновской или нейтронной дифракции может подтвердить ближний порядок или наличие упорядоченных нанодоменов.

Первичные данные о локальном упорядочении могут быть получены путем анализа длин связей и углов в структуре. Для этого были использованы структурные данные, полученные методом нейтронной дифракции, поскольку этот метод позволяет точно определить положения атомов кислорода относительно тяжелых атомов. Мы оценили степень полиэдрического искажения как максимальную разницу межатомных расстояний, деленную на их среднее значение ($\Delta L/L_{\text{среднее}}$). Данные таблицы 4.1.2.3А показывают, что степень искажения полиэдра $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ уменьшается с 4.3 % для $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ до 1.2 % для $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$; искажение тетраэдров PO_4 уменьшается с 7 до 3.2 % для аналогичных составов, сопровождаясь аналогичными изменениями соответствующих углов. Из этого мы заключаем, что твердые растворы с меньшим содержанием натрия в структуре имеют более искаженные полиэдры, которые, соответственно, имеют сильно различающиеся длины связей для каждого атома. Эта фактическая (наблюдаемая) оптимизация длин связей для каждого элемента является энергетической движущей силой упорядочения. Теоретически, при полном упорядочении мы наблюдали бы различные индивидуальные длины связей для каждого атома. В данном случае мы наблюдаем среднее значение для смеси длин связей, поэтому говорим о частичном упорядочении. Расчёты конфигурационной энтропии требуют отдельного рассмотрения, но на качественном уровне можно сказать, что

конфигурационная энтропия в этом случае при некотором ближнем порядке будет меньше, чем в полностью разупорядоченном состоянии. Более того, её уменьшение компенсируется отрицательной энтальпией, что приводит к отрицательной функции Гиббса смешения.

Тепловое расширение $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 1$, $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$

Результаты изучения теплового расширения фосфатов ниобия с элементами в степенях окисления +3 опубликованы в работах [330, 332].

Тепловое расширение сложных фосфатов ниобия, железа (алюминия) и натрия изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции по методике, подробно представленной в работе [374].

Рассчитанные по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции осевые коэффициенты теплового расширения (КТР) α_a , α_c и $\alpha_{\text{ср}}$ для фаз состава $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$ ($0 \leq x \leq 1$) в интервале температур 293-1073 К приведены в таблице 4.1.2.6.

Таблица 4.1.2.6 – Данные высокотемпературной рентгенографии фосфатов вида $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$ ($0 \leq x \leq 1$), 293-1073 К.
(α_a , K^{-1} ; α_c , K^{-1} ; $\alpha_{\text{ср}}$, K^{-1} ; $|\alpha_c - \alpha_a|$, K^{-1}).

Фосфат	Коэффициенты теплового расширения ($\alpha \times 10^6 \text{ K}^{-1}$)			
	α_a	α_c	$\alpha_{\text{ср}}$	$ \alpha_c - \alpha_a $
$\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	-1.1	0	0.7	1.1
$\text{Na}_{0.2}\text{Al}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$	-2.7	9.8	1.5	12.5
$\text{Na}_{0.4}\text{Al}_{0.7}\text{Nb}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$	-3.1	11.0	1.6	14.4
$\text{Na}_{0.6}\text{Al}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	-3.1	13.5	2.4	16.6
$\text{Na}_{0.8}\text{Al}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$	-3.9	17.0	3.1	20.9
$\text{NaAlNb}(\text{PO}_4)_3$	-4.9	19.0	3.1	23.9
$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	-2.6	1.3	-1.3	3.9
$\text{Na}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$	-2.9	8.0	0.7	10.9
$\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$	-2.9	10.6	1.6	13.5
$\text{Na}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	-4.1	13.2	1.7	17.3
$\text{Na}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$	-4.9	15.2	1.8	20.1
$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	-4.6	17.6	2.6	22.2

Зависимости параметров элементарной ячейки a и c от температуры представлены на рисунке 4.1.2.13 (для примера представлены данные для фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Наблюдается характерное для NZP фосфатов изменение параметров ячейки: параметр a уменьшается и параметр c увеличивается при повышении температуры.

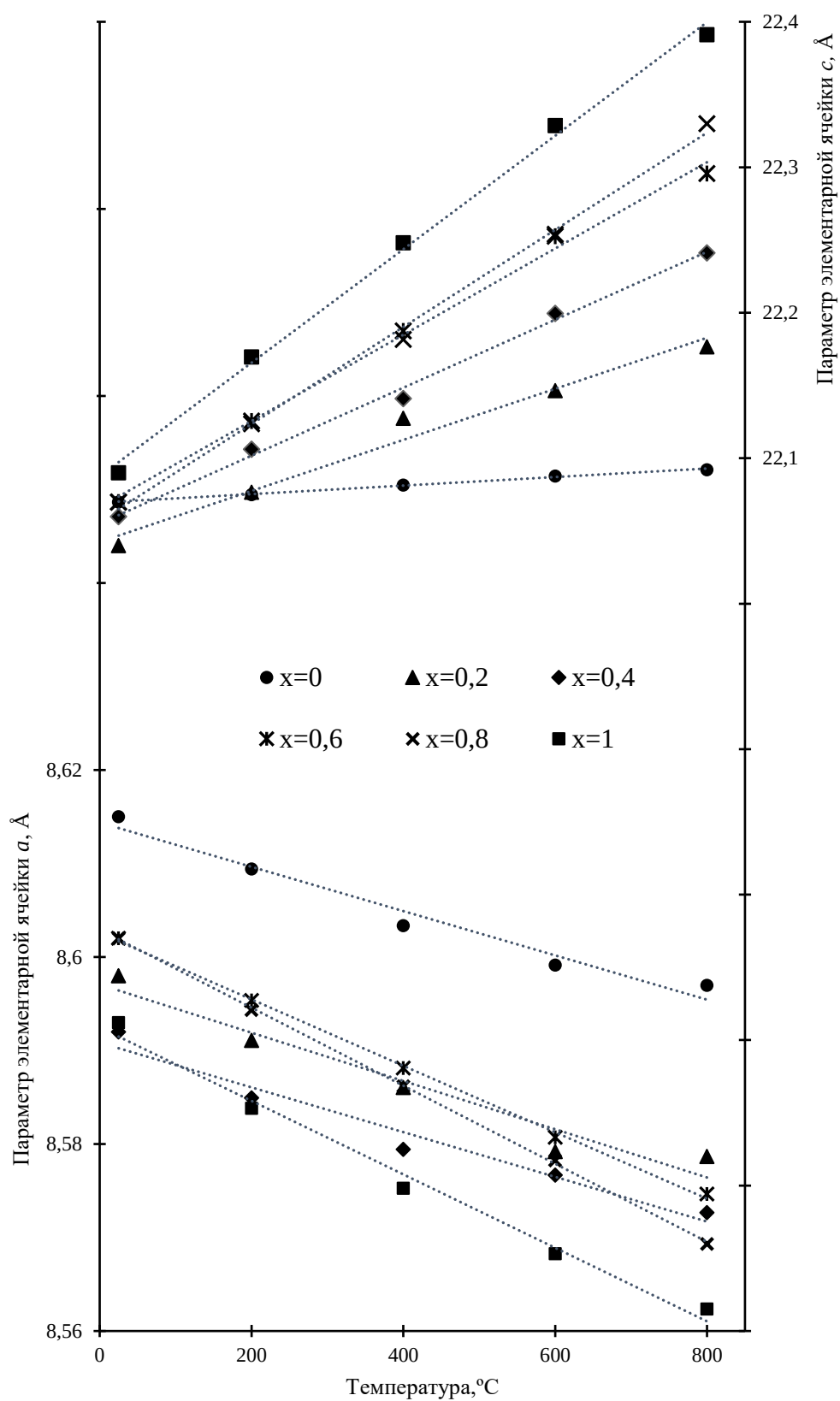


Рисунок 4.1.2.13 – Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Обычно ромбоэдрическую элементарную ячейку фосфатов представляют в гексагональных осях с параметрами a и c . Это скрывает характер деформаций кристаллической решетки. В то же время, если рассмотреть элементарную ячейку в ромбоэдрической установке с параметрами l (длина ребра) и β (угол между ребрами ромбоэдра), то сжатие решетки вдоль оси a и расширение вдоль оси c в гексагональных осях будет обусловлено уменьшением угла β между ребрами ромбоэдра (рисунок 4.1.2.14). Эти параметры связаны между собой соотношениями:

$$l = (a/3)\sqrt{3 + (c/a)^2} \quad \text{и} \quad \sin(\beta/2) = 1.5/\sqrt{3 + (c/a)^2}.$$

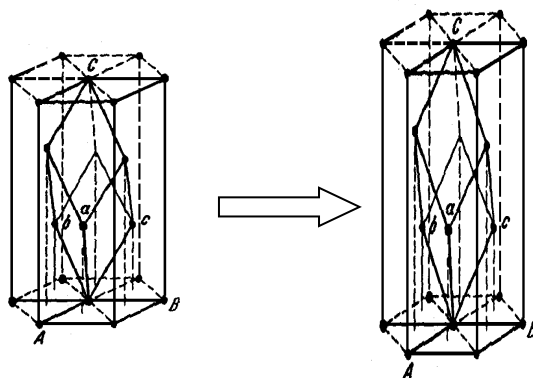


Рисунок 4.1.2.14 – Схема тепловых деформаций ромбоэдра.

Можно рассчитать, что если термическая деформация решетки сопровождается только изменением угла β при постоянной длине l , то отношение КТР α_a и α_c определяется из соотношения $|\alpha_a|/|\alpha_c| = 3/4 \sin^2(\beta/2) - 1$, при условии, что угол β меняется незначительно. Если деформация происходит путем изменения длины ребер при постоянном угле β , то соотношение $|\alpha_a|/|\alpha_c| = 1$. При всех других отношениях КТР деформация обусловлена изменением как линейных размеров ромбоэдра, так и угла β . По данным рентгенографических исследований были вычислены величины уменьшения угла ромбоэдра в интервале температур 293-1073 К ($\Delta\beta$) и относительного увеличения длины ребра ($\Delta l/l$). Из результатов, представленных на рисунке 4.1.2.15, следует, что в изучаемом ряду фосфатов натрия железа и ниобия термическая деформация характеризуется постепенным уменьшением угла $\Delta\beta$ и увеличением длины ребра $\Delta l/l$.

Интересно отметить, что для фосфата $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ отношение $|\alpha_a|/|\alpha_c| = 2.0$ (по данным таблицы 4.1.2.6.), а вычисленное по формуле $|\alpha_a|/|\alpha_c| = 3/4 \sin^2(\beta/2) - 1$ равно $|\alpha_a|/|\alpha_c| = 2.20$ ($\beta = 57.902^\circ$), что свидетельствует о том, что термическая деформация структуры фосфата в интервале исследуемых температур происходит в основном путем поворота ребер ромбоэдра. Для остальных фосфатов термическая деформация во всем температурном интервале характеризуется изменением обоих параметров элементарного ромбоэдра.

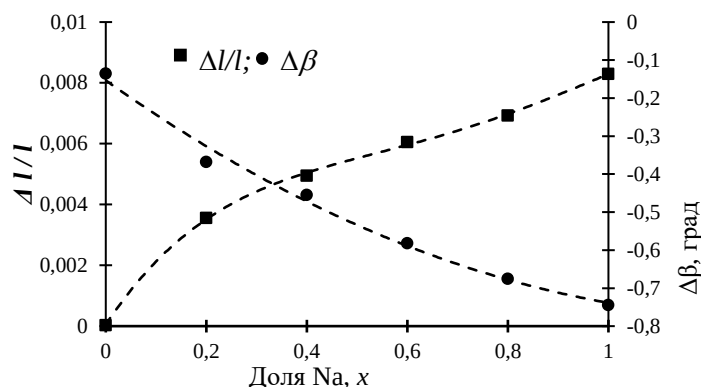


Рисунок 4.1.2.15. – Зависимость относительного изменения длины ребра ($\Delta l/l$) и угла элементарного ромбоэдра $\Delta\beta$ при 1073 К для фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Из полученных данных очевидно также, что поведение структуры исследуемых соединений аналогично известным фосфатам с NZP структурой: с ростом температуры параметр a уменьшается, а параметр c увеличивается ($\alpha_a < 0$, $\alpha_c > 0$). Средние коэффициенты линейного теплового расширения (и коэффициенты объемного расширения) незначительны за счет анизотропии линейного расширения. При уменьшении содержания натрия в составе фосфатов происходит снижение абсолютных значений $|\alpha_a|$ и $|\alpha_c|$, вплоть до близких к нулю величин (рисунок 4.1.2.16). Аналогичная зависимость наблюдается и для ранее изученного ряда фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [4]. Отмечаемая для рядов (Na, Zr, Nb)-, (Na, Al, Nb)-, и (Na, Fe, Nb)-фосфатов закономерность снижения деформаций структуры при нагревании по мере уменьшения количества натрия в составе соединений обусловлена двумя взаимосвязанными причинами: 1) уменьшением числа менее прочносвязанных катионов (связь Na–O имеет наименьший вклад ковалентной составляющей) и 2) увеличением числа незанятых M1-позиций (известно, что вакантные полости типа M1 расширяются при нагревании незначительно [422]). Как следствие, минимальными значениями $|\alpha_a|$, $|\alpha_c|$ и анизотропии $|\alpha_a - \alpha_c|$ обладают крайние члены рядов с электронейтральными каркасами, где $x = 0$ и $n = 0$: $\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (таблица 4.1.2.6). Минимальными значениями КТР обладает фосфат $\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, ($\alpha_a = -1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c \approx 0$, $\alpha_{\text{ср}} \approx 0$, $|\alpha_a - \alpha_c| = 1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и является одним из редких примеров ультрамало расширяющихся кристаллических соединений.

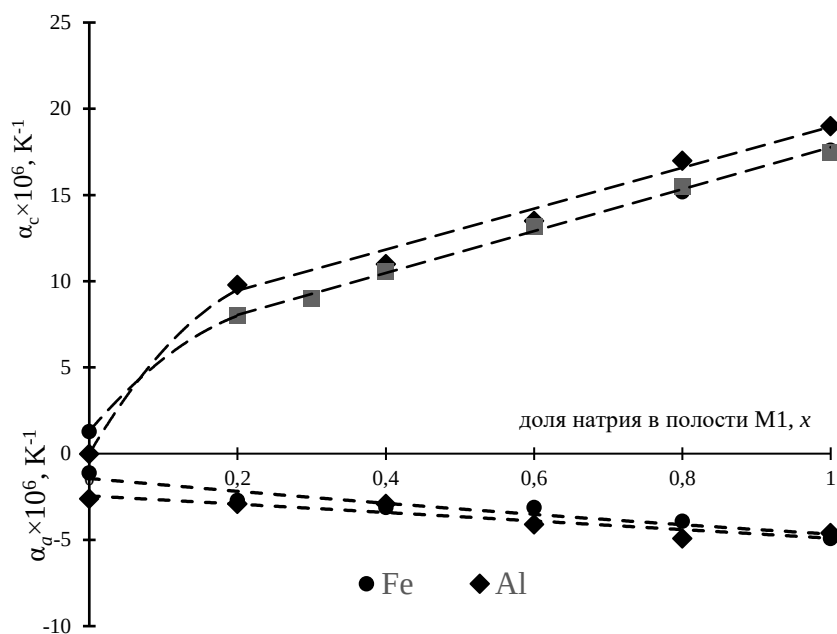


Рисунок 4.1.2.16 – Зависимость параметров теплового расширения от состава фосфатов $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Al}$.

При переходе к фосфатам с каркасами $n = 1$ появляется анизотропия ТКР, нарастающая в рядах с ростом концентрации натрия, причем природа каркасообразующих катионов Al и Fe мало сказывается на ее значении. Отмечается также, что влияние природы таких катионов (их заряда, размера, характера электронного строения) пренебрежимо мало в сравнении с фактором «концентрация катиона в полости M1 – заселенность M1» (таблица 4.1.2.6, рисунок 4.1.2.16). Следовательно, регулируемое тепловое расширение материалов, приготовленных на основе исследуемых соединений, должно базироваться на кристаллохимическом принципе: регулируемое изменение числа вакантных M1 позиций.

Правильность этого заключения подтверждают ранее описанные результаты по тепловому расширению фосфатов: $\text{T}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} = \text{K}$) [46] и $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ [3, 4, 14, 15]; $\text{T}^{\text{I}}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [6] и $\text{NbHf}(\text{PO}_4)_3$ [15].

Вышеописанные фосфаты можно отнести к двум классам: малорасширяющимся ($\alpha_{\text{ср}} < 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и среднерасширяющимся ($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} < \alpha_{\text{ср}} < 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

4.1.3. Результаты изучения фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr и Ba)

В данной части работы представлены синтез, результаты изучения структурных и термодинамических свойств (коэффициентов теплового расширения) фосфатов тантала, железа и щелочноземельных элементов, которые опубликованы в работе [334].

Полученные соединения представляли собой поликристаллические порошки. По данным рентгенофазового анализа установлено, что монофазные кристаллические продукты образуются при температуре 1273 К, дополнительный отжиг образцов при температурах, не превышающих 1373 К, не выявил существенных изменений в характере дифракционных отражений. Рентгенограммы образцов (рисунок 4.1.3.1) были аналогичны между собой, в качестве аналога для их индирования был выбран фосфат $NbTi(PO_4)_3$, кристаллизующийся в ромбоэдрической ячейке, пр. гр. $R\bar{3}c$, и относящийся к структурному типу $NaZr_2(PO_4)_3$ [12].

Результаты индирования и параметры элементарных ячеек фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr и Ba), приведены на рисунке 4.1.3.1 и в таблице 4.1.3.1 соответственно. Как видно из таблицы, в ряду соединений с увеличением радиуса катиона щелочноземельного катиона параметр гексагональной ячейки a уменьшается, c возрастает, объем ячейки увеличивается.

Таблица 4.1.3.1 – Кристаллографические характеристики соединений $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba)

Химическая формула	Параметр элементарной ячейки			Параметры теплового расширения, $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
	$a=b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	α_a	α_c	α_{cp}	Анизотропия, $ \alpha_a - \alpha_c $
$Ca_{0.5}FeTa(PO_4)_3$	8.58(5)	21.94(3)	1399(4)	-2.75	7.10	0.53	9.85
$Sr_{0.5}FeTa(PO_4)_3$	8.56(2)	22.35(9)	1421(7)	-2.02	4.24	0.07	6.26
$Ba_{0.5}FeTa(PO_4)_3$	8.51(6)	22.52(1)	1432(7)	-0.76	1.54	0.01	2.30

ИК–спектры соединений $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ в области $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ показаны на рисунке 4.1.3.2. ИК–спектры полученных соединений характеризуются набором полос поглощения, характерных для каркасных фосфатов ромбоэдрического строения. ИК–спектральные данные хорошо согласуются с данными РФА. В структурах аналогичных цирконофосфатов щелочноземельных элементов и Cd состава $T^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba, Cd) происходит понижение пр.гр. до $R\bar{3}$ в результате упорядочения атомов последних в половине позиций $M(1)$ [423, 424]. Предполагая разделение колебаний на внутренние и внешние моды, фактор-групповой анализ приводит к следующим ИК-активным модам PO_4 аниона: валентные колебания $\nu_1 - E_u, \nu_3 - 2A_{2u} + 3E_u$, деформационные колебания $\nu_2 - 2E_u, \nu_4 - 2A_{2u} + 3E_u$ для пространственной группы $R\bar{3}c$

[425] и валентные колебания $\nu_1 - A_u + E_u$, $\nu_3 - 3A_{2u} + 3E_u$, деформационные колебания $\nu_2 - 2A_u + 2E_u$, $\nu_4 - 3A_{2u} + 3E_u$ для пространственной группы $R\bar{3}$ [423].

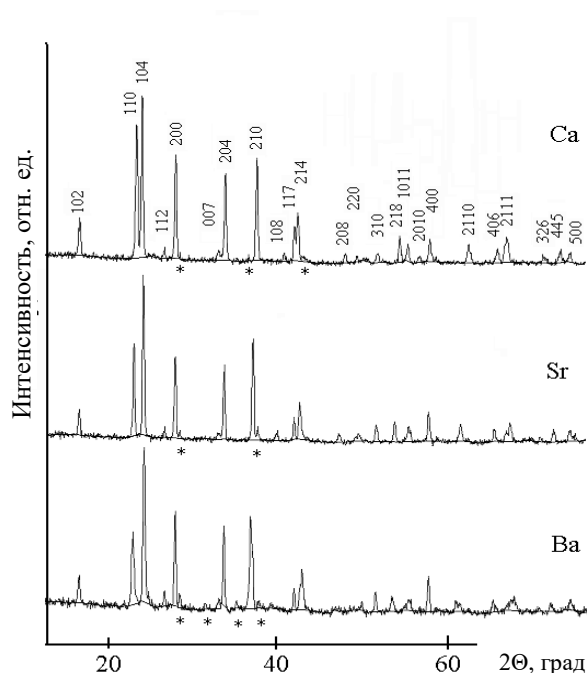


Рисунок 4.1.3.1 – Рентгенограммы фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$, где T^{II} – Ca, Sr, Ba
*– Ta_2O_5 примесная фаза

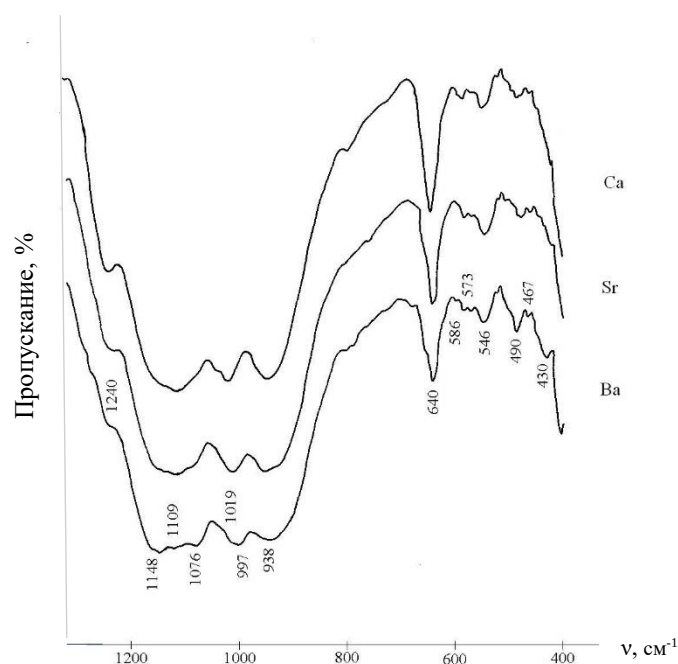


Рисунок 4.1.3.2 – ИК–спектры фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$, где T^{II} – Ca, Sr, Ba

Полосы в области $1240\text{--}920\text{ см}^{-1}$ принадлежат валентным колебаниям связи P–O в PO_4 тетраэдре. В спектре проявляется шесть полос ν_3 колебаний, предсказанных теорией групп для пространственной группы $R\bar{3}$: $1240, 1148, 1109, 1076, 1019, 997\text{ см}^{-1}$, две полосы или одна широкая ν_1 колебаний: $959, 918\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.1.3.2). Высокую частоту полосы 1240 см^{-1} можно объяснить взаимодействием между связями P–O и соседними связями Ta–O (Fe–O). Силовая постоянная связи P–O может содержать некоторый вклад от Ta–O (Fe–O) связи [425]. Шесть асимметричных деформационных колебаний находятся в области от 640 до 540 см^{-1} . Полосы $490, 467, 430\text{ см}^{-1}$ принадлежат симметричным деформационным колебаниям ν_2 . По числу полос во всех четырех областях ИК-спектра можно предположить, что пространственная группа исследованных соединений понижается до $R\bar{3}$ подобно аналогичным цирконофосфатам щелочноземельных элементов.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о подобии рассматриваемого ряда соединений $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ с известными в литературе фосфатами, содержащими элементы в степенях окисления +4 и +2 общей формулы $T^{II}_{0.5}T^{IV}_2(PO_4)_3$ (T^{IV} – Ti, Zr, Hf) [426–

428, 423, 429]. На рисунке 4.1.3.3 видно, что общая тенденция изменения параметров элементарной ячейки от радиуса щелочноземельного катиона аналогична для всех рядов NZP соединений. Она объясняется тем, что катионы щелочноземельных элементов заселяют позиции типа M(1) внутри колонки между двумя поверхностями соседних каркасообразующих октаэдров TO_6 (FeO_6 и TaO_6), расположенных вдоль оси c , поэтому введение более крупного катиона щелочноземельного катиона (B) приводит к увеличению параметра c . При этом происходит скоррелированный разворот октаэдров и фосфатных тетраэдров, связывающих параллельные колонки, что приводит к уменьшению расстояния между ними и, следовательно, к уменьшению параметра a . Указанные незначительные деформации структуры без кардинальной перестройки исходного мотива возможны из-за существования крупных пустот каркаса на уровне каждого TO_6 октаэдра и PO_4 тетраэдра и на осях $\bar{3}$.

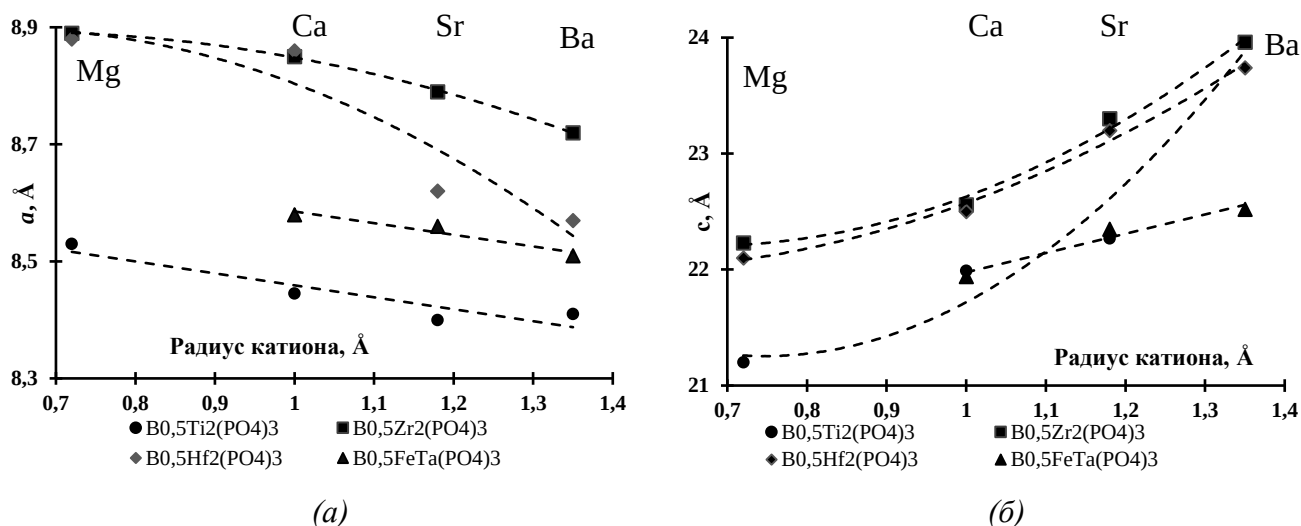


Рисунок 4.1.3.3 – Зависимости параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (T^{IV} – Ti [426-428], Zr [423], Hf [429]) и $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ от радиуса щелочноземельного катиона. (a) – параметр a , Å, (б) – параметр c , Å.

Деформацию структуры фосфатов $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ при нагревании в интервале температур от 293 до 900 К оценивали по осевым коэффициентам теплового линейного расширения, рассчитанным по данным высокотемпературной рентгенографии. При этом измеряли термические смещения $\Delta\theta$ следующих кристаллографических плоскостей – 104, 110, 113, 204, 116, 300, 306, 218, 226, 21.10, 410, 31.10, 416. Пример расчета параметров теплового расширения по методике, описанной в [374], с использованием графических зависимостей $z = f(x_i)$ представлен на рисунке А1. Приложения А ($z = \frac{-\text{ctg}(\Delta\theta_i) \times \Delta\theta_i}{\Delta T_i}$, x_i – характеристика, зависящая от индексов плоскостей и параметров ячейки, уравнение для расчета x_i приведено в [374]).

Из таблицы 4.1.3.1 видно, что, во-первых, с ростом температуры у всех соединений параметр c увеличивается ($\alpha_c > 0$), параметр a уменьшается ($\alpha_a < 0$), т.е. они расширяются анизотропно, что характерно для семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [3]. Во-вторых, согласованное изменение параметров ячейки приводит к небольшому по величине $\alpha_{\text{ср}}$ и невысокой анизотропии теплового расширения $|\alpha_a - \alpha_c|$, что позволяет, согласно классификации неорганических веществ по тепловому расширению, отнести полученные фосфаты к ультрамало расширяющимся веществам согласно классификации неорганических веществ по тепловому расширению ($\alpha_{\text{ср}} < 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Найденные значения параметров теплового расширения ромбоэдрических фосфатов позволили нам определить характеристики ромбоэдра (длины ребра l и угла между ребрами β) при нагревании (таблица 4.1.3.2) по уравнениям: $l = a/3\sqrt{3 + (c/a)^2}$, $\beta = 1,5/\sqrt{3 + (c/a)^2}$, приведенным ранее в разделе 4.1.2. Таким образом, термическая деформация во всем интервале температур характеризуется изменением обоих параметров элементарного ромбоэдра: увеличения длины ребра ромбоэдра l с одновременным уменьшением межреберного угла β

Таблица 4.1.3.2 – Характеристики элементарного ромбоэдра исследованных фосфатов в интервале температур 293–900 К

Соединение	$l, \text{\AA}$	$\Delta l/l \times 10^{-3}$	$\beta, \text{град.}$	$\Delta\beta, \text{град.}$
$\text{Ca}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$	8.850	2.4	58.19	–0.26
$\text{Sr}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$	8.973	1.5	56.91	–0.17
$\text{Ba}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$	9.080	0.5	56.08	–0.06

Одной из задач, поставленных в работе, было выявить тенденцию изменения характеристик теплового расширения в рядах исследуемых соединений при изменении состава. Мы наблюдаем, что при переходе от небольших катионов (Ca) к крупным (Ba) значения α_c уменьшаются, а α_a увеличиваются (рисунок 4.1.3.4), а также происходит последовательное уменьшение угла β и отношения $\Delta l/l$ элементарного ромбоэдра (рисунок 4.1.3.5).

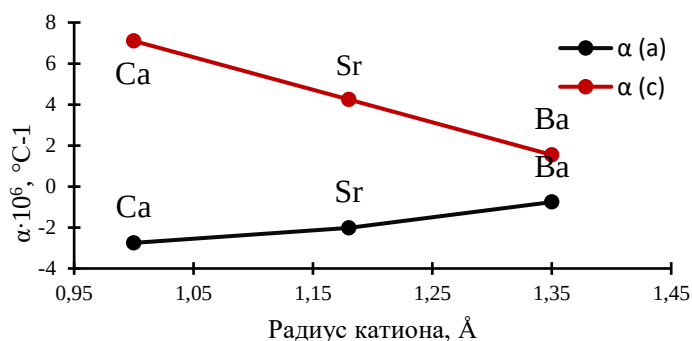


Рисунок 4.1.3.4 – Зависимость коэффициентов теплового расширения от радиусов щелочноземельных катионов в ряду фосфатов $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba).

Подобная зависимость для фосфатов вида $T^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, $T^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $T^{II}_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$, содержащих в качестве T^{II} катионы Ca, Sr, Ba [430, 431], отличается от полученных нами, что, вероятно, связано с особенностями структуры этих веществ. Уточнение структуры этих веществ по данным высокотемпературной нейтронографии показало, что их тепловое расширение сложным образом зависит от упорядочения/разупорядочения M1-позиций [428].

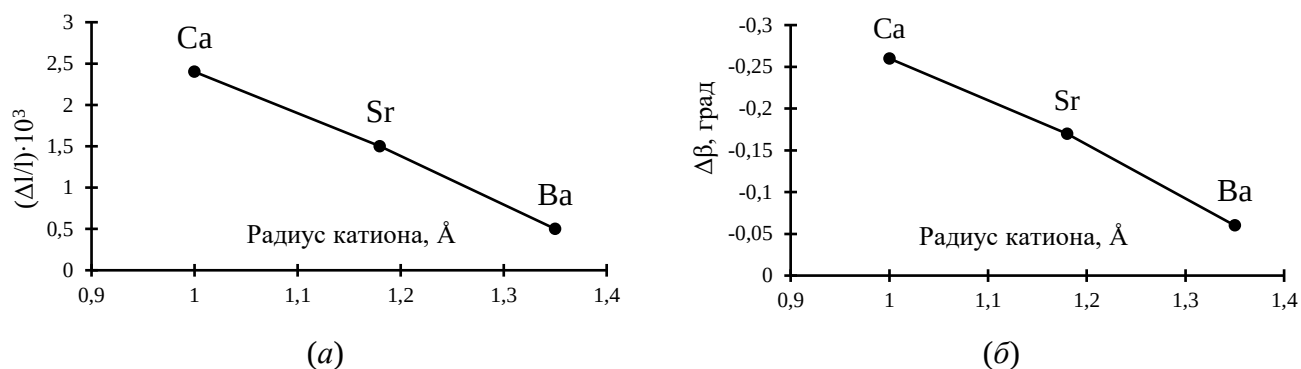


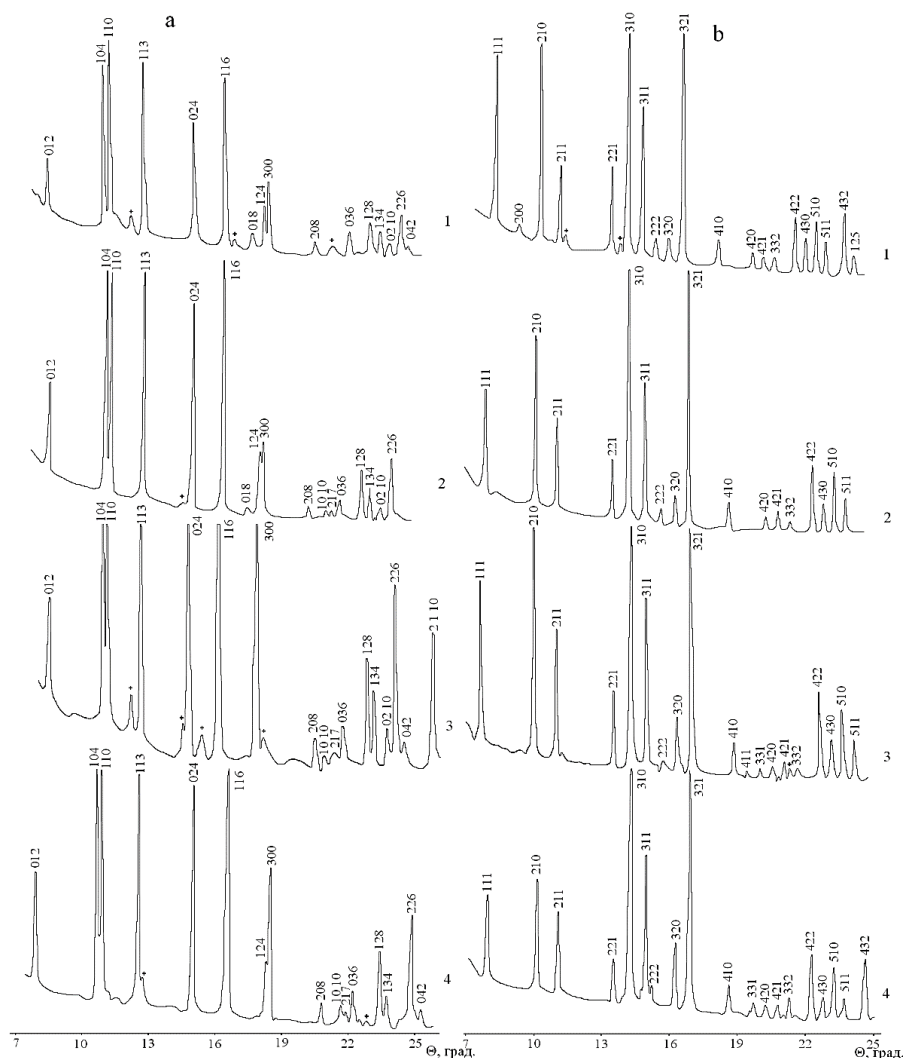
Рисунок 4.1.3.5 – Зависимость $\Delta l/l$ (a) и $\Delta\beta$ (б) от радиуса щелочноземельного катиона в ряду фосфатов $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba).

Установленный нами характер зависимости α_a , α_c , $\Delta\alpha = |\alpha_a - \alpha_c|$, $\Delta l/l$ и $\Delta\beta$ от природы щелочноземельного катиона (в частности, его радиуса) (рисунки 4.1.3.4 и 4.1.3.5) согласуется с подобным для NZP фосфатов вида $T^IHf_2(PO_4)_3$, содержащих в качестве T^I щелочные катионы Na, K, Rb, Cs [6], и также может быть обусловлен кристаллохимическим фактором: увеличение размера катиона в полости M(1) способствует уменьшению абсолютных значений осевых коэффициентов α_a и α_c . Здесь кристаллохимический фактор выполняет опережающую роль по отношению к температурному: с увеличением радиуса щелочноземельного катиона при переходе от Ca к Ba элементарная ячейка расширяется настолько, что при нагревании она деформируется незначительно, т.е. можно сказать, что температурный эффект аналогичен действию крупного катиона. Величина анизотропии уменьшается с увеличением размера катиона в полости M(1) и является минимальной для фосфата $Ba_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ ($\Delta\alpha = 2.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

4.1.4. Результаты изучения фосфатов $T^I_2T^{III}_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – Na, K; T^{III} – Al, Cr, Fe; T^V – Nb, Ta)

В данной части работы представлены синтез и изучение структурных характеристик фосфатов тантала и ниобия с элементами в степенях окисления +3 и щелочными катионами, которые опубликованы в работе [335].

Синтезированные соединения представляли собой порошки белого цвета для алюминий-содержащих фаз, зеленого цвета для фаз, содержащих хром, и бежевого цвета для фаз, содержащих железо. Из данных РФА следует, что образование кристаллических продуктов происходило при 1073-1173 К. Дальнейшее повышение температуры до 1273 К приводило к усилению интенсивности рефлексов. В зависимости от вида щелочного элемента (Na или K), как и предполагали, наблюдали две группы рентгенограмм (рисунок 4.1.4.1.).



a) $Na_2Al_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (1), $Na_2Cr_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (2), $Na_2Fe_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (3), $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (4);
b) $K_2Al_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (1), $K_2Cr_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (2), $K_2Fe_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (3), $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ (4)

Рисунок 4.1.4.1 – Рентгенограммы соединений.

Рентгенограммы фосфатов, содержащих натрий (рисунок 4.1.4.1а), были подобны друг другу по местоположению и относительной интенсивности дифракционных максимумов. В качестве аналога для их индицирования был выбран фосфат $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$, кристаллизующийся в ромбоэдрической ячейке, пр. гр. $R\bar{3}c$ и относящийся к структурному типу $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [12]. В свою очередь рентгенограммы фосфатов, содержащих калий, также были аналогичны между собой (рисунок 4.1.4.1б), но отличались от рентгенограмм фосфатов с натрием. Индицирование проводили с использованием аналога лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, кристаллизующегося в кубической ячейке, пр. гр. $P2_13$ [432]. На дифрактограммах некоторых фосфатов наблюдали дополнительные рефлексы незначительной интенсивности. По результатам индицирования рассчитали параметры элементарных ячеек новых соединений (таблица 4.1.4.1).

Таблица 4.1.4.1 – Параметры элементарных ячеек фосфатов $\text{Na}_2\text{T}_{1.5}\text{T}'_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (ромбоэдрическая ячейка, пр. гр. $R\bar{3}c$) и $\text{K}_2\text{T}_{1.5}\text{T}'_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (кубическая ячейка, пр. гр. $P2_13$) ($\text{T} = \text{Al, Cr, Fe}$; $\text{T}' = \text{Nb, Ta}$)

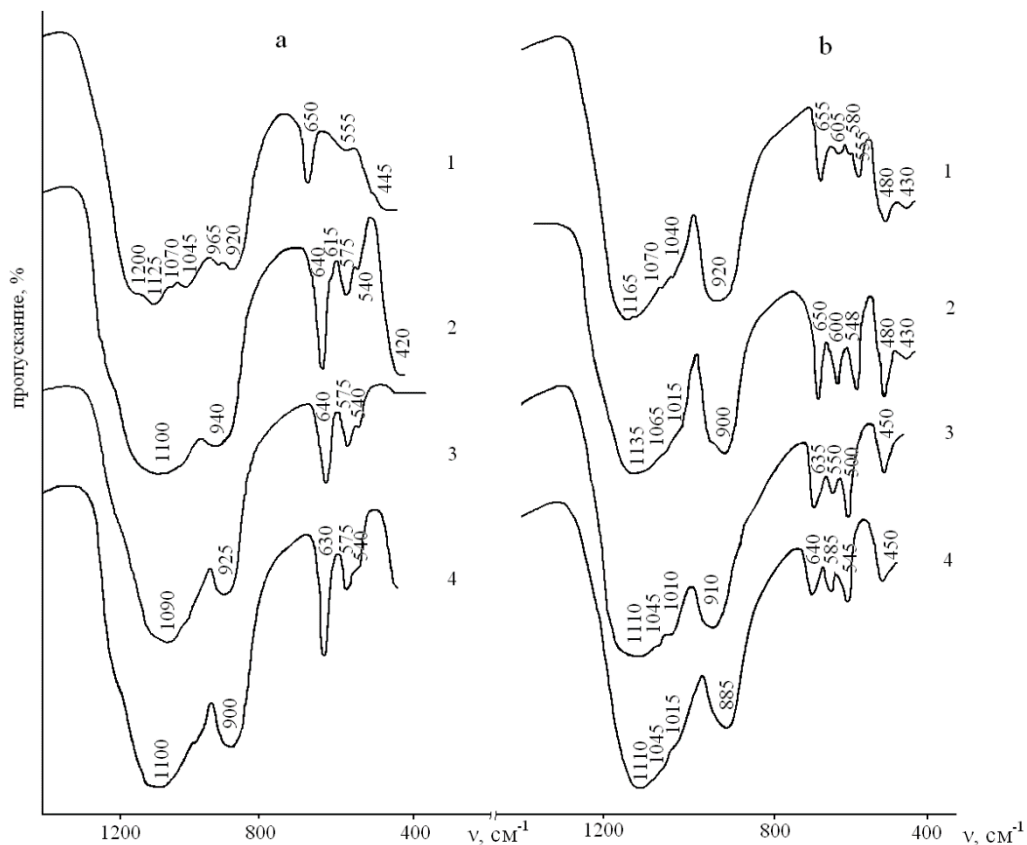
Соединение	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Соединение	$a, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.460(5)	21.77(1)	1349(3)	$\text{K}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	9.726(2)	920(1)
$\text{Na}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.587(5)	21.95(1)	1401(3)	$\text{K}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	9.831(5)	949(1)
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.655(5)	21.91(1)	1421(3)	$\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	9.909(2)	973(1)
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.654(5)	21.91(1)	1421(3)	$\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	9.909(2)	973(1)

Образцы приготовленных фосфатов, отнесенных по данным РФА к структурным модификациям ромбоэдрической и кубической сингоний, были охарактеризованы также методом инфракрасной спектроскопии.

На рисунке 4.1.4.2а представлены ИК–спектры ортофосфатов трехвалентных элементов (Fe, Cr, Al) и тантала, а также ниобия, с натрием, на рисунке 4.1.4.2б – тех же элементов с калием общего вида $\text{T}^{\text{I}}_2[\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}'^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3]$. Спектральные картины близки вследствие родственности структурных типов, к которым относятся эти соединения. В области $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания тетраэдрического иона PO_4 , в области $650\text{--}450\text{ см}^{-1}$ – его деформационные колебания. В структуре $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP, пр.гр. $R\bar{3}c$) позиционная симметрия PO_4 тетраэдра понижена до C_2 , в структуре лангбейнита (пр. гр. $P2_13$) – до C_1 .

Фактор-групповой анализ колебаний PO_4 тетраэдров с позиционной симметрией C_2 в пр.гр. $R\bar{3}c$ (фактор-группа D_{3d}) допускает появление в спектре до пяти полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний, одну полосу валентных симметричных ν_1 колебаний и две полосы деформационных симметричных колебаний ν_2 [433]. На рисунке 4.1.4.2 а. спектры (2)–(4) близко расположенные полосы асимметричных валентных ν_3 колебаний перекрываются, и в спектре наблюдается одна широкая полоса с максимумом $\sim 1100\text{ см}^{-1}$. На спектре фосфата $\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (рисунок 4.1.4.2а.1) эта широкая полоса расщеплена

на пять максимумов, разрешенных правилами отбора. Полоса $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным симметричным ν_1 колебаниям. В области деформационных колебаний ν_4 ($640\text{--}540 \text{ см}^{-1}$) проявляются три-четыре полосы из разрешенных правилами отбора пяти. Деформационные ν_2 колебания представлены полосой в районе 400 см^{-1} . Вторая, более низкочастотная полоса ν_2 колебаний не может быть обнаружена используемым прибором.



a) $\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Na}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (4);
b) $\text{K}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{K}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (4)

Рисунок 4.1.4.2 – ИК спектры соединений.

В соответствии с фактор-групповым анализом колебаний тетраэдрического иона с позиционной симметрией C_1 в пр.гр. $P2_13$ (фактор-группа T) в спектре должно наблюдаться по три полосы ν_3 и ν_4 колебаний, одна полоса ν_1 и две полосы ν_2 колебаний [64]. На рисунке 4.1.4.2b. на спектрах (1) – (2) на низкочастотном склоне широкой полосы $\sim 1110 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются еще две полосы или плечо, соответствующие ν_3 колебаниям PO_4 иона. В этом заключается одно из отличий от спектров фаз структурного типа NZP. На спектрах фосфатов, содержащих алюминий и хром вида $\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, полосы асимметричных валентных ν_3 колебаний смещены к более высоким частотам (до 1165 см^{-1}) вследствие меньших размеров этих катионов (рисунк 4.1.4.2b. спектры (1)–(2)). Полоса $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ так же, как и в предыдущей серии, соответствует валентным симметричным ν_1 колебаниям связи P–O. В области асимметричных деформационных ν_4 колебаний наблюдается характерный для ИК спектров соединений с

лангбейнитовой структурой триплет примерно равной интенсивности полос. В спектре фосфата $K_2Al_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ центральная полоса триплета разделена на две мало интенсивные полосы, одна из которых, возможно, отвечает колебаниям Al–O. Спектральная картина калиевых фаз в этой области существенно отличается от спектров соединений со структурой NZP. Полоса 450 см^{-1} на рисунке 4.1.4.2б., на спектрах (3) – (4) отвечает ν_2 колебаниям. На спектрах соединений с алюминием и хромом состава $K_2Al_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ и $K_2Cr_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ полосы деформационных колебаний, также как и валентных, смещены к большим частотам. Вследствие этого на их спектрах наблюдаются обе полосы деформационных ν_2 колебаний: 480 и 430 см^{-1} .

Таким образом, ИК-спектральные данные находятся в соответствии с рентгенографическими и свидетельствуют о кристаллизации натриевых и калиевых соединений трехвалентных элементов (Fe, Cr, Al) и тантала, а также ниобия, вида $T_2^{II}[T_{1.5}^{III}T_{0.5}^{IV}(PO_4)_3]$ в разных структурных типах: NZP и лангбейнита.

Полученные спектральные и рентгенографические данные позволили проанализировать влияние природы (радиуса, электронного строения, поляризующей способности) элементов в степенях окисления +3 и +5 на кристаллографические характеристики изучаемых соединений.

Как и ожидали, в соответствии с кристаллохимическим прогнозом, при переходе от калиевых соединений к соединениям с натрием наблюдается морфотропный переход: NZP $\rightarrow$ лангбейнит. Параметры элементарных ячеек ромбоэдрических фаз a и c и кубических a незначительно возрастают с увеличением радиуса элемента в степени окисления +3 [40] и практически не меняются при замене ниобия на тантал (вследствие равенства их ионных радиусов, таблицы 4.1.4.1).

Об изменении структуры фосфатов при нагревании судили по коэффициентам теплового линейного расширения (КТР), рассчитанным по данным высокотемпературной рентгенографии в изучаемом интервале температур. Для фосфатов, имеющих структуру NZP (пр.гр. $R\bar{3}c$), измеряли термические смещения $\Delta\theta$ следующих кристаллографических плоскостей – 104, 110, 113, 204, 116, 300, 306, 218, 226, 21.10, 410, 31.10, 416, для фосфатов с кубической решеткой – 111, 210, 211, 221, 310, 311, 321, 422, 510, 520, 611. Пример вычисления параметров теплового расширения для $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ по методике, описанной в работе [374], с использованием графических зависимостей $z = f(x_i)$ ($z = -\frac{\Delta\theta_i \cdot \text{ctg}(\Delta\theta_i)}{\Delta T_i}$, x_i — характеристика, зависящая от индексов плоскостей и параметров ячейки, уравнение для расчета x_i приведено в [374]) представлен на рисунке А2. Приложения А. Значения КТР α_a , α_c и $\alpha_{\text{ср.}} = (2\alpha_a/3 + \alpha_c/3)$ фосфатов с гексагональной ячейкой и α_a фосфатов с кубической ячейкой приведены в таблице 4.1.4.2. Из данных очевидно, что натрий и калий содержащие фосфаты проявляют различное поведение при нагревании.

Таблица 4.1.4.2 – Параметры теплового расширения фосфатов $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (ромбоэдрическая ячейка, пр. гр. $R\bar{3}c$) и $\text{K}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (кубическая ячейка, пр. гр. $P2_13$) (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta) в интервале температур 293-900 К^(а), 293-963 К^(б), 293-1000 К^(с).

Соединение	$\alpha_a \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\text{ср.}} \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$ \alpha_a - \alpha_c \times 10^6, \text{K}^{-1}$	Соединение	$\alpha_a \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	1.0 ^а	17.0 ^а	6.3	16.0	$\text{K}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	7.4 ^с
$\text{Na}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	-0.2 ^а	20.4 ^а	6.7	20.6	$\text{K}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	6.8 ^а
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	-0.4 ^а	23.9 ^а	7.7	24.3	$\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	6.9 ^б
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	1.0 ^а	25.7 ^а	9.2	24.7	$\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.0 ^с

Фосфаты с натрием расширяются анизотропно, что характерно для фосфатов семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [41]: параметр c увеличивается ($\alpha_c > 0$), параметр a уменьшается ($\alpha_a < 0$), либо увеличивается, но незначительно ($|\alpha_a| \approx 0$). С ростом радиуса каркасных катионов значения α_c увеличиваются, а α_a незначительно уменьшаются (рисунок 4.1.4.3).

Найденные значения параметров теплового расширения ромбоэдрических фосфатов позволили определить изменение характеристик ромбоэдра (длины ребра l и угла между ребрами β) при нагревании (таблица 4.1.4.3) подобно тому как это было сделано для фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 1$ в разделе 4.1.2 и для $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba) в разделе 4.1.3. Изменения $\Delta l/l$ и $\Delta \beta$ при нагревании в изученном интервале температур (рисунок 4.1.4.4) свидетельствуют о том, что деформация решеток всех изученных здесь фосфатов происходит путем увеличения длины ребра ромбоэдра l с одновременным уменьшением междоугольного угла β .

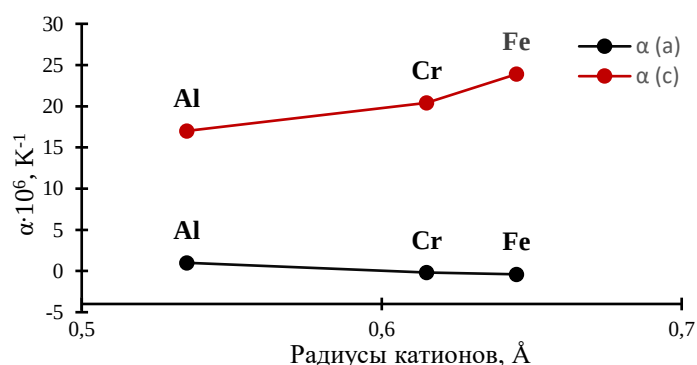


Рисунок 4.1.4.3 – Зависимость α_a и α_c от радиуса $\text{T}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe}$ в составе $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 4.1.4.3 – Характеристики ромбоэдра для фосфатов вида $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур 293-900 К (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta)

Соединение	l , Å	$\Delta l/l \times 10^{-3}$	β , град.	$\Delta\beta$, град.
$\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.813	7.5	57.41	-0.43
$\text{Na}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.912	8.4	57.59	-0.54
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.934	9.6	57.93	-0.62
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.944	11.0	57.90	-0.65

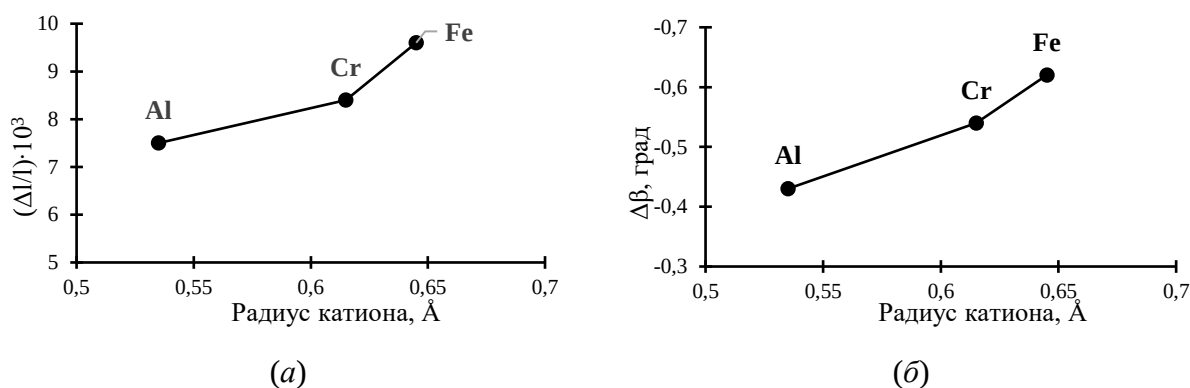


Рисунок 4.1.4.4 – Зависимость относительного изменения длины ребра ромбоэдра $\Delta l/l$ (a) и изменения угла ромбоэдра $\Delta\beta$ (б) при нагревании от радиуса каркасообразующего катиона T^{III} – Al, Cr, Fe в составе $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Установленный характер зависимости α_a , α_c , $\Delta l/l$ и $\Delta\beta$ от природы трехвалентного катиона (в частности, его радиуса) согласуется с описанным в [15] для фосфатов NZP типа с каркасными катионами титана, циркония, гафния вида $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и так же, как объяснено в [15], может быть обусловлен и влиянием поляризующей способности соответствующих катионов, которая уменьшается при переходе от титана к гафнию и цирконию и от алюминия к хрому и железу. В данном случае локализация электронной плотности на связи P–O(T) увеличивается при переходе от Fe к Al (с уменьшением ионного радиуса) и соответственно сила связи в этом ряду тоже возрастает. Вследствие этого поворот октаэдров TO_6 и тетраэдров PO_4 под действием температуры (в соответствии с моделью теплового расширения, описанной в [41],) становится более затрудненным.

По-видимому, это является одной из причин самой низкой тепловой деформации соединения алюминия, $\text{Na}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, среди изученных в настоящей работе (таблица 4.1.4.2).

Такой характер изменения силы связи P–O в ряду исследуемых фосфатов находится в соответствии с видом их ИК-спектров. Действительно, с увеличением силы связи P–O(T^{III}) в ряду T^{III} = Fe, Cr, Al, обусловленным возрастанием поляризующей способности катионов T^{III} , происходит сдвиг полосы поглощения асимметричных колебаний фосфатной группы ν_3 в высокочастотную область: 1090 см^{-1} (Fe), 1100 см^{-1} (Cr), 1200 см^{-1} (Al).

Интересно также отметить, что параметры ячеек a и c изостехиометрических фосфатов тантала $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и ниобия $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ одинаковы (вследствие равенства ионных радиусов Nb и Ta) (таблица 4.1.4.1), а значения КТР для ниобиевых фосфатов всегда несколько выше (таблица 4.1.4.2). Это может быть обусловлено меньшей электронной плотностью связи $\text{P}-\text{O}(\text{Nb})$ по сравнению с $\text{P}-\text{O}(\text{Ta})$ из-за соответствующего различия поляризующей способности ниобия и тантала. (На ИК-спектрах это не отразилось, по-видимому, по причине небольшой величины этого различия).

В отличие от ромбоэдрических фосфатов семейства NZP (соединения с натрием) фосфаты с калием $\text{K}_2\text{Al}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (кубическая ячейка, структурный тип лангбейнита, пр. гр. $\text{P}2_13$) по результатам проведенного исследования расширяются при нагревании изотропно. Аналогичный характер теплового расширения отмечался ранее и для других фосфатов такой модификации ($\text{K}_2\text{Mg}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Mg}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ [99]).

Новые экспериментальные данные настоящей работы и полученные нами ранее в работе [330] позволили нам выявить общую тенденцию изменения характеристик термического расширения в рядах фосфатов ниобия с каркасами $[\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3]^{n-}$ при изменении заряда каркаса n от нуля до двух ($0 \leq n \leq 2$) и соответствующих изменений x от нуля до двух ($0 \leq x \leq 2$) (рисунок 4.1.4.5).

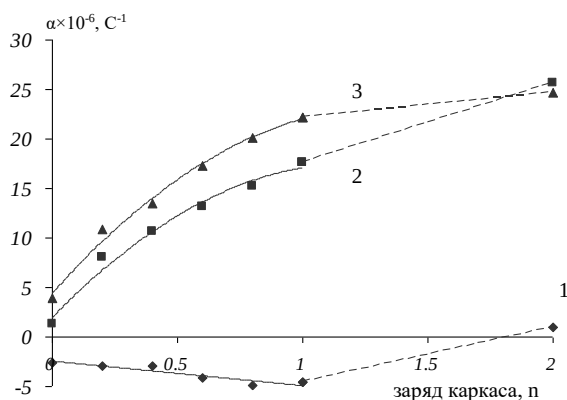


Рисунок 4.1.4.5. — Зависимость α_a (1), α_c (2) и анизотропии $|\alpha_a - \alpha_c|$ (3) от заряда x каркаса $[\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3]^{n-}$ в ряду фосфатов $\text{Na}_x[\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3]$ ($0 \leq n \leq 2$, $0 \leq x \leq 2$).

Из графической зависимости α_a , α_c и $|\alpha_a - \alpha_c|$ от n (рисунок 4.1.3.5) для соединений ряда $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ следует, что:

1. при $n = 0$, $x = 0$ значения α_a и α_c близки к нулю, анизотропия расширения $|\alpha_a - \alpha_c|$ также близка к нулю (все позиции М вакантны);
2. с увеличением n и x на участке $0 \leq n \leq 1$ и $0 \leq x \leq 1$ имеет место характерный для соединений NZP структуры рост анизотропии при увеличении расширения–сжатия вдоль осей c и a соот-

ветственно (происходит заполнение позиций M1 от полностью вакантных при $n = 0$ до полностью занятых при $n = 1$).

3. с увеличением n и x на участке $1 \leq n \leq 2$ и $1 \leq x \leq 2$ тенденция роста параметра α_c сохраняется (хотя снижается $d\alpha_c/dn$), а на кривой $\alpha_a = f(n)$ отмечается перегиб при $n \approx 1$, сжатие уменьшается до практически нулевой величины (происходит заполнение и позиций M2 тоже).

Представленные на рис. 4.1.4.5 зависимости α_a , α_c и $|\alpha_a - \alpha_c|$ от заряда каркаса n и, как очевидно, от степени заполнения M позиций, для фосфатов с элементами в степенях окисления +5 и +3 (на примере ряда фосфатов $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)) находятся в хорошем соответствии с аналогичными зависимостями для фосфатов с элементами в степенях окисления +4 и +3 (на примере единственного известного из литературы ряда фосфатов $\text{Na}_x\text{Y}_{x-1}\text{Zr}_{3-x}(\text{PO}_4)_3$ ($1.5 \leq x \leq 2$) [3]). Для подтверждения выявленной на примере этих двух рядов эмпирической закономерности необходимы дополнительные исследования.

4.1.5. Результаты изучения фосфатов $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

В данной части работы представлены синтез, определение структурных и термодинамических свойств фосфатов ниобия и железа со щелочными элементами, которые опубликованы в работе [336].

Характеристика образцов

Полученные образцы $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) представляют собой поликристаллические порошки светло-бежевого цвета. Для идентификации образцов, определения полноты протекания реакции между исходными веществами и отсутствия посторонних фаз их изучали РФА, СЭМ и микрозондовым анализом. Порошковые рентгенограммы фосфатов (рисунок 4.1.5.1) показывают, что в интервале $0 \leq x \leq 0.4$ кристаллизуются фазы, изоструктурные минералу лангбейниту (пр. гр. $P2_13$), в интервале $0.9 \leq x \leq 1$ кристаллизуются фазы, изоструктурные NZP (пр. гр. $R\bar{3}c$), в интервале $0.5 \leq x \leq 0.9$ кристаллизуются смеси фаз, изоструктурные как лангбейниту, так и NZP.

Результаты СЭМ монофазных продуктов показывают, что зерна синтезированных образцов представляют собой агрегаты кристаллитов микронного размера. В пределах погрешности 1σ отклонений от номинального состава не обнаружено (таблица 4.1.5.1). Некоторая неоднородность состава наблюдалась для образцов с $x = 0$ и $x = 0.4$, у которых был обнаружен пирофосфат KFeP_2O_7 как примесная фаза методом РФА. Эта фаза принадлежит к двойным пирофосфатам калия и элементов в степени окисления +3, которые, согласно литературным данным, детектируются в количествах, соизмеримых с основной фазой, в синтезах лангбейнитов калия–

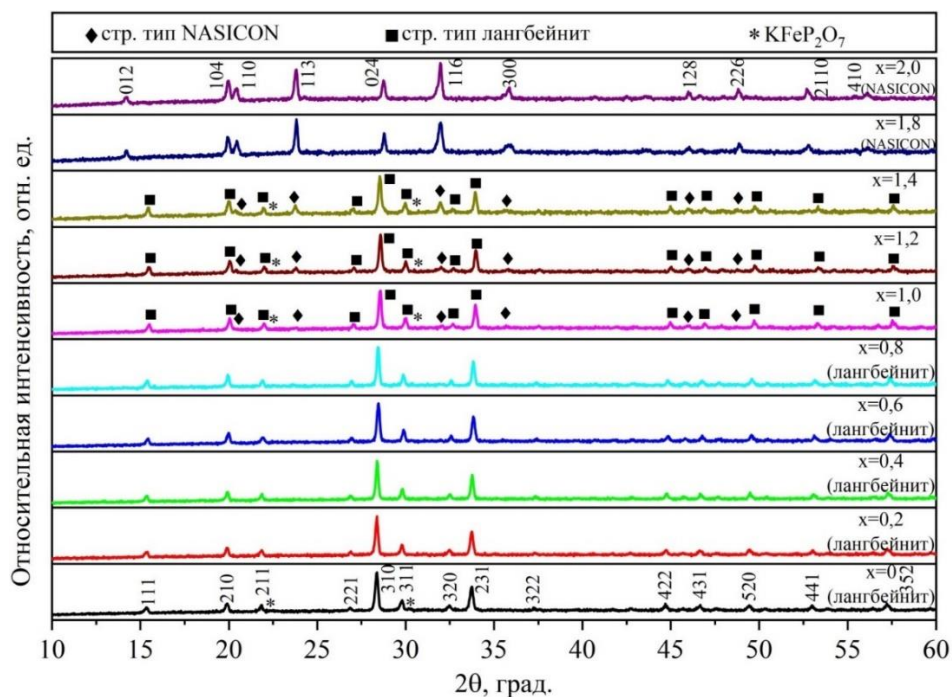


Рисунок 4.1.5.1 – Порошковые рентгенограммы $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$).

титана и других [434]. Уменьшение времени изотермической выдержки при 1173 К в данной работе позволило минимизировать содержание пирофосфата. Поскольку количество $KFeP_2O_7$ в растворяемой в калориметрической ячейке таблетке образца с $x = 0$ не превышало $(1-2) \times 10^{-6}$ моль, то ее вклад в энтальпию сброса-растворения находится ниже пределов экспериментальной погрешности измерения, но для указанного образца количество параллельных сбросов-растворений было нами увеличено по сравнению с другими образцами до 11. Все термохимические расчеты были основаны на номинальных объемных составах образцов, представленных в таблице 4.1.5.1.

Таблица 4.1.5.1 – Результаты электронно-зондового микроанализа $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Номинальный состав	Экспериментальные данные, атомные %							Расчетная формула по данным анализа
	Na	K	Fe	Nb	P	O	Итого	
$K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	0.00	10.60	7.91	2.61	15.67	63.22	100.01	$K_{2.01}Fe_{1.50}Nb_{0.50}P_{2.97}O_{12}$
$K_{1.8}Na_{0.2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	1.20	9.49	7.95	2.32	15.61	63.36	99.93	$K_{1.80}Na_{0.23}Fe_{1.51}Nb_{0.44}P_{2.96}O_{12}$
$K_{1.6}Na_{0.4}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	2.27	8.57	8.09	2.39	15.70	62.98	100.00	$K_{1.63}Na_{0.43}Fe_{1.54}Nb_{0.46}P_{2.99}O_{12}$
$K_{1.4}Na_{0.6}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	3.13	7.66	7.69	2.36	15.92	63.25	100.01	$K_{1.45}Na_{0.59}Fe_{1.46}Nb_{0.45}P_{3.02}O_{12}$
$K_{1.2}Na_{0.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	3.88	6.76	8.05	2.42	15.19	63.71	100.01	$K_{1.27}Na_{0.73}Fe_{1.52}Nb_{0.46}P_{2.86}O_{12}$
$K_{0.2}Na_{1.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	9.68	1.92	8.02	2.29	15.35	62.73	99.99	$K_{0.37}Na_{1.85}Fe_{1.53}Nb_{0.44}P_{2.94}O_{12}$
$Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	10.28	0.12	7.86	2.44	15.92	63.38	100.00	$K_{0.02}Na_{1.95}Fe_{1.49}Nb_{0.46}P_{3.01}O_{12}$

В таблице 4.1.5.2. представлены параметры элементарных ячеек монофазных представителей ряда $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Зависимость удельного объема фаз (V/Z) от состава не обнаруживает непрерывной зависимости (рисунок 4.1.5.2), но наблюдаются два отрезка, примыкающих к крайним членам ряда и смещенных друг относительно друга, что говорит о наличии изодиморфизма катионов Na и K в исследуемой системе фосфатов. Наблюдаются два ряда смешанных кристаллов: $0 \leq x \leq 0.4$ со структурой лангбейнита и $0.9 \leq x \leq 1$ со структурой NZP. Ряд лангбейнита протяжённее (включает больше составов), так как меньший Na «охотнее» занимает достаточно просторную для него позицию K, чем наоборот.

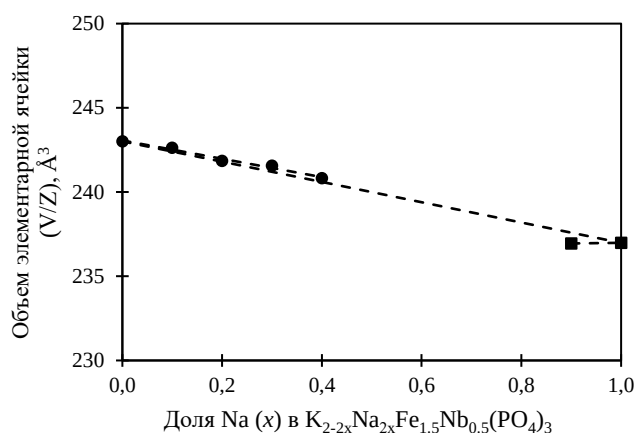


Рисунок 4.1.5.2 – Зависимость объема элементарной ячейки от доли Na (x) в ряду $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Экспериментальные, вычисленные, разностные и штрихрентгенограммы фосфатов $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ и $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ представлены на рисунках 4.1.5.3(a) и 4.1.5.3(б), соответственно.

Параметры уточнения структуры $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ и $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ представлены в таблице 4.1.5.2.

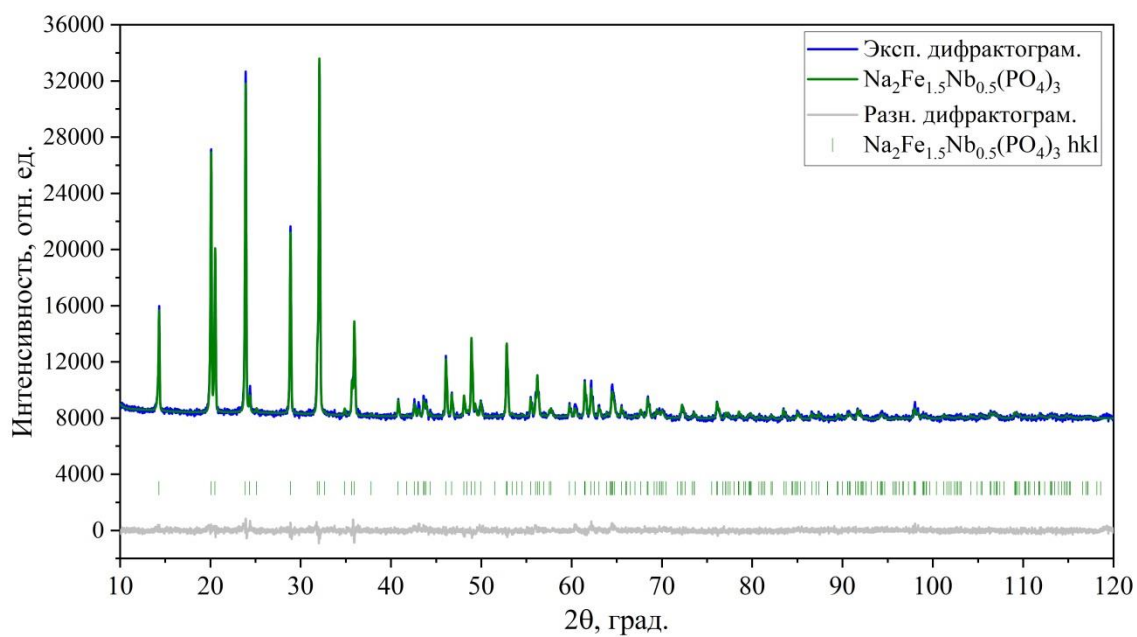
Координаты атомов для $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ и $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ представлены в таблице 4.1.5.3, а для остальных членов ряда они представлены в таблицах А2-А6 Приложения А.

Межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах представлены в таблице 4.1.5.4 для $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ и $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, а для остальных членов ряда представлены в Приложении А (таблицы А7–А11).

Таблица 4.1.5.2 – Параметры элементарных ячеек и параметры уточнения структуры фосфатов $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Состав	$K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$K_{1.8}Na_{0.2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$K_{1.6}Na_{0.4}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$K_{1.4}Na_{0.6}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$K_{1.2}Na_{0.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$K_{0.2}Na_{1.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$
Структур- ный тип	Лангбейнит	Лангбейнит	Лангбейнит	Лангбейнит	Лангбейнит	NZP	NZP
Симмет- рия	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая	тригональная	тригональная
Пр. группа	P213 (#198)	P213 (#198)	P213 (#198)	P213 (#198)	P213 (#198)	R-3c (#167)	R-3c (#167)
Z	4	4	4	4	4	6	6
M, г/моль	493.3265	490.1049	486.8833	483.6617	480.4401	464.3321	461.1105
a, Å	9.9059(2)	9.9006(2)	9.8902(1)	9.8863(3)	9.8760(3)	8.6490(3)	8.6559(1)
b, Å	-	-	-	-	-	-	-
c, Å	-	-	-	-	-	21.9453(9)	21.9138(4)
α , °	90	90		90	90	90	90
β , °	90	90	90	90	90	90	90
γ , °	90	90	90	90	90	120	120
V, Å ³	972.0348(6)	970.4755(6)	967.4202(3)	966.2763(9)	963.2594(9)	1421.686(2)	1421.9121(6)
ρ_c , г·см ⁻³	3.371	3.354	3.343	3.325	3.313	3.255	3.232
R _p , %	1.36	1.27	1.40	1.22	1.17	1.15	1.10
R _{wp} , %	1.67	1.56	1.70	1.52	1.44	1.43	1.38

(a)



(б)

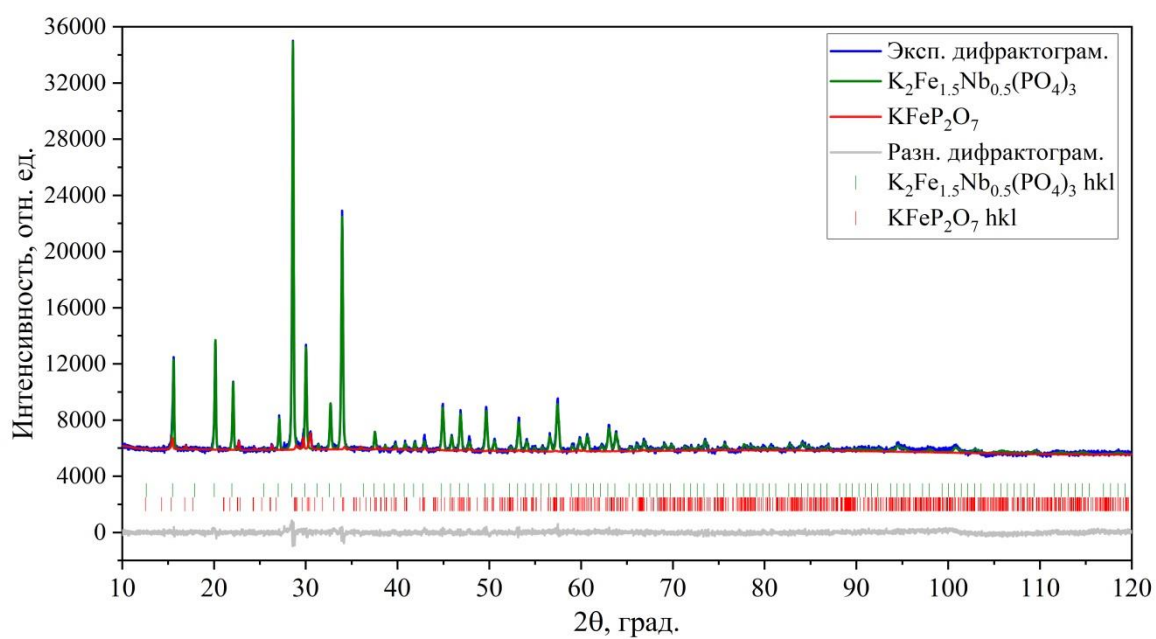
(a) $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$; (б) $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Рисунок 4.1.5.3 – Экспериментальные, вычисленные, разностные и штрихрентгенограммы фосфатов

Таблица 4.1.5.3 – Координаты атомов и суммы валентности связей (СВС) для $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Позиция	Атом	ПВ*	x	y	z	Заселенность	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$	СВС
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$								
Na1	Na^{1+}	6b	0	0	0	1.0	5.40(88)	0.959(4)
Na2	Na^{1+}	18e	0.6286(16)	0	0.25	0.336	1.67(52)	1.169(11)
Nb/Fe1	Nb^{5+}	12c	0	0	0.14602(6)	0.25	0.696(46)	4.996(25)
Nb/Fe1	Fe^{3+}	12c	0	0	0.14602(6)	0.75	0.696(46)	3.313(17)
P1	P^{5+}	18e	0.28574(38)	0	0.25	1.0	0.585(84)	5.043(34)
O1	O^{2-}	36f	0.17950(57)	0.97428(64)	0.19358(22)	1.0	1.54(15)	2.097(21)
O2	O^{2-}	36f	0.18925(50)	0.16323(53)	0.08886(16)	1.0	1.14(12)	2.025(12)
$\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$								
K1	K^{1+}	4a	0.82117(70)	0.82117(70)	0.82117(70)	1.0	1.79(22)	1.086(17)
K2	K^{1+}	4a	0.04085(49)	0.04085(49)	0.04085(49)	1.0	1.10(24)	0.829(13)
Nb/Fe1	Nb^{5+}	4a	0.33612(37)	0.33612(37)	0.33612(37)	0.249(22)	0.08(18)	5.140(98)
Nb/Fe1	Fe^{3+}	4a	0.33612(37)	0.33612(37)	0.33612(37)	0.751(22)	0.08(18)	3.408(65)
Nb/Fe2	Nb^{5+}	4a	0.60532(31)	0.60532(31)	0.60532(31)	0.251(22)	0.71(21)	4.807(87)
Nb/Fe2	Fe^{3+}	4a	0.60532(31)	0.60532(31)	0.60532(31)	0.749(22)	0.71(21)	3.188(58)
P	P^{5+}	12b	0.20669(56)	0.37413(87)	0.01732(96)	1.0	0.23(13)	5.07(13)
O1	O^{2-}	12b	0.2971(20)	0.2725(15)	0.9517(18)	1.0	1.31(35)	2.164(75)
O2	O^{2-}	12b	0.0674(14)	0.3386(17)	0.0202(14)	1.0	0.64(40)	2.397(72)
O3	O^{2-}	12b	0.2401(16)	0.5174(20)	0.9462(22)	1.0	2.87(71)	1.848(64)
O4	O^{2-}	12b	0.2421(14)	0.4023(16)	0.1740(17)	1.0	1.05(41)	1.787(57)

* Позиция Вайкоффа

На рисунке 4.1.5.4. представлены фрагменты структуры $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (стр. тип NZP) и $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (стр. тип лангбейнит). Особенности структуры $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (рисунок 4.1.5.4 (a)) были подробно рассмотрены в разделе 4.1.2.

В структуре $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (рисунок 4.1.5.4(б)) атомы Fe и Nb статистически занимают позиции каркаса, обозначенные в таблице 4.1.5.4 как (Fe/Nb)1 и (Fe/Nb)2. Они координируются шестью атомами кислорода с образованием октаэдров (Fe/Nb) O_6 . PO_4 -тетраэдры изолированы друг от друга, но посредством общих атомов кислорода они соединены с (Fe/Nb)-октаэдрами в соотношении 3:2 в расчете на одну формульную единицу, образуя «димеры» $\{\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\}_{3\infty}^{2-}$. Указанные «димеры» ориентированы по четырем направлениям вдоль непересекающихся тройных осей, которые параллельны объемным диагоналям куба, образуется кубическая ячейка пр.гр. $\text{P}2_13$. Причем для взаимного объединения каждый из димеров слегка скручивается вокруг своей оси. Эти димеры сочленяются и образуют трехмерную вязь, содержащую крупные межкаркасные эллипсоидального вида полости, полностью заселенные катионами K/Na. Вакантных позиций в структуре нет.

Таблица 4.1.5.4 – Межатомные расстояния, валентные углы и свойства полиэдров для $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Полиэдр	КЧ*	Тип связи	Межатомное расстояние / Å	Среднее межатомное расстояние / Å	Объем, Å ³	Индекс искажений	Квадратичное удлинение	Дисперсия угла связи, град ²	Угол Nb/Fe–О–Р, град
$\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$									
[Na/K1O ₆]	6	6xNa/K1–O2	2.481(4)	2.4813	15.9548	0.00000	1.1769	685.8083	-
[Na/K2O ₈]	8	2xNa/K2–O2 2xNa/K2–O2 2xNa/K2–O1 2xNa/K2–O1	2.343(6) 2.413(13) 2.638(6) 2.872(12)	2.5665	25.6779	0.07339	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	3xNb/Fe1–O1 3xNb/Fe1–O2	1.974(6) 1.983(4)	1.9786	10.2649	0.00246	1.0041	14.7771	152.0(5) 145.2(3)
[P1O ₄]	4	2xP1–O1 2xP1–O2	1.490(6) 1.579(4)	1.5342	1.8465	0.02903	1.0033	10.4494	-
$\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$									
[K1O ₉]	9	3xK1–O4 3xK1–O3 3xK1–O1	2.850(17) 2.92(3) 2.99(3)	2.9174	43.4915	0.01557	-	-	-
[K2O ₉]	9	3xK2–O2 3xK2–O3 3xK2–O1	2.969(18) 3.037(17) 3.042(19)	3.0158	52.1188	0.01045	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	3xNb/Fe1–O3 3xNb/Fe1–O4	1.97(3) 1.969(17)	1.9673	10.0300	0.00069	1.0081	29.0116	144.1(11) 146.0(11)
[Nb/Fe2O ₆]	6	3xNb/Fe2–O2 3xNb/Fe2–O1	1.987(15) 1.999(17)	1.9928	10.5290	0.00315	1.0015	5.2595	140.7(11) 165.9(12)
[P1O ₄]	4	1xP1–O2 1xP1–O1 1xP1–O4 1xP1–O3	1.424(16) 1.50(2) 1.62(2) 1.62(2)	1.5386	1.8462	0.05099	1.0112	34.1171	-

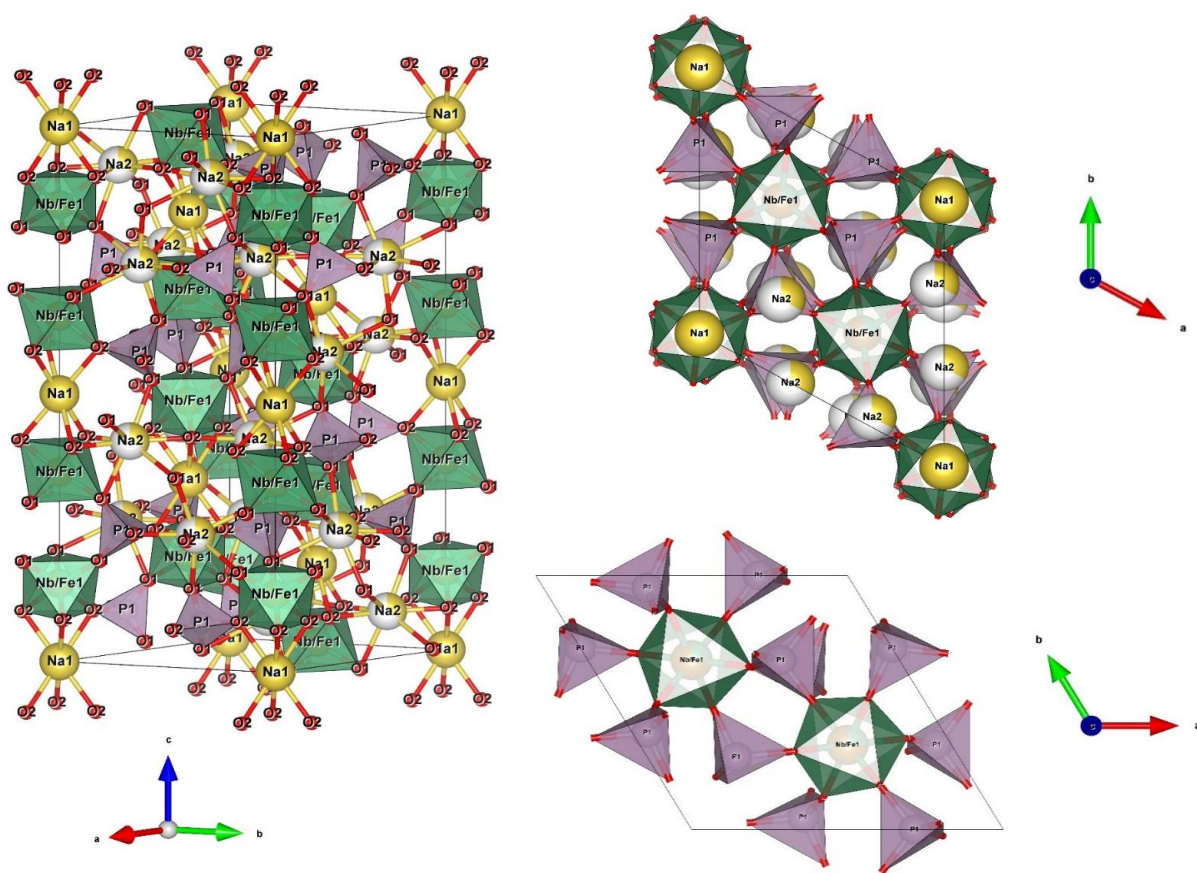
Обозначения: КЧ – координационное число

Проанализируем сходство и различие изучаемых структур лангбейнита и NZP. Характерным фрагментом каркасов обеих модификаций (ромбоэдрической и кубической) является «димер» из двух TO_6 -октаэдров, связанных тремя мостиковыми PO_4 -тетраэдрами. В ромбоэдрической модификации (структурный тип NZP) все димеры ориентированы параллельно единственной оси $\bar{3}$, они размещаются в вершинах и центре элементарного ромбоэдра, образуется ромбоэдрическая ячейка пр.гр. $R\bar{3}c$. В кубической модификации (структурный тип лангбейнита) димеры ориентированы по четырем направлениям вдоль непересекающихся тройных осей, которые параллельны объемным диагоналям куба, образуется кубическая ячейка пр.гр. $P2_13$.

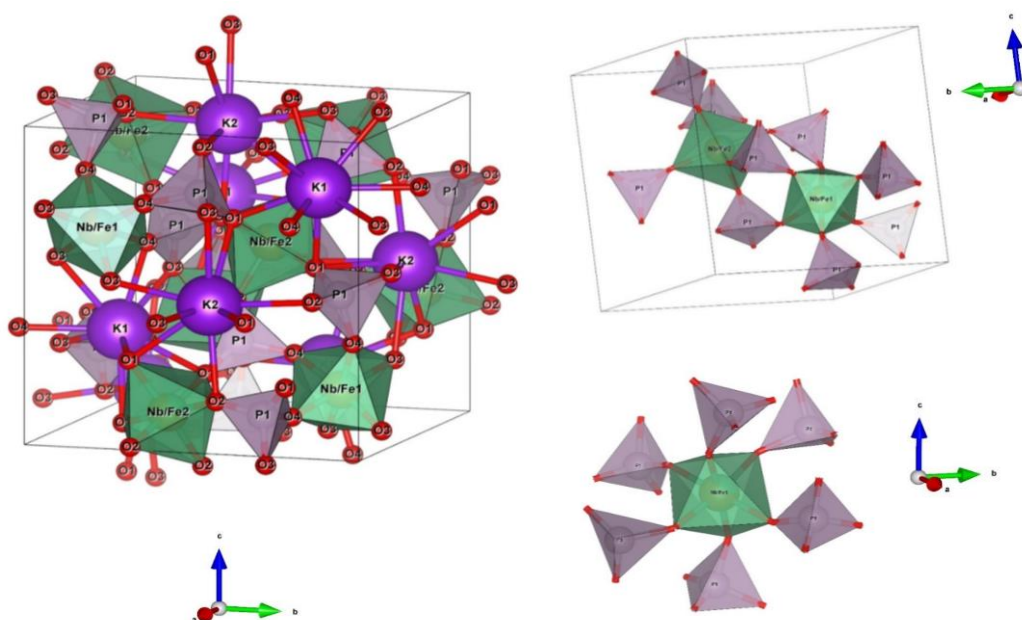
Наиболее существенным следствием различного пространственного расположения полиэдров является количество и форма возникающих в каркасе пустот. В модификации NZP это четыре места, и кристаллохимическая формула имеет вид $(M1)^{[6]}(M2)_3^{[8]}[L_2^{[6]}(PO_4)_3]_{3\infty}$. В модификации лангбейнит это два места, и кристаллохимическая формула представлена $(M1)^{[9]}(M2)^{[9]}[L_2^{[6]}(PO_4)_3]_{3\infty}$, иногда $(M1)^{[12]}(M2)^{[9]}[L_2^{[6]}(PO_4)_3]_{3\infty}$ ($^{[6]}$, $^{[8]}$, $^{[9]}$, $^{[12]}$, – координационные числа катионных полиэдров в соответствующих позициях).

Структурные деформации, происходящие при замещении калия на натрий в ряду полученных твердых растворов, можно проанализировать на основании результатов уточнения структур полученных образцов методом Ритвельда. Из таблицы 4.1.5.4 и таблиц 7П-11П Приложения видно, что межатомные расстояния практически не меняются, а индексы искажения полиэдров показывают, что наибольшие искажения происходят в полиэдрах $(Na,K)O_n$.

В таблице 4.1.5.5 представлены координационные числа всех кристаллографически разных атомов обеих структур, основные характеристики соответствующих им атомных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), а также ранг граней (РГ) ПВД, который указывает минимальное число химических связей между соответствующими атомами A_i и A_j . Из таблицы 4.1.4.5 видно, что объемы ПВД атомов Na и K не зависят от состава твердого раствора и являются средним арифметическим объемов ПВД данных атомов в индивидуальных соединениях. Аналогичное постоянство наблюдается и для параметра G3, который характеризует степень искажения ПВД, для атомов фосфора в твердых растворах. Таким образом, при образовании твердых растворов основные элементы структуры находят оптимальное сочетание размеров и степени искажения, чтобы слабо реагировать на возможное изменение состава даже при значительном изменении размеров замещающих атомов.



(a)



(b)

Рисунок 4.1.5.4 – Структура фосфатов (a) $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$; (b) $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 4.1.5.5 – Параметры полиэдров Вороного–Дирихле для фаз $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Состав	Кристаллографическая позиция				
	Na1	Na2	P1	Nb1	Nb2
Объем полиэдров Вороного–Дирихле, Å ³					
Na ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	16.235	14.435	6.016	7.797	
Na _{1.8} K _{0.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	17.869	19.989	16.5	17.555	
Na _{0.8} K _{1.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	19.888	21.157	5.955	7.528	8.153
Na _{0.6} K _{1.4} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	19.902	21.285	5.954	7.705	8.045
Na _{0.4} K _{1.6} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	20.379	20.631	6.016	7.615	8.17
Na _{0.2} K _{1.8} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	20.09	21.266	5.982	7.636	8.191
K ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	23.469	25.43	11.26	17.533	7.927
Площадь поверхности полиэдров Вороного–Дирихле, Å ²					
Na ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	35.245	32.602	22.533	23.569	
Na _{1.8} K _{0.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	38.925	40.55	38.531	38.109	
Na _{0.8} K _{1.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	38.76	41.351	22.795	23.099	24.318
Na _{0.6} K _{1.4} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	38.817	41.571	22.822	23.447	24.104
Na _{0.4} K _{1.6} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	39.342	40.914	22.866	23.264	24.407
Na _{0.2} K _{1.8} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	39.033	41.592	22.888	23.305	24.394
K ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	44.866	46.464	31.7	39.483	23.867
Координационные числа					
Na ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	12	14	4	9	
Na _{1.8} K _{0.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	12	12	6	10	
Na _{0.8} K _{1.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	16	16	5	6	6
Na _{0.6} K _{1.4} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	16	16	5	6	6
Na _{0.4} K _{1.6} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	16	16	5	6	6
Na _{0.2} K _{1.8} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	16	16	5	6	6
K ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	10	16	4	6	6
Параметр G3					
Na ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.0844	0.0829	0.0985	0.0837	
Na _{1.8} K _{0.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.086	0.0874	0.10009	0.0942	
Na _{0.8} K _{1.2} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.0796	0.0805	0.10118	0.0837	0.0837
Na _{0.6} K _{1.4} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.09797	0.0805	0.10144	0.0836	0.083622
Na _{0.4} K _{1.6} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.0795	0.0809	0.1006	0.0837	0.084
Na _{0.2} K _{1.8} Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.0796	0.0804	0.1012	0.0836	0.0836
K ₂ Fe _{1.5} Nb _{0.5} (PO ₄) ₃	0.08134	0.0815	0.11443	0.0948	0.083

Представляет интерес сравнение полученных данных с известными в литературе Na-K-лангбейнитами с разными катионами в каркасах. В частности установлено, что для ряда твердых растворов сульфатов $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$ структура лангбейнита сохраняется в интервале составов ($0 \leq x \leq 1.8$) [435]. Особое внимание уделяется поиску зависимости пределов существо-

вания структуры лангбейнита от природы каркасообразующих катионов. Так для сульфатов-лангбейнитов были получены $K_{2-x}Na_xM_2(SO_4)_3$, $M - Mg, Mn, Fe, Co, Ni$ [436, 437]. При этом было показано, что доля натрия, входящего в структуру лангбейнита, зависит не от радиуса каркасообразующих катионов, а от их электроотрицательности (ЭО) и уменьшается от 89 % Na в полостях каркаса в соединении $K_{0.23}Na_{1.78}Mg_2(SO_4)_3$ до 0 % Na в Ni-содержащем соединении. Авторы [436, 437, 435] отмечают, что чем больше электроотрицательность металла в позиции каркаса, тем меньше содержание натрия в соединении и объясняют это тем, что увеличение ЭО в ряду $Mg \rightarrow Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$ приводит к увеличению ковалентности связи «металл–кислород» и может уменьшить поляризацию каркаса и, следовательно, уменьшить способность каркаса вмещать меньший ион натрия (с большей ЭО).

Для фосфатов-лангбейнитов получены титан-содержащие соединения общей формулы $K_{2-x}Na_xT_y^{III}T_z^{IV}(PO_4)_3$, где $T_y^{III}T_z^{IV} - Ti^{IV}Fe^{III}, Ti_{1.26}^{IV}Fe_{0.74}^{II,III}, Ti_{1.643}^{IV}Ti_{0.357}^{III}, Ti^{IV}Ti^{III}$ [434, 435, 438]. Также изоструктурные лангбейниту твердые растворы $K_{2-x}Na_xZr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ были получены в работе [439] для области составов $0 \leq x \leq 1$, что в пересчете на долю натрия составляет 50 %. В данной работе получены результаты, аналогичные другим сериям фосфатных твердых растворов [434, 435, 438, 439]. Провести сравнение результатов по фосфатным и сульфатным системам относительно пределов вхождения Na и K в рассматриваемые структуры достаточно сложно, т.к. получение проводилось разными методами. Все сульфаты структурного типа лангбейнит были получены осаждением из растворов соответствующих сульфатов, взятых в стехиометрических количествах, с последующим отжигом при 923 К. Фосфатные образцы были синтезированы в виде монокристаллов из расплавов $NaPO_3$, причем авторы ставили целью работы получить монокристаллы при заданном составе многокомпонентного расплава, поэтому по их результатам нельзя установить пределы замещения K на Na в указанных каркасных фосфатах и их зависимость от природы каркасообразующих катионов (электроотрицательности и/или радиусов).

Рассмотрим роль основных критериев изоморфизма, таких как размерный фактор, полярность при образовании твердых растворов в системах фосфатов щелочных элементов. Различие радиусов Na^+ (1.13 Å для среднеарифметического КЧ 6–9) и K^+ (1.47 Å для КЧ 6–9) составляет 30 % и могло бы ограничивать их смесимость. Однако в данной ситуации полярность замещения становится благоприятной при замещении большего катиона калия на меньший натрий, поэтому лангбейнитовая часть ряда твердых растворов более длинная и имеет больше составов, чем часть ряда с NZP.

Для определения стандартных энтальпий образования фаз $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) был использован метод калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия при 1073 К. Измеренные средние значения энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$) приведены в таблице 4.1.5.6.

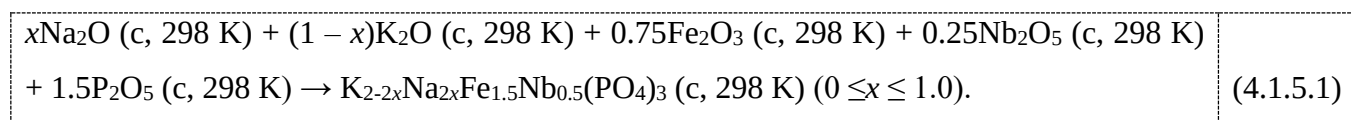
Таблица 4.1.5.6 – Экспериментальные энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$) при 1073 К, энтальпии образования (Δ_fH°) и энтальпии реакций образования из оксидов (Δ_rH°) при 298.15 К для $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$)

Доля Na (x)	Состав	$\Delta_{ds}H^\circ$, кДж/моль*	Δ_rH° , кДж/моль	Δ_fH° , кДж/моль
0	$K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$474.9 \pm 5.6 \{11\}$	-893.7 ± 6.7	-4609.0 ± 8.3
0.1	$Na_{0.2}K_{1.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$464.4 \pm 4.9 \{7\}$	-872.2 ± 7.4	-4591.8 ± 8.9
0.2	$Na_{0.4}K_{1.6}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$454.3 \pm 4.7 \{6\}$	-851.0 ± 7.3	-4575.6 ± 8.8
0.3	$Na_{0.6}K_{1.4}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$449.7 \pm 4.7 \{10\}$	-835.3 ± 7.3	-4565.3 ± 8.8
0.4	$Na_{0.8}K_{1.2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$442.1 \pm 4.8 \{10\}$	-816.7 ± 7.4	-4551.9 ± 8.8
0.9	$Na_{1.8}K_{0.2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$424.9 \pm 6.6 \{8\}$	-744.1 ± 8.7	-4505.2 ± 9.9
1.0	$Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	$443.9 \pm 6.9 \{9\}$	-752.1 ± 8.3	-4518.2 ± 9.7

* В фигурных скобках указано число индивидуальных экспериментов сброса-растворения для получения средних значений и ошибок, представленных в таблице

В таблице 4.1.5.7 приведены термохимические циклы для определения энтальпий образования и энтальпий реакций образования из бинарных оксидов для изучаемых фаз.

Энтальпии реакций образования изучаемых фаз из соответствующих бинарных оксидов (таблица 4.1.5.6) соответствуют реакции (4.1.5.1):

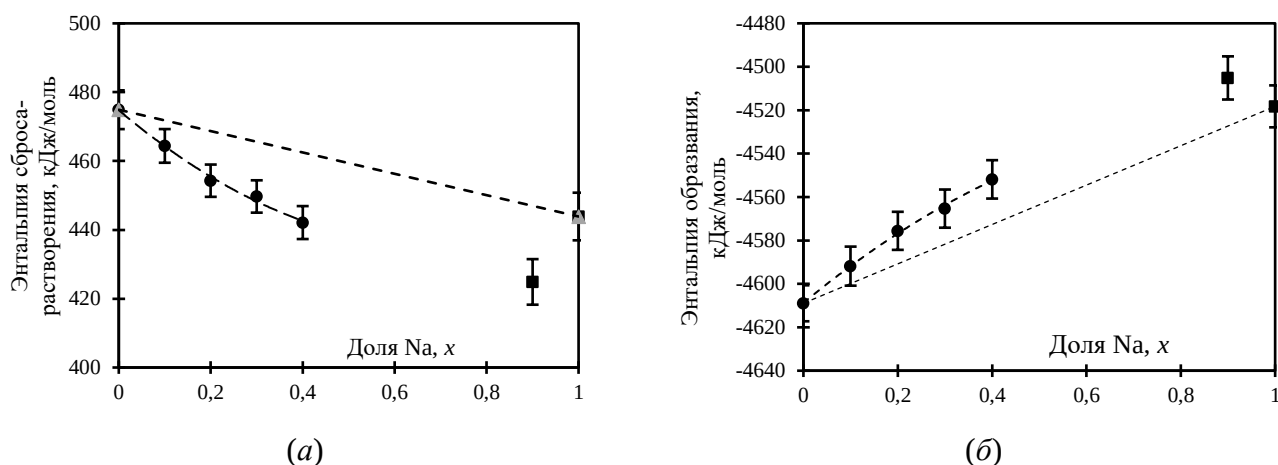


Зависимости энтальпий сброса-растворения и энтальпий образования от состава показаны на рисунке 4.1.5.5.

Таблица 4.1.5.7 – Термохимические циклы для расчета энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) и реакций образования из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при 298 К для $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$)

Реакции термоциклов	Энтальпии (ΔH), (кДж/моль)
<i>Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 К</i>	
$2x \text{ Na (c, 298 K)} + (2-2x) \text{ K (c, 298 K)} + 1.5 \text{ Fe (c, 298 K)} + 0.5 \text{ Nb (c, 298 K)} + 3 \text{ P (c, 298 K)} + 6 \text{ O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3 \text{ (c, 298 K)}$	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$
(2a) $2 \text{ Na (c, 298 K)} + 0.5 \text{ O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O (c, 298 K)}$	$\Delta H_{2a} = -414.82 \pm 0.28$ [414]
(2b) $2 \text{ K (c, 298 K)} + 0.5 \text{ O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{K}_2\text{O (c, 298 K)}$	$\Delta H_{2b} = -363.17 \pm 2.09$ [414]
(3) $2 \text{ Fe (c, 298 K)} + 1.5 \text{ O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (c, 298 K)}$	$\Delta H_3 = -825.50 \pm 1.3$ [415]
(4) $2 \text{ Nb (c, 298 K)} + 2.5 \text{ O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)}$	$\Delta H_4 = -1899.536 \pm 4.184$ [414]
(5) $2 \text{ P (c, 298 K)} + 2.5 \text{ O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)}$	$\Delta H_5 = -1504.9 \pm 0.5$ [386]
(6) $x \text{ Na}_2\text{O (c, 298 K)} + (1-x) \text{ K}_2\text{O (c, 298 K)} + 0.75 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (c, 298 K)} + 0.25 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)} + 1.5 \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)} \rightarrow \text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3 \text{ (c, 298 K)}$	$\Delta H_6 = \Delta_r H^\circ$
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 = \Delta H_6 + x \Delta H_{2a} + (1-x) \Delta H_{2b} + 0.75 \Delta H_3 + 0.25 \Delta H_4 + 1.5 \Delta H_5$	
<i>Энтальпии реакций образования из оксидов $\Delta H^\circ_{f,oxides}$ при 298 К</i>	
(1) $x \text{ Na}_2\text{O (c, 298 K)} + (1-x) \text{ K}_2\text{O (c, 298 K)} + 0.75 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (c, 298 K)} + 0.25 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)} + 1.5 \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)} \rightarrow \text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3 \text{ (c, 298 K)}$	$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ$
(2) $\text{Na}_2\text{O (c, 298 K)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O (sol., 1073 K)}$	$\Delta H_2 = -195.90 \pm 4.23$ [440]
(3) $\text{K}_2\text{O (c, 298 K)} \rightarrow \text{K}_2\text{O (sol., 1073 K)}$	$\Delta H_3 = -306.53 \pm 3.10$ [457, 415]*
(4) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (c, 298 K)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (sol., 1073 K)}$	$\Delta H_4 = 115.92 \pm 1.57$ [457]
(5) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ (sol., 1073 K)}$	$\Delta H_5 = 127.05 \pm 0.86$ [457]
(6) $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (c, 298 K)} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (sol., 1073 K)}$	$\Delta H_6 = -153.99 \pm 0.68$ [441]
(7) $\text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3 \text{ (c, 298 K)} \rightarrow \text{K}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3 \text{ (sol., 1073 K)}$	$\Delta H_7 = \Delta_{ds} H^\circ$
$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 = x \Delta H_2 + (1-x) \Delta H_3 + 0.75 \Delta H_4 + 0.25 \Delta H_5 + 1.5 \Delta H_6 - \Delta H_7$	

* $\Delta H_{ds}(\text{K}_2\text{O}, 1073 \text{ K}) = \Delta H_{ds}(\text{K}_2\text{O}, 973 \text{ K})[457] + (H^\circ(1073\text{K}) - H^\circ(973\text{K}))[415] = (-318.0 \pm 3.1) + 11.47 = (-306.53 \pm 3.10) \text{ кДж/моль}$.



(а) энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$) при 1073К, (б) энтальпии образования (Δ_fH°) при 298К
 Рисунок 4.1.5.5 – Зависимость энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$) при 1073К (а) и энтальпий образования (Δ_fH°) при 298К (б) от доли Na в ряду $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$).

Энтальпии смешения при образовании твердых растворов относили к реакциям (4.1.5.2а) и (4.1.5.2б):

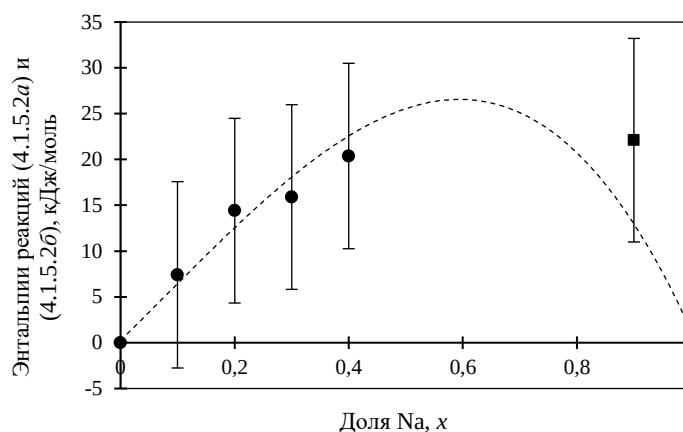
$(x)Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{NZP}) + (1 - x)K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{лангбейнит}) \rightarrow$ $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{лангбейнит}), (0 \leq x \leq 0.4),$	(4.1.5.2а)
$(x)Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{NZP}) + (1 - x)K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{лангбейнит}) \rightarrow$ $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{NZP}), (0.9 \leq x \leq 1.0).$	(4.1.5.2б)

Энтальпии реакций (4.1.5.2а) и (4.1.5.2б) рассчитывали, используя экспериментальные энтальпии сброса-растворения (таблица 4.1.5.6) по уравнениям:

$$\Delta H_{4.1.5.2a} = x\Delta_{ds}H(Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{NZP})) + (1 - x)\Delta_{ds}H(K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{лангбейнит})) - \Delta_{ds}H(K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{лангбейнит})), (0 \leq x \leq 0.4)$$

$$\Delta H_{4.1.5.2b} = x\Delta_{ds}H(Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{NZP})) + (1 - x)\Delta_{ds}H(K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{лангбейнит})) - \Delta_{ds}H(K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3(\kappa, \text{NZP})), (0.9 \leq x \leq 1.0)$$

Зависимость энтальпий реакций (4.1.5.2а) и (4.1.5.2б) от доли Na (x) в ряду твердых растворов представлена на рисунке 4.1.5.6. Поскольку крайние члены ряда твердых растворов кристаллизуются в разных структурных типах, то рассчитанные величины энтальпий по реакциям (2а) и (2б) складываются непосредственно из энтальпий смешения и энтальпий переходов «лангбейнит-NZP» и «NZP-лангбейнит». Мы полагаем, что высокие энтальпии реакций (4.1.5.2а) и (4.1.5.2б) связаны с высокими энтальпиями фазовых переходов.



● (4.1.5.2a), ■ (4.1.5.2б)

Рисунок 4.1.5.6 – Зависимость энтальпии реакций (4.1.5.2a) и (4.1.5.2б) и от доли натрия x в ряду $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1$).

Анализ литературных данных показывает, что энтальпии фазовых переходов могут быть достаточно велики: представлять собой величины от -49 кДж/моль (для перехода « SiO_2 (тетрагональный) – SiO_2 (гексагональный)») до 24.5 кДж/моль (для перехода « ZnO (вюрцит) – ZnO (каменная соль)») [442] и, вероятно, вносят наиболее существенный вклад в итоговую величину энтальпий реакций (4.1.5.2a) и (4.1.5.2б). Наблюдаемая асимметрия кривой в сторону NZP может быть связана с различием энтальпий фазовых переходов обсуждаемых структур друг в друга. Переходы «лангбейнит-NZP» и «NZP-лангбейнит» не были наблюдаемы нами для соединений $Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ и $K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ на кривых термического анализа (рисунок А3. Приложения А), а также не известны в литературе, поэтому в данный момент мы не можем разделить указанные выше вклады в энтальпии реакций (4.1.5.2a) и (4.1.5.2б). Однако мы полагаем, что энтальпия смешения все-таки имеет достаточно высокое положительное значение, повышая свободную энергию Гиббса системы твердых растворов, препятствуя взаимной растворимости компонентов твердых растворов. Энтропийный член уравнения Гиббса всегда способствует смешению и понижает свободную энергию, всегда обеспечивая ее отрицательное значение, особенно при высоких температурах. В итоге результат «борьбы» энтальпийного и энтропийного вкладов выражается в определенной области существования фаз: при $0 \leq x \leq 0.4$ существуют лангбейниты, $0.9 \leq x \leq 1.0$ существуют NZP, а при $0.4 \leq x \leq 0.9$ происходит распад твердого раствора на две фазы.

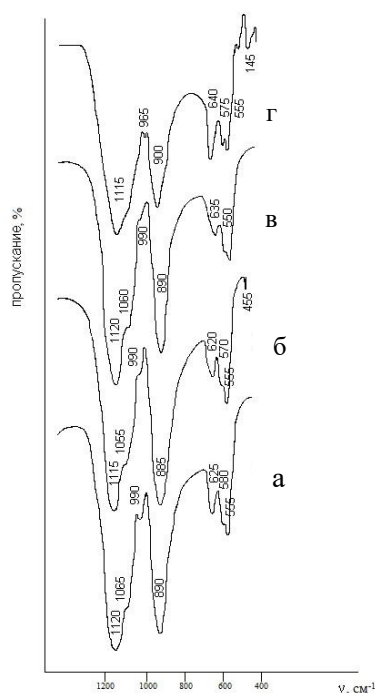
4.1.6. Результаты изучения фосфатов $T^I_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I –K, Rb,Cs; T^{III} –Ga,Gd, Dy, Ho, Er, Yb)

В данном разделе представлен синтез и изучение строения фосфатов тантала и лантаноидов со щелочными катионами, которые опубликованы в работе [337].

Полученные соединения представляли собой поликристаллические порошки белого цвета – для соединений галлия, иттрия, гадолиния, диспрозия, иттербия; желтого цвета – для соединений гольмия, розового цвета – для соединений эрбия.

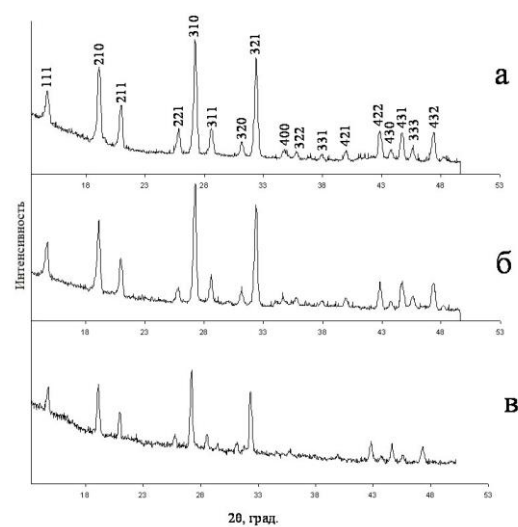
Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов. На спектрах соединений (рисунок 4.1.6.1) присутствуют все полосы поглощения, которые могут быть представлены в соответствии с теорией групп для фосфорного тетраэдра в кристаллической решетке с симметрией пр.гр. $P2_13$ (в области 800 – 1400см^{-1} – валентные колебания связи PO, в области 450 – 650см^{-1} – деформационные колебания связи PO).

Данные РФА показали образование монофазных продуктов вида $T^I_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$, где T^I – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb. На рисунке 4.1.6.2 в качестве примера представлены рентгенограммы некоторых синтезированных фосфатов. Для всех полученных монофазных продуктов месторасположение и относительная интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах были аналогичны между собой.



а – $K_2Er_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$;
б – $K_2Ho_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$;
в – $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$;
г – $K_2Gd_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$.

Рисунок 4.1.6.1 – ИК-спектры синтезированных соединений.



а – $K_2Er_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$; б – $K_2Ho_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$;
в – $K_2Gd_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$.

Рисунок 4.1.6.2 – Рентгенограммы порошков синтезированных соединений.

По результатам выполненного аналитического индицирования с использованием аналога $K_2GdZr(PO_4)_3$ [71], все продукты характеризовались кубической сингонией и относились к структурному типу лангбейнита (пр.гр. $R\bar{2}_13$). Кристаллографические параметры представлены в таблице 4.1.6.1. Из нее видно, что параметр кубической элементарной ячейки возрастает с увеличением ионного радиуса лантанида ($KЧ = 6$), входящего в состав соединения, взятого по системе радиусов Шеннона [40].

Таблица 4.1.6.1 – Условия синтеза и кристаллографические параметры фосфатов $T^I_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – K, Rb; T^{III} – Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)

Формула	Массовая доля лантанида в фосфате, %	Температура синтеза, К	Параметры элементарной ячейки	
			a , Å	V , Å ³
К-содержащие производные				
K ₂ Ga _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃		1073	9.825(3)	948.4(1)
K ₂ Gd _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	34.2	1073	10.430(7)	1134.6(3)
K ₂ Dy _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	35.0	1073	10.345(2)	1107.1(1)
K ₂ Ho _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	35.3	1073	10.325(3)	1100.7(1)
K ₂ Er _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	35.6	1073	10.317(3)	1098.1(5)
Rb-содержащие производные				
Rb ₂ Gd _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	30.2	1153	10.44(4)	1139(2)
Rb ₂ Dy _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	30.9	1173	10.44(8)	1140(5)
Rb ₂ Ho _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	31.2	1173	10.43(7)	1136(9)
Rb ₂ Er _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	31.5	1173	10.36(9)	1114(8)
Rb ₂ Yb _{1.5} Ta _{0.5} (PO ₄) ₃	32.2	1173	10.36(3)	1112(9)

Данные таблицы 4.1.6.1. согласуются с литературными данными по цирконий содержащим фосфатам со структурой лангбейнита $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Ce-Yb, Y$) [69] (рисунок 4.1.6.3.). При этом параметр a для танталсодержащих фосфатов $K_2Ln_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ выше, чем для их циркониевых аналогов $K_2LnZr(PO_4)_3$ для всех производных калия, т.к. у первых доля более крупного катиона лантанида в расчете на одну формульную единицу выше, чем у вторых.

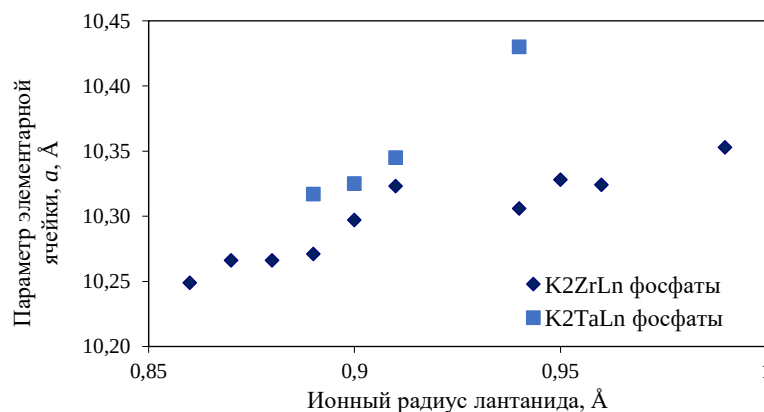


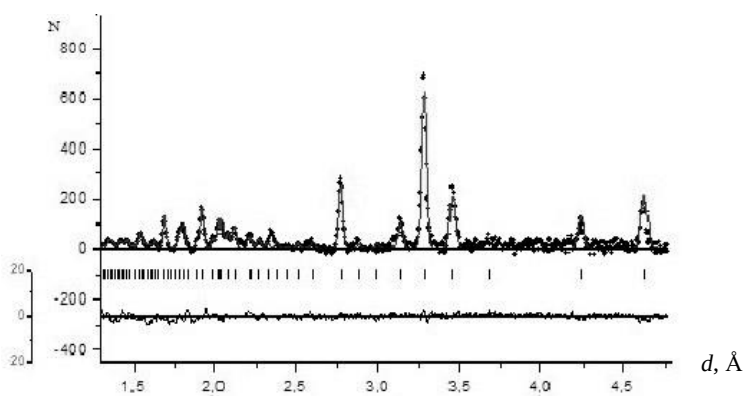
Рисунок 4.1.6.3. – Зависимость параметров элементарной ячейки от радиуса лантанида в структуре лангбейнитов разного состава.

Если сравнивать лантанид-содержащие фосфаты структурного типа лангбейнита с лантанид-содержащими фосфатами структурных типов монацита и ксенотима [443], то у всех элементарная ячейка увеличивается с ростом радиуса лантанида. Очевидно, что, рассматривая эти каркасные структуры, как построенные из полиэдров, связанных по вершинам (лангбейниты) и ребрам (монациты), можно заметить, что они достаточно легко расширяются при заселении LnO_x полиэдров с $\text{KЧ} = 6$ и $\text{KЧ} = 9$ более крупными катионами.

Установленная температура синтеза монофазных продуктов составила 1073 К для производных калия и 1173 К для производных рубидия (таблица 4.1.6.1). Недавно описанный в [444] порошкообразный фосфат $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ был получен твердофазной реакцией при 1223 К. Мы полагаем, что использование нами низкотемпературной орторомбической модификации оксида тантала повлияло на кинетику твердофазного взаимодействия и привело к снижению температуры синтеза вещества на 150 К.

В образцах с Sm, Eu и Lu для $T^I = \text{K}$, Rb присутствовали фазы соответствующих простых фосфатов самария, европия и лютеция в соизмеримых с целевыми фазами количествах, причем фазовая картина сохранялась и при температуре 1243 К. Cs-содержащие кристаллические соединения $\text{Cs}_2\text{Sm}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ получить не удалось. Вероятно, это связано с тем, что цезий улетучивался при температуре реакции, приводя к нарушению стехиометрии и невозможности образования соединения заданного состава. Таким образом, в состав полученных соединений входят только лантаниды иттриевой группы совместно с танталом, поскольку обладают меньшими ионными радиусами по сравнению с представителями цериевой группы [40]. При этом массовое содержание лантанидов в расчете на формульную единицу составляет 34–35 масс.% в случае производных калия и 30–32 масс.% для производных рубидия.

С применением метода Ритвельда по данным порошковой нейтронографии было выполнено уточнение структуры фосфата $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$. На рисунке 4.1.6.4 представлена нейтронограмма указанного фосфата.



-- теоретический спектр, • – экспериментальный спектр, | – расчетное положение рефлексов
Рисунок 4.1.6.4 – Нейтронограмма фосфата $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Рассчитанные позиционные и тепловые параметры для фосфата $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ приведены в таблице 4.1.6.2, а значения межатомных расстояний и валентных углов фосфата $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ представлены в таблице 4.1.6.3.

Таблица 4.1.6.2 – Заселенности позиций (w), координаты и тепловые факторы $B_{изо}$ катионов в структуре $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$

Атом	Позиция	w	x	y	z	$B_{изо}$
K(1)	4a	1	0.0507	0.0507	0.0507	4
K(2)	4a	1	0.3138	0.3138	0.3138	0.3
Dy/Ta(1)	4a	0.75/0.25	0.5795	0.5795	0.5795	0.3
Dy/Ta(2)	4a	0.75/0.25	0.8554	0.8554	0.8554	0.38
P	12b	3	0.6051	0.4552	0.2442	0.24
O1	12b	4	0.6518	0.4996	0.3701	0.44
O2	12b	4	0.7124	0.4239	0.1696	0.17
O3	12b	4	0.5423	0.3013	0.2748	0.18
O4	12b	4	0.5887	0.6042	0.1659	0.15

Таблица 4.1.6.3 – Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в структуре $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$

КО ₉ -полиэдры				РО ₄ -тетраэдры			
K1–O2	2.8×3	K2–O1	2.41×3			O1–P–O2	104.3
K1–O3	2.85×3	K2–O2	2.42×3	P–O1	1.4	O2–P–O3	107.7
K1–O4	3.24×3	K2–O4	3.8×3	P–O2	1.47	O1–P–O4	99.7
⟨ K–O ⟩	⟨ 2.96 ⟩	⟨ K–O ⟩	⟨ 2.88 ⟩	P–O3	1.76	O2–P–O3	100.7
(Dy/Ta)O ₆ -октаэдры				P–O4	1.76	O2–P–O4	148.2
(Dy/Ta)1–O1	2.45×3	(Dy/Ta)2–O3	2.47×3	⟨ P–O ⟩	⟨ 1.60 ⟩	O3–P–O4	91.47
(Dy/Ta)1–O2	2.36×3	(Dy/Ta)2–O4	2.12×3			⟨ O–P–O ⟩	⟨ 108.7 ⟩
⟨ (Dy/Ta)1–O ⟩	⟨ 2.41 ⟩	⟨ (Dy/Ta)2–O ⟩	⟨ 2.30 ⟩				

В качестве стартовой модели для уточнения структурных характеристик $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ были использованы данные для $K_2PrZr(PO_4)_3$ [69]. При обработке спектра допускалась возможность перемешивания атомов Dy и Ta по двум М-позициям каркаса с учетом того, что сумма заселённости каждого из них равна единице.

Фрагмент структуры $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ представлен на рисунке 4.1.6.5.

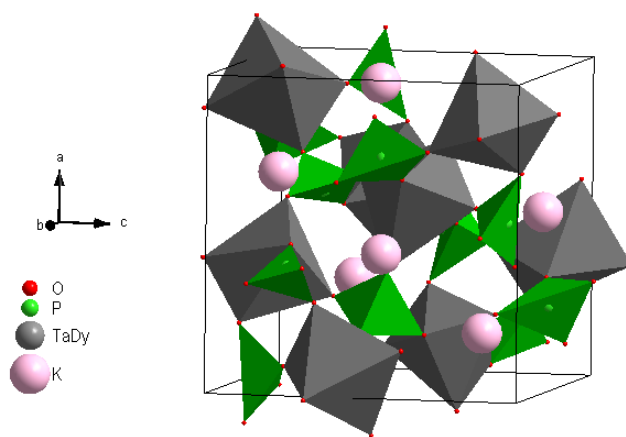


Рисунок 4.1.6.5 – Фрагмент структуры $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$

Согласно полученным данным, Dy и Ta занимают позиции каркаса, обозначенные в таблице 4.1.6.3 как (Dy/Ta)1 и (Dy/Ta)2. Они координируются шестью атомами кислорода с образованием октаэдров (Dy/Ta)O₆. Подобное разупорядоченное распределение по катионным позициям наблюдается в $K_2Tb_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ [445]. В соединении $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$, полученном ранее в работе [444], подобной структурной особенности не обнаружено. Это может быть связано с тем, что в [444] структуру уточняли по данным рентгеновской дифракции, где указанные катионы Dy и Ta трудно различимы по рассеянию. Применение в данной работе для соединения $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ метода дифракции нейтронов имеет преимущества перед рентгеновской, поскольку амплитуды когерентного рассеяния нейтронов для Dy и Ta существенно различаются между собой [446].

Несмотря на сложность вхождения в однотипные позиции каркаса катионов Dy и Ta, значительно различающихся по ионным радиусам (0.912 Å для Dy с КЧ = 6 и 0.64 Å для Ta с КЧ = 6) и электронному строению, факт существования соединения $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ подчеркивает гибкость лангбейнитового каркаса в отношении включения (адаптации в структуре) различных по природе катионов. Октаэдры (Dy/Ta)O₆ значительно деформированы: длина связей (Dy/Ta)–O варьируется от 2.12 до 2.47 Å и в среднем равна 2.36 Å. Это несколько больше длин связей (Dy/Ta)–O 2.18 Å в $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ [444] и (Tb/Ta)–O 2.161 Å в $K_2Tb_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ [445], но находится в соответствии с длинами связей Ta–O (от 1.87 до 2.45 Å) и Dy–O (от 2.34 до 2.45 Å) в сложном оксиде DyTa₇O₁₉ [447].

PO₄-тетраэдры изолированы друг от друга, но посредством общих атомов кислорода они соединены с (Dy/Ta)-октаэдрами в соотношении 3:2 в расчете на одну формульную единицу, образуя «димер». Соединение полиэдров за счет только общих «кислородных вершин» (но не ребер и/или граней) делает каркас очень «гибким»: с одной стороны, допускает значительную деформацию обоих полиэдров, а с другой, позволяет сохранять октаэдро-тетраэдрический «ди-

мер» как характерный фрагмент лангбейнитового каркаса. Эти димеры сочленяются и образуют трехмерную вязь, содержащую крупные межкаркасные эллипсоидального вида полости, полностью заселенные катионами К.

4.1.7. Результаты изучения фосфатов $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – К, Rb, Cs)

В данной части работы представлены синтез, рентгенография и определение энтальпий образования фосфатов циркония, магния и щелочных элементов, которые опубликованы в работе [338].

Синтез и характеристика образцов

Все полученные образцы $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – К, Rb, Cs) представляют собой поликристаллические порошки белого цвета. Их характеризовали методами РФА, СЭМ и микрозондового анализа. Результаты СЭМ показывают, что зерна синтезированных образцов представляют собой агрегаты кристаллитов микронного размера. В пределах погрешности 1σ отклонений от номинального состава не обнаружено (таблица 4.1.7.1). Все термохимические расчеты были основаны на номинальных объемных составах образцов, представленных в таблице 4.1.7.1.

Таблица 4.1.7.1 – Результаты электронно-зондового микроанализа $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I – К, Rb, Cs).

Номинальный состав	Экспериментальные данные, атомные %						Расчетная формула по данным анализа
	T^I – К, Rb, Cs	Zr	Mg	P	O	Итого	
$K_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	10.0	8.1	2.8	15.7	63.4	99.9	$K_{1.89}Zr_{1.54}Mg_{0.53}P_{2.97}O_{12}$
$Rb_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	9.4	8.2	2.7	16.0	63.7	100.0	$Rb_{1.78}Zr_{1.54}Mg_{0.51}P_{3.02}O_{12}$
$Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	9.9	8.4	2.9	15.5	63.3	100.0	$Cs_{1.88}Zr_{1.59}Mg_{0.54}P_{2.94}O_{12}$

Порошковые рентгенограммы фосфатов (рисунок 4.1.7.1) показывают, что полученные фазы изоструктурны минералу лангбейниту ($K_2Mg_2(SO_4)_3$, пр. гр. $P2_13$). Рассчитанные параметры кубических элементарных ячеек (таблица 4.1.7.2) возрастают с увеличением радиуса катиона от К к Rb и Cs в полости каркаса $\{Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3\}^{2-}_{3\infty}$ (рисунок 4.1.7.2).

Таблица 4.1.7.2. – Параметры элементарных ячеек фосфатов $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (T^I -К, Rb, Cs).

Состав	$a=b=c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$K_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	10.105(2)	1047.4(5)
$Rb_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	10.172(2)	1051.4(5)
$Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	10.270(2)	1083.6(5)

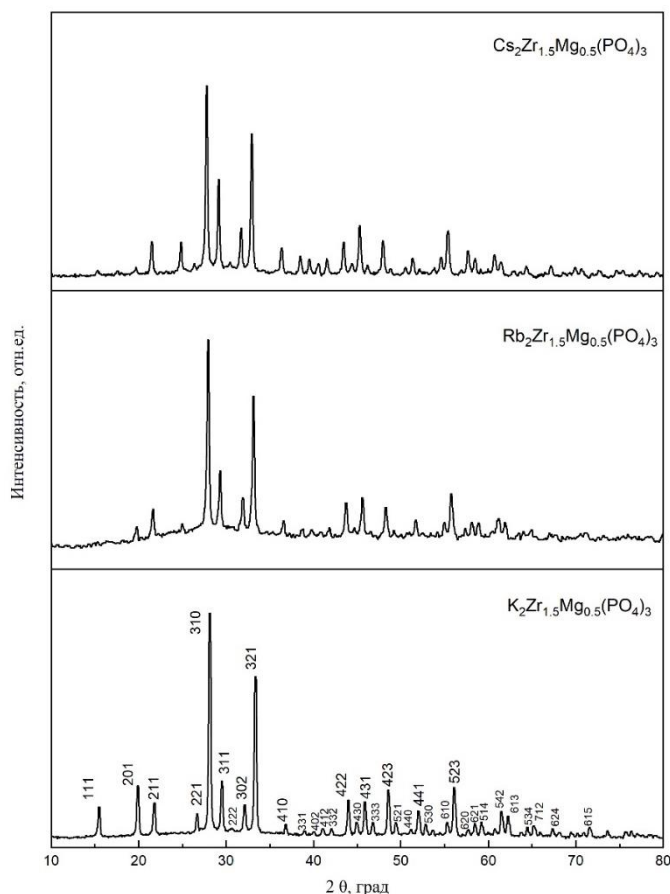


Рисунок 4.1.7.1 – Порошковые рентгенограммы фосфатов $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$, T^I – K, Rb, Cs.

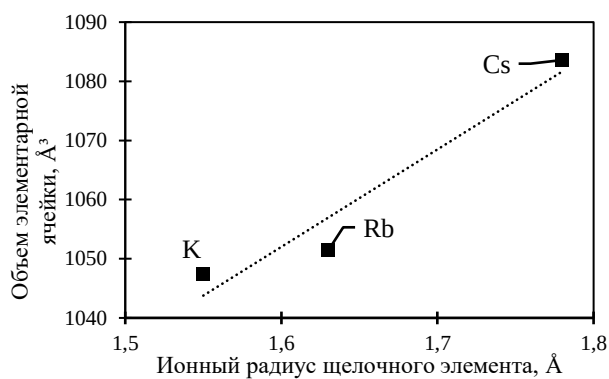


Рисунок 4.1.7.2 – Зависимость объема элементарной ячейки $T^I_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ от ионного радиуса щелочного элемента T^I – K, Rb, Cs.

Термохимические измерения

Для определения стандартных энтальпий образования фосфатов циркония, магния и щелочных элементов в работе использовали метод высокотемпературной калориметрии сброса-растворения в расплаве молибдата натрия.

Средние значения измеренных энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{ds}H$) изучаемых фосфатов $A_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (A – K, Rb, Cs) в молибдат натрия при 973 К представлены в таблице 4.1.7.3. Используя эти данные, а также $\Delta_{ds}H$ и $\Delta_f H^\circ$ оксидов K_2O , Rb_2O , Cs_2O , ZrO_2 , MgO и P_2O_5

были рассчитаны стандартные мольные энтальпии образования изучаемых фосфатов из соответствующих оксидов и элементов.

Таблица 4.1.7.3 – Экспериментальные энтальпии сброса-растворения в расплаве молибдата натрия ($\Delta_{\text{ds}}H^\circ$) при 973K, энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) и реакций образования из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при 298.15K для $T^I_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^I – K, Rb, Cs).

Состав	$\Delta_{\text{ds}}H^\circ$, кДж/моль*	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
$\text{K}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$352.7 \pm 4.4 \{8\}$	$- 891.0 \pm 5.4$	$- 5461.9 \pm 5.9$
$\text{Rb}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$336.3 \pm 5.1 \{8\}$	$- 889.1 \pm 10.5$	$- 5435.7 \pm 13.5$
$\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$384.3 \pm 5.9 \{9\}$	$- 953.6 \pm 6.5$	$- 5507.3 \pm 6.7$

* в фигурных скобках указано число индивидуальных экспериментов сброса-растворения для получения средних значений и ошибок, представленных в таблице.

Полные термохимические циклы для проведения соответствующих расчетов представлены в таблице 4.1.7.4.

Как видно из таблицы 4.1.7.3, полученные энтальпии образования становятся более экзотермичными в направлении K–Rb–Cs, т.е. в направлении увеличения радиуса щелочного катиона. Зависимость энтальпий образования от объема элементарной ячейки (рисунок 4.1.7.3) описывается практически линейной зависимостью, подтверждая взаимосвязь структуры и энергетических характеристик изучаемых фосфатов, а также подчеркивая роль крупных катионов в энергетической стабилизации каркасной структуры лангбейнита.

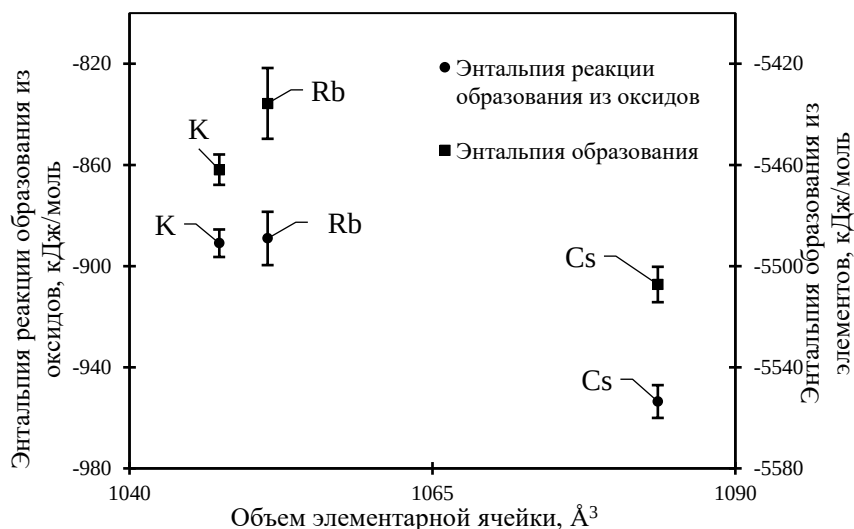


Рисунок 4.1.7.3 – Зависимость энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) и энтальпий реакций образования из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при 298.15K от объема элементарной ячейки для $T^I_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, (T^I – K, Rb, Cs).

Таблица 4.1.7.4. – Термохимические циклы для расчета энтальпий образования из элементов ($\Delta_f H^\circ$) и из оксидов ($\Delta_{f,ox} H^\circ$) при 298.15K для $Tl_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$. (Tl – K, Rb, Cs).

Реакции термоциклов	Энтальпии (ΔH), (кДж/моль)
а: Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ при 298.15K	
(1) $2 Tl (c, 298K) + 1.5 Zr (c, 298K) + 0.5 Mg (c, 298 K) + 3 P (c, 298K) + 6 O_2 (g, 298 K) \rightarrow Tl_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3 (c, 298K)$	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$
(2) $2 Tl (c, 298 K) + 0.5 O_2 (g, 298K) \rightarrow Tl_2O (c, 298K)$	$\Delta H_2 = -363.17 \pm 2.1 [415] (Tl_2O - K_2O)$
	$\Delta H_2 = -338.904 \pm 8.368 [448] (Tl_2O - Rb_2O)$
	$\Delta H_2 = -346.0 \pm 1.2 [386] (Tl_2O - Cs_2O)$
(3) $Zr (c, 298K) + O_2 (g, 298K) \rightarrow ZrO_2 (c, 298K)$	$\Delta H_3 = -1100.6 \pm 1.7 [386]$
(4) $Mg (c, 298K) + 0.5 O_2 (g, 298K) \rightarrow MgO (c, 298K)$	$\Delta H_4 = -601.6 \pm 0.3 [386]$
(5) $2 P (c, 298K) + 2.5 O_2 (g, 298K) \rightarrow P_2O_5 (c, 298K)$	$\Delta H_5 = -1504.9 \pm 0.5 [386]$
(6) $Tl_2O (c, 298K) + 1.5 ZrO_2 (c, 298K) + 0.5 MgO (c, 298K) + 1.5 P_2O_5 (c, 298K) \rightarrow Tl_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3 (c, 298K)$	$\Delta H_6 = \Delta_r H^\circ$
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 = \Delta H_6 + \Delta H_2 + 1.5 \Delta H_3 + 0.5 \Delta H_4 + 1.5 \Delta H_5$	
б: Энтальпии образования из оксидов $\Delta_r H^\circ$ при 298.15K	
(1) $Tl_2O (c, 298K) + 1.5 ZrO_2 (c, 298K) + 0.5 MgO (c, 298K) + 1.5 P_2O_5 (c, 298K) \rightarrow Tl_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3 (c, 298K)$	$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ$
(2) $Tl_2O (c, 298K) \rightarrow Tl_2O (sol., 973K)$	$\Delta H_2 = -318.64 \pm 2.62 [382] (Tl_2O - K_2O)$
	$\Delta H_2 = -332.5 \pm 9.0 [382] (Tl_2O - Rb_2O)$
	$\Delta H_2 = -348.9 \pm 1.7 [382] (Tl_2O - Cs_2O)$
(3) $ZrO_2 (c, 298K) \rightarrow ZrO_2 (sol., 973K)$	$\Delta H_3 = 19.79 \pm 0.39 [382]$
(4) $MgO (c, 298K) \rightarrow MgO (sol., 973K)$	$\Delta H_4 = -6.12 \pm 1.70 [382]$
(5) $P_2O_5 (c, 298K) \rightarrow P_2O_5 (sol., 973K)$	$\Delta H_5 = -164.60 \pm 0.85 [382]$
(6) $Tl_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3 (c, 298K) \rightarrow Tl_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3 (sol., 973K)$	$\Delta H_6 = \Delta_{ds} H^\circ$
$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 = \Delta H_2 + 1.5 \Delta H_3 + 0.5 \Delta H_4 + 1.5 \Delta H_5 - \Delta H_6$	

4.1.8. Результаты изучения Cs-содержащих фосфатов циркония и магния

Интерес к минералоподобным соединениям цезия связан с разработкой экологически безопасных источников Cs^{137} для медицины и материалов для иммобилизации цезия из отходов ядерных технологий. В данной части работы представлены синтез, рентгенография и определение теплоемкости и расчет термодинамических функций для фосфатов цезия, циркония, магния, которые опубликованы в работе [340].

Синтез и характеристика образцов

Все полученные образцы фосфатов $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 представляли собой поликристаллические порошки белого цвета. Характеристику их проводили методами РФА, СЭМ и микрозондового анализа. Порошковые рентгенограммы фосфатов (рисунок 4.1.8.1) показывают, что полученные образцы монофазны, идентичны описанным в литературе [66, 449]. $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ изоструктурен минералу лангбейниту ($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, пр. гр. P_{213}), как было показано в разделе 4.1.7. $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ изоструктурен минералу коснариту ($\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{c}$). CsMgPO_4 изоструктурен тридемиту ($\beta\text{-SiO}_2$ пр. гр. Pnma). Рассчитанные параметры элементарных ячеек представлены в таблице 4.1.8.1.

Таблица 4.1.8.1 – Параметры элементарных ячеек изучаемых Cs-содержащих фосфатов

Состав	a , Å	b , Å	c , Å
CsMgPO_4	8.946(1)	5.526(1)	9.644(1)
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	8.576(2)	8.576(2)	24.91(4)
$\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	10.270(2)	10.270(2)	10.270(2)

Результаты СЭМ показывают, что зерна синтезированных образцов представляют собой агрегаты кристаллитов микронного размера. В пределах погрешности 1σ отклонений от номинального состава не обнаружено (таблица 4.1.8.2). Все термодинамические расчеты были основаны на номинальных объемных составах образцов, представленных в таблице 4.1.8.2.

Таблица 4.1.8.2 – Результаты электронно-зондового микроанализа цезий содержащих фосфатов циркония и магния

Номинальный состав	Экспериментальные данные, атомные %						Расчетная формула по данным анализа
	Cs	Zr	Mg	P	O	Итого	
CsMgPO_4	13.63	0.00	14.80	14.17	57.39	99.99	$\text{Cs}_{0.95}\text{Mg}_{1.03}\text{P}_{0.99}\text{O}_4$
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	5.59	10.96	0.00	16.62	66.83	100.00	$\text{Cs}_{1.00}\text{Zr}_{1.97}\text{P}_{2.99}\text{O}_{12}$
$\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	10.37	8.67	2.84	15.27	62.90	100.03	$\text{Cs}_{1.98}\text{Zr}_{1.65}\text{Mg}_{0.54}\text{P}_{2.91}\text{O}_{12}$

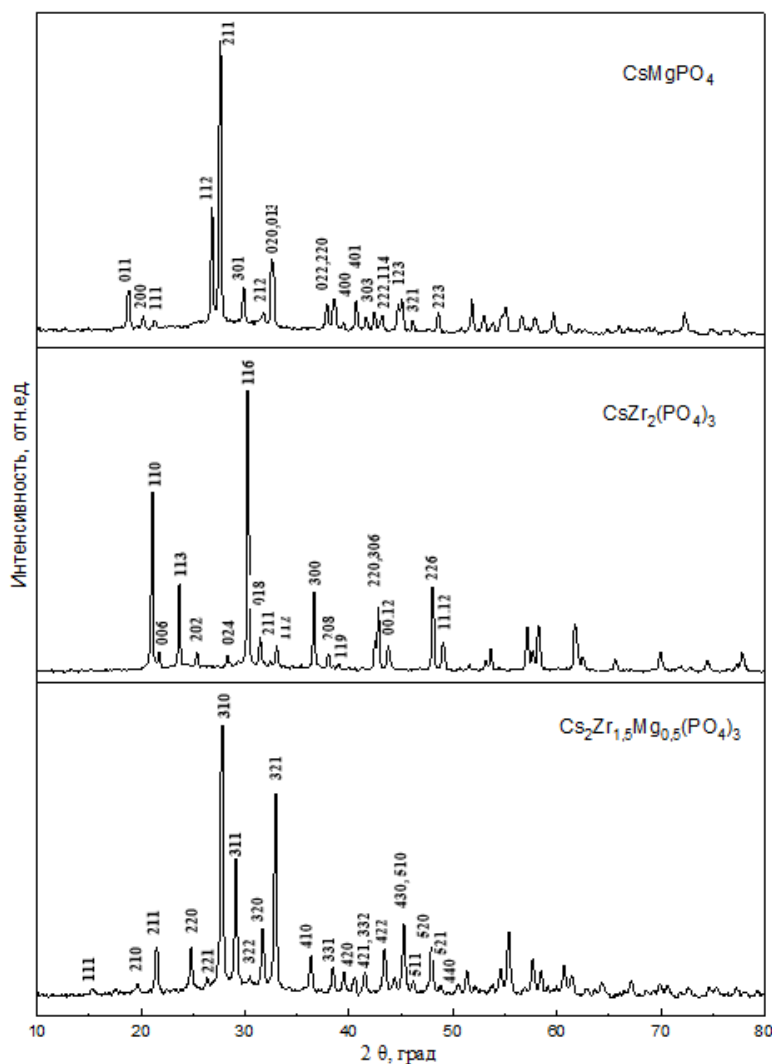


Рисунок 4.1.8.1 – Порошковые рентгенограммы фосфатов CsMgPO_4 , $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Температурная зависимость теплоемкости

Теплоемкость $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ была измерена при помощи адиабатического вакуумного калориметра в области 79.21–340 К, в двух сериях измерений (таблица 4.1.8.3) получено 81 экспериментальное значение C_p° , и дифференциальной сканирующей калориметрией в области 300–1140 К. Экспериментальные значения C_p° сглаживали с помощью степенных и полулогарифмических полиномов (уравнения (4.1.8.1)–(4.1.8.3)) так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. В области температур от 8 до 79 К значения C_p° экстраполировали по методу Келли-Паркса-Хаффмана [450], используя экспериментальные значения теплоемкости в этом интервале для соединения $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [451], которое является родоначальником структурного типа лангбейнит и изоструктурно изучаемому в данной работе $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 4.1.8.3 – Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$,
 $M = 699.7138$ г/моль

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$	T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$	T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$
Серия 1					
79.21	134.80	118.00	190.04	161.26	237.52
82.341	139.86	121.91	193.97	165.21	241.86
85.21	144.45	125.82	198.16	169.16	246.75
87.07	146.66	129.75	202.66	173.12	250.66
90.88	152.97	133.68	206.69	177.07	254.76
93.601	157.81	137.60	211.41	181.02	259.13
98.012	164.11	141.54	215.55	184.98	262.94
102.43	170.72	145.47	219.85	188.94	266.54
106.79	176.51	149.41	224.52	192.90	270.39
111.30	181.90	153.36	228.79	196.85	274.20
114.1	185.39	157.31	233.39		
Серия 2					
153.37	229.15	219.64	294.53	286.48	343.70
156.40	232.32	223.58	297.69	290.40	346.91
160.35	236.47	227.54	300.81	294.31	349.70
159.80	235.91	231.46	304.13	298.21	352.40
168.23	245.48	235.39	307.62	302.12	355.61
172.18	249.92	239.34	310.74	306.01	358.42
176.13	253.90	243.30	314.33	309.90	361.88
180.09	257.99	247.24	316.29	313.79	365.01
184.05	261.8	251.18	319.82	317.69	368.51
188.01	265.57	255.11	322.13	321.58	371.50
191.96	269.48	259.03	324.97	325.47	374.15
195.92	272.91	262.96	327.23	329.36	376.75
199.87	276.87	266.89	330.24	333.18	379.58
203.82	280.00	270.82	332.58	337.06	382.55
207.77	284.39	274.74	335.35	340.01	384.50
211.73	287.71	278.66	337.83		
215.69	290.54	282.58	340.57		

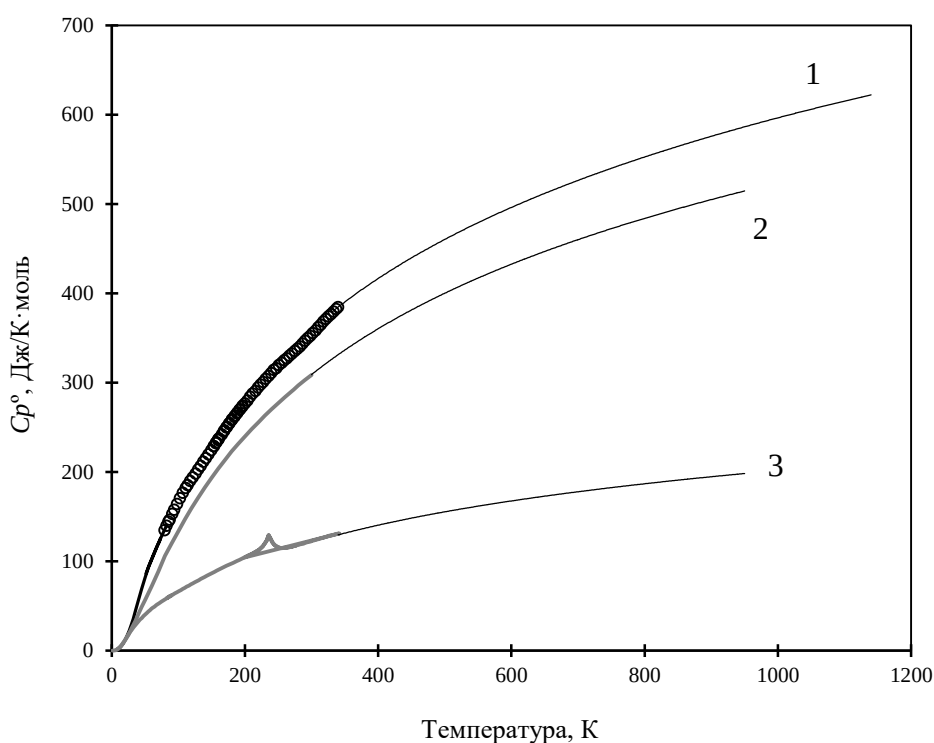
Соответствующие коэффициенты (A, B, C и др.) полиномов приведены в таблице 4.1.8.4.

$C_p^\circ = A + B \left(\frac{T}{30}\right) + C \left(\frac{T}{30}\right)^2 + D \left(\frac{T}{30}\right)^3 + E \left(\frac{T}{30}\right)^4 + F \left(\frac{T}{30}\right)^5 + G \left(\frac{T}{30}\right)^6 + H \left(\frac{T}{30}\right)^7 + I \left(\frac{T}{30}\right)^8 \quad (4.1.8.1)$
$C_p^\circ = A + B \ln \left(\frac{T}{30}\right) + C \ln^2 \left(\frac{T}{30}\right) + D \ln^3 \left(\frac{T}{30}\right) + E \ln^4 \left(\frac{T}{30}\right) + F \ln^5 \left(\frac{T}{30}\right) + G \ln^6 \left(\frac{T}{30}\right) + H \ln^7 \left(\frac{T}{30}\right) +$ $I \ln^8 \left(\frac{T}{30}\right) + J \ln^9 \left(\frac{T}{30}\right) + K \ln^{10} \left(\frac{T}{30}\right) + L \ln^{11} \left(\frac{T}{30}\right) + M \ln^{12} \left(\frac{T}{30}\right) \quad (4.1.8.2)$
$\ln C_p^\circ = A + B \ln \left(\frac{T}{30}\right) + C \ln^2 \left(\frac{T}{30}\right) + D \ln^3 \left(\frac{T}{30}\right) + E \ln^4 \left(\frac{T}{30}\right) + F \ln^5 \left(\frac{T}{30}\right) + G \ln^6 \left(\frac{T}{30}\right) + H \ln^7 \left(\frac{T}{30}\right) +$ $I \ln^8 \left(\frac{T}{30}\right) + J \ln^9 \left(\frac{T}{30}\right) + K \ln^{10} \left(\frac{T}{30}\right) + L \ln^{11} \left(\frac{T}{30}\right) \quad (4.1.8.3)$

Таблица 4.1.8.4 – Коэффициенты полиномиальных уравнений для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

T (K)	8.24-20.20	18-54.9	49.91-153.3	149-340	337-1140
тип полинома	4.1.7.3	4.1.7.2	4.1.7.1	4.1.7.1	4.1.7.1
A	7.448693	30.33828	-607.3504	-2452.381	109.93
B	37.42154	67.68438	1216.549	2072.987	32.896
C	121.9088	70.20728	-910.9129	-683.7519	-0.9064
D	217.2354	35.91338	370.9261	121.0160	0.0125
E	208.5436	-61.22111	-82.73762	-11.89897	-0.00005
F	102.7088	-81.97338	9.544663	0.613889	
G	20.29363	52.93521	-0.445396	-0.012964	

Кривая температурной зависимости теплоемкости в интервале от $T \rightarrow 0$ до 1140 К показана на рисунке 4.1.8.2 (кривая 1). Она не имеет каких-либо особенностей: во всем интервале температур теплоемкость постепенно увеличивается с ростом температуры.



1 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, 2 – $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 – CsMgPO_4 . — литературные данные (серый цвет); — данные этой работы (черный цвет).

Рисунок 4.1.8.2 – Температурная зависимость теплоемкости Cs-содержащих фосфатов циркония и магния.

Отклонения экспериментальных значений теплоемкости от сглаженных кривых для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ в области 79-340 К представлены на рисунке 4.1.8.3.

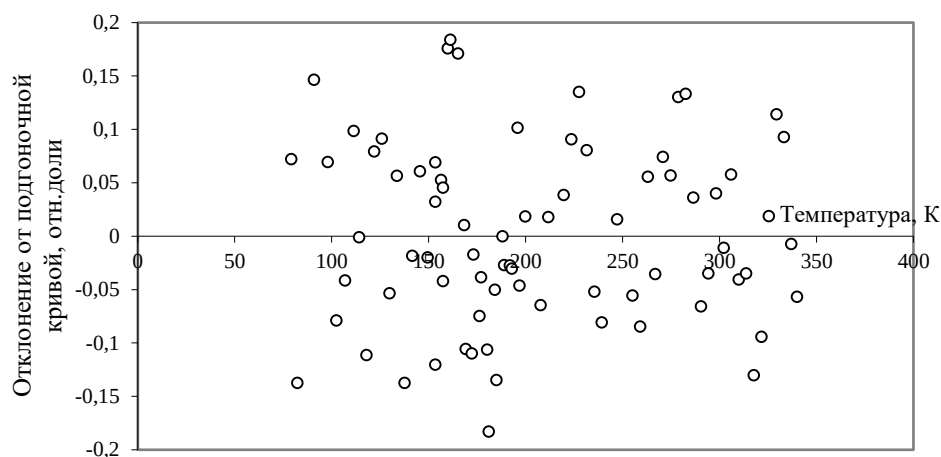


Рисунок 4.1.8.3 – Отклонения от усредняющей кривой теплоемкости $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Теплоемкость $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ была измерена с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур (320–950 К). Экспериментальные значения C_p° сглаживали с помощью полулогарифмического полинома так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Теплоемкость $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (C_p° , Дж/(К·моль)) в области температур (320–950 К) можно описать полиномиальной зависимостью типа (2) (см. выше), а именно:

$$C_p^\circ = -197795 + 340488 \cdot \ln\left(\frac{T}{30}\right) - 233250 \cdot \ln^2\left(\frac{T}{30}\right) + 79569.2 \cdot \ln^3\left(\frac{T}{30}\right) - 13509.9 \cdot \ln^4\left(\frac{T}{30}\right) + 913.383 \cdot \ln^5\left(\frac{T}{30}\right).$$

В области температур $T < 320$ К использовали литературные значения теплоемкости этого соединения [107]. Результирующая кривая температурной зависимости теплоемкости $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (8–1140 К) показана на рисунке 4.1.8.2 (кривая 2). Как и для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, температурная зависимость теплоемкости $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ также не имеет каких-либо особенностей: во всем интервале температур она постепенно увеличивается с ростом температуры.

Теплоемкость CsMgPO_4 была измерена с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур (340–950 К). Экспериментальные значения C_p° сглаживали с помощью полулогарифмического полинома так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Теплоемкость CsMgPO_4 (C_p° , Дж/(К·моль)) в интервале температур 340–950 К можно описать зависимостью типа (2) (см. выше), а именно:

$$C_p^\circ = -67805.7 + 115006 \cdot \ln\left(\frac{T}{30}\right) - 77575.7 \cdot \ln^2\left(\frac{T}{30}\right) + 26053.6 \cdot \ln^3\left(\frac{T}{30}\right) - 4355.39 \cdot \ln^4\left(\frac{T}{30}\right) + 290.026 \cdot \ln^5\left(\frac{T}{30}\right)$$

В области температур $T < 320$ К использовали литературные значения теплоемкости этого соединения [452]. Результирующая кривая температурной зависимости теплоемкости CsMgPO_4

(8–950 К) показана на рисунке 4.1.8.2 (кривая 3). В области низких температур при 235.69 К происходит фазовый переход первого рода [452], далее в области до 950 К теплоемкость плавно возрастает с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей. Необходимо отметить, полученные значения теплоемкостей, полученные в настоящей работе и работе [452] в области их перекрывания, совпадают в пределах погрешности измерений.

Как видно из рисунка 4.1.8.2, температурные зависимости теплоемкостей $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ идентичны друг другу, возможно это связано с тем, что колебательные свойства этих двух кристаллических решеток близки, что согласуется с родственным характером структурных типов лангбейнита и коснарита, которым они принадлежат [394]. С ростом температуры эти различия увеличиваются.

Теплоемкость изученных фосфатов при высоких температурах приближается к значениям, оцененным по правилу Дюлонга-Пти $C_p^0 = 3RN$ (R – универсальная газовая постоянная, N – число атомов, приходящееся на одну формульную единицу). Рассчитанные и экспериментальные значения, например, при 700 К достаточно близки и составили 473.9 и 532 Дж/(К·моль) для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, 449.0 и 464 Дж/(К·моль) для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 174.6 и 166 Дж/(К·моль) для CsMgPO_4 соответственно.

Термодинамические функции $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4

Для расчета стандартных термодинамических функций $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ оценочные значения теплоемкости от 8 к 0 К экстраполировали по степенной зависимости $C_p^0 = 0.00038 \cdot T^{3.656}$. Приведенное уравнение с указанными параметрами описывает значения C_p^0 образца в интервале $T = (8–10)$ К с погрешностью $\pm 2\%$. Термодинамические функции кристаллического $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (таблица 4.1.8.5) были рассчитаны в интервале температур от $T \rightarrow 0$ до 1140 К.

Термодинамические функции кристаллических $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и CsMgPO_4 рассчитаны в интервале температур (320–950 К), и (340–950 К) соответственно. За основу приняты значения теплоемкости и термодинамические функции из литературных источников [107, 452]. Значения $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропий $S^\circ(T)$ рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$, и функции Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах. Сглаженные значения теплоемкости вместе с термодинамическими функциями приведены с шагом 5–10 К до 298.15 К и с шагом 50 К при $T > 350$ К в таблице 4.1.8.5 для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, в таблице 4.1.8.6 для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, в таблице 4.1.8.7 для CsMgPO_4 .

Таблица 4.1.8.5 – Термодинамические функции $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$; $M = 699.7138$ г/моль. $p^\circ = 0.1$ МПа

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(T)]$ (кДж/моль)
0	0	0	0	0
5	0.135	0.000145	0.0369	0.0000397
8	0.743	0.00129	0.206	0.000354
10	1.69	0.00366	0.466	0.000999
15	5.44	0.0205	1.78	0.00621
20	11.45	0.06194	4.121	0.02049
25	20.06	0.1401	7.575	0.04928
30	30.34	0.2654	12.11	0.09796
35	42.53	0.4471	17.68	0.1716
40	55.92	0.6928	24.22	0.2759
45	69.40	1.006	31.58	0.4153
50	81.94	1.385	39.56	0.5932
60	102.6	2.312	56.42	1.073
70	119.8	3.426	73.55	1.723
80	136.1	4.705	90.61	2.544
90	152.0	6.146	107.6	3.535
100	166.9	7.742	124.4	4.695
110	180.3	9.478	140.9	6.022
120	192.1	11.34	157.1	7.512
130	202.9	13.32	172.9	9.163
140	213.8	15.40	188.4	10.97
150	224.7	17.59	203.5	12.93
160	236.5	19.90	218.4	15.04
170	247.4	22.32	233.0	17.30
180	257.6	24.85	247.5	19.70
190	267.5	27.47	261.7	22.24
200	277.0	30.20	275.6	24.93
210	286.2	33.01	289.4	27.76
220	295.0	35.92	302.9	30.72
230	303.2	38.91	316.2	33.81
240	311.0	41.98	329.3	37.04
250	318.3	45.13	342.1	40.40
260	325.4	48.35	354.7	43.88
270	332.3	51.63	367.1	47.49
280	339.2	54.99	379.3	51.22
290	346.4	58.42	391.4	55.08
298.15	352.5	61.27	401.0	58.31
300	353.9	61.92	403.2	59.05
310	361.8	65.50	415.0	63.14
320	369.9	69.16	426.6	67.35
330	377.7	72.90	438.1	71.67
340	383.6	76.71	449.5	76.11
350	389	80.6	461	80.7
400	415	101	514	105
450	439	122	565	132
500	460	145	612	161

Продолжение таблицы 4.1.8.5

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(T)]$ (кДж/моль)
550	479	168	657	193
600	497	192	699	227
650	513	218	740	263
700	527	244	778	301
750	540	270	815	341
800	553	298	850	383
850	564	326	884	426
900	575	354	917	471
950	586	383	948	518
1000	597	413	978	566
1050	607	443	1008	615
1100	618	473	1036	666
1140	626	498	1058	708

$ur(C_p^\circ(T)) = \pm 0.2 \%$ ($T > 40$ К). $ur = \pm 0.3 \%$ ($80 < T/K < 332$). $ur(p) = \pm 1 \%$. (уровень достоверности = 0.68).

Таблица 4.1.8.6 – Термодинамические функции $CsZr_2(PO_4)_3$;
 $M = 600.2679$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(T)]$ (кДж/моль)
320	311	58.9	355	54.69
350	338	68.7	384	65.8
400	361	86.2	431	86.2
450	379	105	475	109
500	397	124	515	134
550	416	144	554	160
600	434	166	591	189
650	450	188	627	219
700	464	211	660	252
750	475	234	693	285
800	485	258	724	321
850	493	283	753	358
900	502	308	782	396
940	510	328	804	428

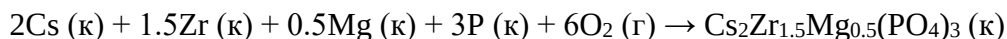
В полном виде, с шагом по 10 К термодинамические функции приведены в Таблицах Б1–Б3 Приложения Б. Предполагается, что погрешность значений функции составляет $\pm 2.5 \%$ при $T < 40$ К, $\pm 0.6 \%$ в диапазоне от 40 до 80 К и $\pm 0.3 \%$ в диапазоне от 80 до 332 К.

Таблица 4.1.8.7 – Термодинамические функции CsMgPO_4 ; $M = 252.1818$ г/моль. $p^\circ = 0.1$ МПа

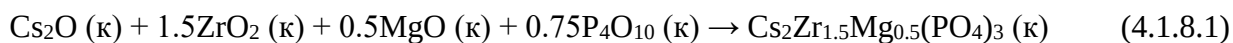
T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(T)]$ (кДж/моль)
340	132.0	29.0	182	32.9
350	134.7	30.3	186	34.8
400	142.7	37.2	205	44.6
450	147.9	44.5	222	55.4
500	153.3	52.0	238	66.9
550	159.4	59.9	254	79.6
600	165.7	67.8	268	92.8
650	172	76.2	281	106
700	178	84.9	294	121
750	183	93.9	306	136
800	187	103.2	318	151
850	192	112.7	330	168
900	196	122.4	341	184
950	200	132.3	352	202

Термодинамические функции образования $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Используя рассчитанную выше стандартную энтропию $S^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, 298.15) = (401.0 \pm 0.9)$ Дж/(К·моль) (таблица 4.1.8.5) и приведенные в литературе абсолютные энтропии простых веществ (таблица Б4 Приложения Б) была рассчитана стандартная мольная энтропия образования исследуемого фосфата $\Delta_f S^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, 298.15) = (-1197.8 \pm 0.3)$ Дж/(К·моль) по соответствующему уравнению:



Аналогичным образом, используя литературные данные (таблица Б5 Приложения Б), была рассчитана энтропия реакции образования из оксидов $\Delta_r S^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, 298.15) = (-6.6 \pm 1.1)$ Дж/(К·моль), относящаяся к уравнению:



Используя определенные в разделе 4.1.7. стандартные мольные энтальпии образования $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и рассчитанные выше энтропии образования, рассчитали стандартные мольные функции Гиббса образования при 298.15 К $\Delta_f G^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, \kappa, 298.15) = \Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, \kappa, 298.15) - 298.15 \cdot \Delta_f S^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, \kappa, 298.15) = (-5150.2 \pm 6.7)$ кДж/моль и функции Гиббса реакций их образования из оксидов $\Delta_r G^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, \kappa, 298.15) = \Delta_r H^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, \kappa, 298.15) - 298.15 \cdot \Delta_r S^\circ(\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3, \kappa, 298.15) = (-951.6 \pm 6.5)$ кДж/моль.

Стандартные термодинамические функции реакций образования фосфатов $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и CsMgPO_4 из двойных оксидов ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$) при 298.15 К были рассчитаны по уравнениям:



с использованием литературных данных по соответствующим термоциклам. Погрешности термодинамических функций образования вычисляли как среднее квадратичное отклонение погрешностей функций всех участников обозначенных выше реакций образования. В таблице 4.1.8.8 представлены стандартные термодинамические функции образования изученных Cs-содержащих фосфатов и термодинамические функции реакций образования из оксидов при $T = 298.15$ К. Функции Гиббса образования являются отрицательными величинами, поэтому все представленные вещества термодинамически стабильны относительно образующих их оксидов и элементов при стандартных условиях. При этом энтальпийное слагаемое играет определяющую роль по сравнению с энтропийным слагаемым.

Термодинамические функции реакций получения $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4

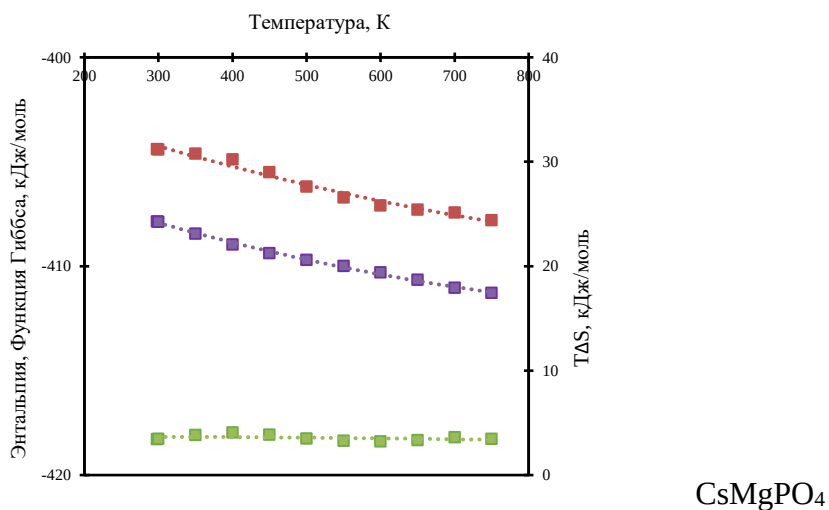
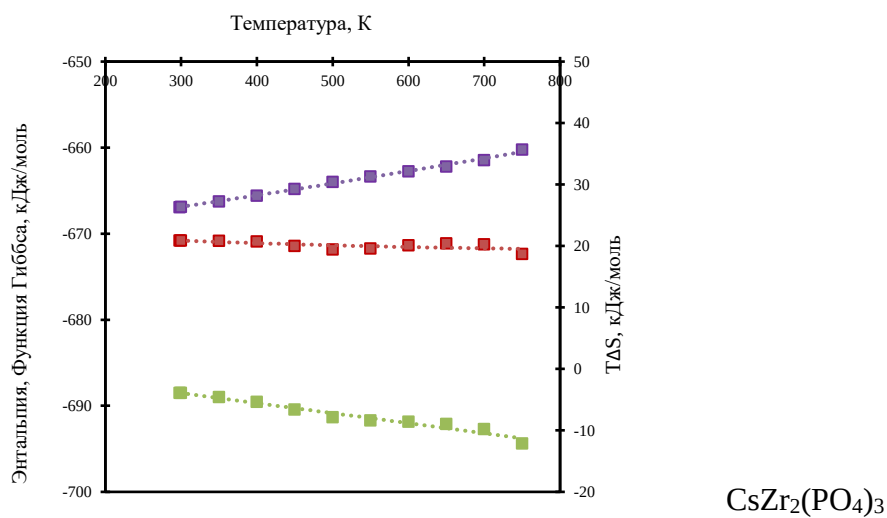
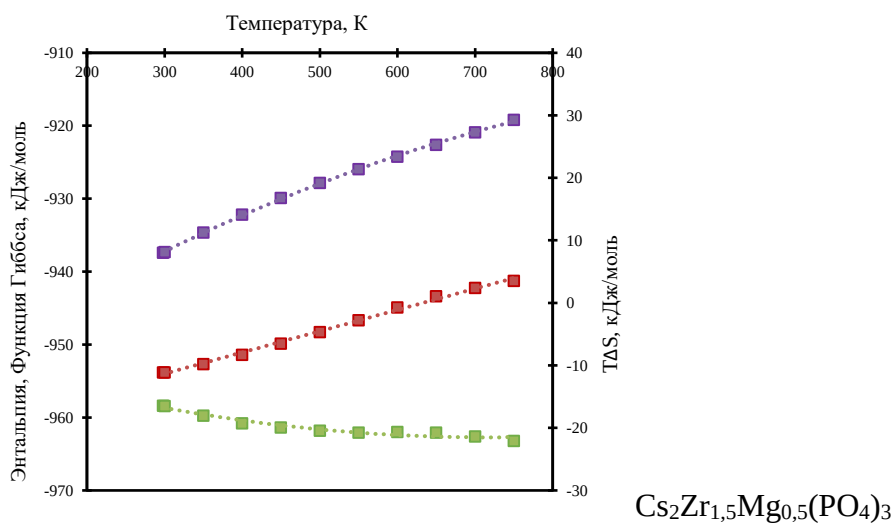
Учитывая потенциальное применение фосфатов циркония в радиохимических технологиях, важно провести термодинамический анализ реакций их получения. Традиционно эти фосфаты получают смешением растворов солей (нитратов или хлоридов) цезия, магния, циркония с последующим добавлением осадителя фосфата аммония. По нашим сведениям, термодинамические данные (в частности, теплоемкости и энтропии) для солей циркония отсутствуют в литературе, поэтому в качестве основной модельной реакции получения изучаемых соединений можно рассмотреть их образование из двойных оксидов, представленное выше. Расчет зависимостей $\Delta_r H^\circ = f(T)$, $\Delta_r S^\circ = f(T)$, $\Delta_r G^\circ = f(T)$ от температуры проводили по уравнениям:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_r(nC_p)^\circ (T - 298.15),$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_r(nC_p)^\circ \ln(T/298.15),$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T),$$

В расчетах использовали полученные нами температурные зависимости теплоемкости фосфатов (таблицы 4.1.8.5–4.1.8.7) и литературные температурные зависимости теплоемкостей оксидов (Таблица Б6 Приложения Б). Результаты расчетов в области температур от 298.15 до 750 К (рисунок 4.1.8.4.) показывают, что зависимость каждой термодинамической функции от температуры выражена слабо и практически лежит в пределах погрешностей измерений и расчетов. Вероятно, что для проведения оценочных термодинамических расчетов подобных реакций с участием изучаемых соединений при повышенных температурах можно использовать значения термодинамических функций участников реакций при 298.15 К с достаточной для практики точностью. Из рисунка также видно, что характер температурной зависимости энтальпийного слагаемого $\Delta_r H^\circ = f(T)$ определяет общий тренд функции Гиббса образования из оксидов $\Delta_r G^\circ = f(T)$.



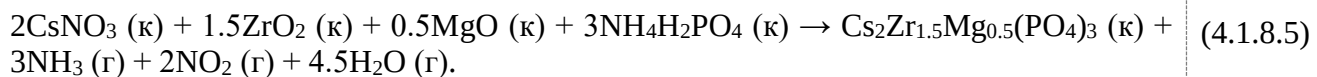
■ – энтальпия $\Delta_r H$; ■ – $T\Delta_r S$; ■ – функция Гиббса $\Delta_r G$ образования из оксидов

Рисунок 4.1.8.4 – Температурные зависимости термодинамических функций реакций образования из оксидов ($\Delta_r H$; $T\Delta_r S$; $\Delta_r G$) для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 .

Таблица 4.1.8.8 – Стандартные термодинамические функции образования Cs-содержащих фосфатов, и функции реакций их образования из оксидов при $T = 298.15 \text{ K}$

Вещество	S° , Дж/(К·моль)	$\Delta_f S^\circ$, Дж/(К·моль)	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(К·моль)	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль
$\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	401.0 ± 0.9	-1197.8 ± 0.3	-6.6 ± 1.1	-5507.3 ± 6.7	-953.6 ± 6.5	-5150.2 ± 6.7	-937.2 ± 6.5
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	332.8 ± 0.7 [107]	-1129 ± 1 [107]	-13.0 ± 1.3	-5301 ± 9 [107]	-670.8 ± 9.1	-4964 ± 9 [107]	-666.9 ± 9.1
CsMgPO_4	169.3 ± 0.5 [452]	-400.0 ± 0.7 [452]	-11.6 ± 1.2	-1931 ± 5 [452]	-404.4 ± 5.2	-1812 ± 5 [452]	-407.9 ± 5.2

С практической точки зрения интерес может представлять твердофазное получение $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ по реакциям:



По указанным реакциям можно получить шихту для прессования в керамику. Стандартные энтальпии и энтропии реакций (4.1.8.4) и (4.1.8.5) при 298.15 К были рассчитаны по стандартным параметрам образования $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и по литературным данным о термодинамических параметрах других участников реакций (4.1.8.4) и (4.1.8.5) (Таблица Б7 Приложения Б). Энтальпии реакций (4.1.8.4) и (4.1.8.5) ($\Delta_{\text{r},4.1.8.4}\text{H}^\circ(298.15) = 496.3 \pm 7.2$ кДж/моль; $\Delta_{\text{r},4.1.8.5}\text{H}^\circ(298.15) = 632.6 \pm 7.3$ кДж/моль) являются положительными, вероятно потому, что затраты энергии на разрыв связей в исходных кристаллах превышают энергию образующихся связей в продуктах реакции. Поскольку реакции (4.1.8.4) и (4.1.8.5) идут с образованием газообразных продуктов, их энтропии тоже положительны ($\Delta_{\text{r},4.1.8.4}\text{S}^\circ(298.15) = 1265.7 \pm 0.6$ Дж/(К·моль); $\Delta_{\text{r},4.1.8.5}\text{S}^\circ(298.15) = 1456.0 \pm 0.8$ Дж/(К·моль)). Поэтому для реакций синтеза (4.1.8.4) и (4.1.8.5) при 298.15 К функции Гиббса положительны: ($\Delta_{\text{r},4.1.8.4}\text{G}^\circ(298.15) = 119.0 \pm 7.2$ кДж/моль; $\Delta_{\text{r},4.1.8.5}\text{G}^\circ(298.15) = 198.5 \pm 7.3$ кДж/моль).

Стандартные термодинамические функции реакций синтеза (4.1.8.4) и (4.1.8.5) при повышенных температурах находили, считая, что алгебраические суммы теплоемкостей участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов $\Delta(\text{pCp})^\circ$ являются постоянными величинами в интервале температур от 298.15 К до T . Расчеты выполнили до температуры разложения дигидрофосфата аммония [453], результаты представлены в Таблице 4.1.8.9 и на рисунке 4.1.8.5.

Таблица 4.1.8.9 – Стандартные термодинамические функции реакций получения (4.1.8.4–4.1.8.5) при разных температурах. $\Delta(\text{pCp})_{4.1.8.4}^\circ = (0.39 \pm 0.63)$ Дж/(К·моль); $\Delta(\text{pCp})_{4.1.8.5}^\circ = (-36.02 \pm 0.64)$ Дж/(К·моль)

T, K	$\Delta_{\text{r},4.1.8.4}\text{H}^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_{\text{r},4.1.8.5}\text{H}^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_{\text{r},4.1.8.4}\text{S}^\circ,$ Дж/(К·моль)	$\Delta_{\text{r},4.1.8.5}\text{S}^\circ,$ Дж/(К·моль)	$\Delta_{\text{r},4.1.8.4}\text{G}^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_{\text{r},4.1.8.5}\text{G}^\circ,$ кДж/моль
298.15	496.3	632.6	1265.7	1456	119.0	198.5
300	496.3	632.6	1265.7	1456.3	116.6	195.7
350	496.4	630.8	1265.7	1461.8	53.4	119.1
400	496.4	629.0	1265.8	1466.6	–9.9	42.3
450	496.4	627.2	1265.8	1470.9	–73.2	–34.7

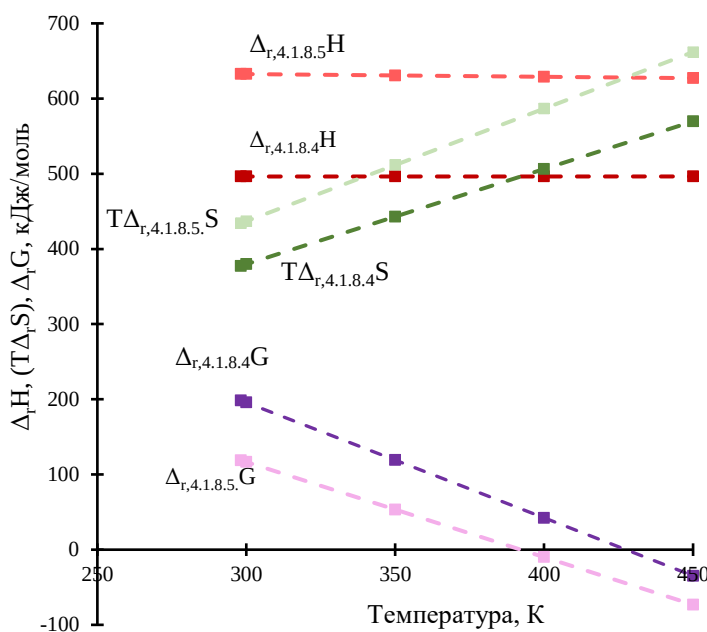
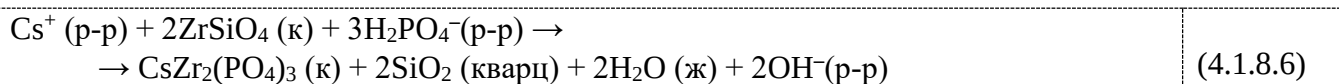


Рисунок 4.1.8.5 – Температурные зависимости термодинамических функций реакций твердофазного получения $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

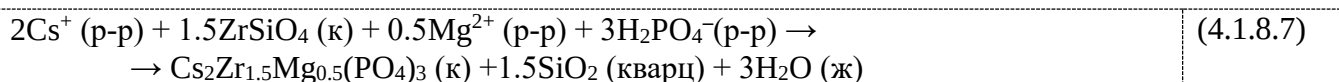
Как видно из рисунка 4.1.8.5, энтальпийное слагаемое ($T\Delta_r S^\circ$) с повышением температуры растет, приводя к тому, что функция Гиббса реакции становится отрицательной, начиная с некоторой температуры. Таким образом, равновесие реакции синтеза сдвигается в сторону продуктов реакции только при достижении определенной температуры $T > (\Delta_r H^\circ)/(\Delta_r S^\circ) = 392$ К (для хлорида, реакция (4.1.8.4)) и $T > (\Delta_r H^\circ)/(\Delta_r S^\circ) = 427$ К (для нитрата, реакция (4.1.8.5)). На практике, по кинетическим причинам, реакцию проводят при более высокой температуре. Полученные нами данные аналогичны полученным ранее для подобных твердофазных реакций образования $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ $T > 410$ К [107], CsMgPO_4 $T > 483$ К [452].

Составы $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ были сконструированы на основе принципов изоморфных замещений в формульных типах природных минералов лангбейнита и коснарита [8, 394]. До сих пор эти соединения не были обнаружены в природе. Собственно, фосфаты циркония являются редкими минералами. Из них известны гайнезит $\text{NaCs}(\text{Be},\text{Li})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$ и коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, которые являются поздними гидротермальными минералами и могут быть образованы в результате разрушения циркона и берилла. Анализ литературных данных [9, 454] показывает, что коснарит был найден в пустотах гранитных пегматитов, образовавшихся в магматических и метаморфических процессах. Причем фосфаты – это единственные собственные минералы циркония, кроме циркона, известные в гранитных пегматитах. Встречаются они и в гидротермалитах щелочных массивов, где входят в состав наиболее поздних низкотемпературных ассоциаций. Коснарит обнаружен в ассоциациях с сидеритом, эосфоритом, апати-

том, кварцем, альбитом, лепидолитом и бериллом. Зная происхождение коснарита и сопутствующие ему минералы, можно предположить его образование совместно с кварцем в результате разрушения циркона по реакции (4.1.8.6)



полагая, что остальные ионы в этой реакции выщелачиваются из минералов, сопутствующих коснариту. Используя литературные данные о функциях Гиббса образования участников реакции (4.1.8.6) (Таблица Б8 Приложения Б), провели оценку функций Гиббса: $\Delta_{\text{г}, 4.1.8.6} G^\circ(298.15 \text{ K}) = -1762 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{г}, 4.1.8.6} G^\circ(323.15 \text{ K}) = -1869 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{г}, 4.1.8.6} G^\circ(373.15 \text{ K}) = -1854 \text{ кДж/моль}$. Аналогично можно предположить образование лангбейнита $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3 (\text{к})$ по реакции (4.1.8.7):



Используя литературные данные о функциях Гиббса образования участников реакции (4.1.8.7) (Таблица Б8 Приложения Б), рассчитали $\Delta_{\text{г}, 4.1.8.7} G^\circ(298.15 \text{ K}) = 88 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{г}, 4.1.8.7} G^\circ(323.15 \text{ K}) = -85 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{г}, 4.1.8.7} G^\circ(373.15 \text{ K}) = -92 \text{ кДж/моль}$. Вероятно, модельные равновесия (4.1.8.6) и (4.1.8.7) будут сдвинуты в сторону образования кристаллических цезий содержащих фосфатов при невысоких температурах, подтверждая обнаружения фосфат-циркониевых минералов в низкотемпературных ассоциациях. Тот факт, что цезий-циркониевые фосфаты не обнаружены в природе, вероятно, связан с тем, что они не образуют больших скоплений.

4.1.9. Результаты получения керамических образцов фосфатов структурного типа NZP

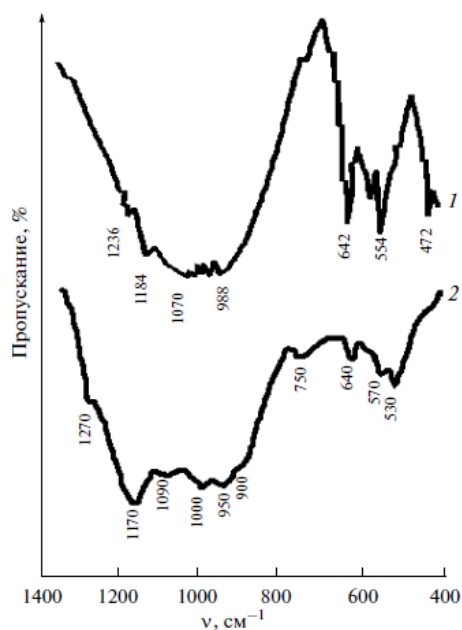
При рассмотрении вопросов применения фосфатов в той или иной области, возникает проблема получения на их основе высокоплотной керамики с однородной микроструктурой.

В данном разделе представлены результаты получения керамических образцов фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$, относящихся к структурному типу NZP, методом электроимпульсного плазменного спекания, которые опубликованы в работе [341].

Синтез и характеристика порошкообразных образцов

Исходные порошки для получения керамик были получены по методикам, описанным в Главе 2. Синтезированные образцы представляли собой белые кристаллические порошки. Ана-

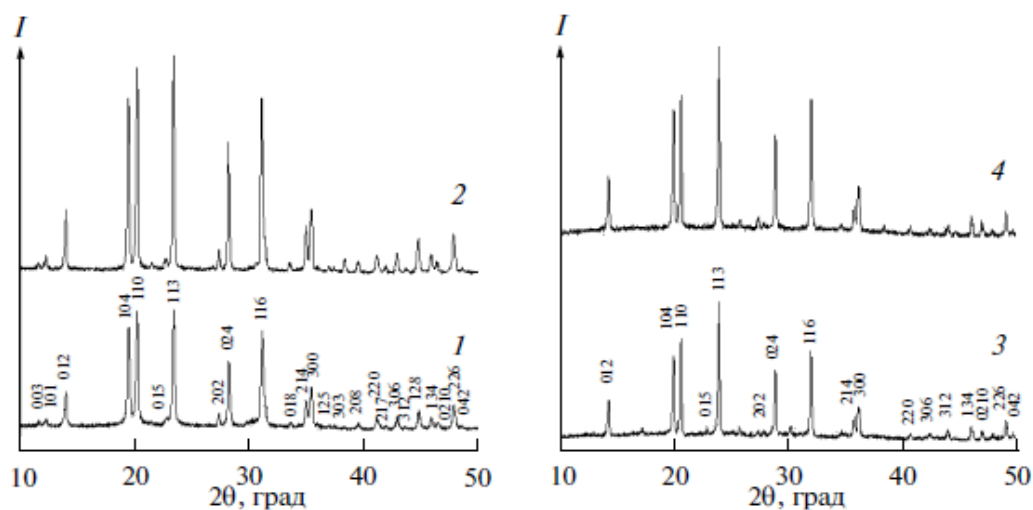
лиз их ИК-спектров свидетельствует о принадлежности приготовленных соединений к классу ортофосфатов (рисунок 4.1.9.1).



(1) – $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; (2) – $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$

Рисунок 4.1.9.1 – ИК-спектры фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$

На рентгенограммах фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ (после термостатирования при 1073 и 1173 К) присутствуют рефлексы, характерные для структуры NZP (рисунок 4.1.9.2, кривые 1 и 3). Фазы индицировали как ромбоэдрические с пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}c$ соответственно: аналоги $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [455] и $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ [12].

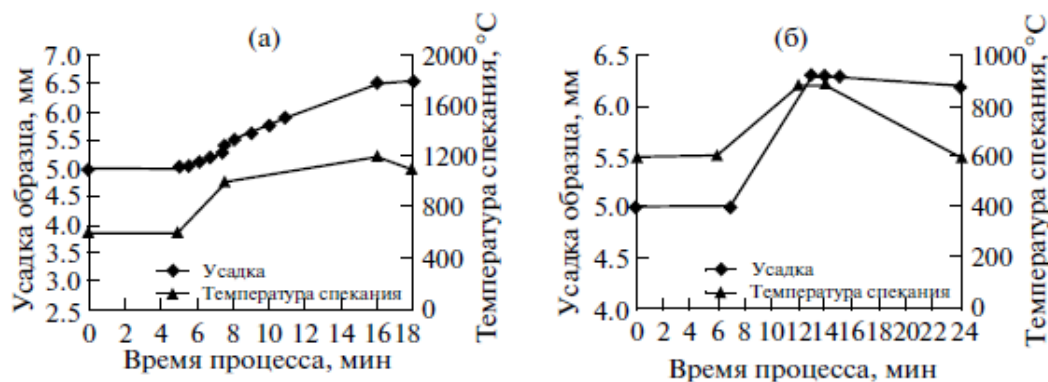


(1)– $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ до спекания; (2) – $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ после спекания;
(3) – $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ до спекания; (4) – $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ после спекания.

Рисунок 4.1.9.2. – Рентгенограммы $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ до и после спекания

Получение керамических образцов

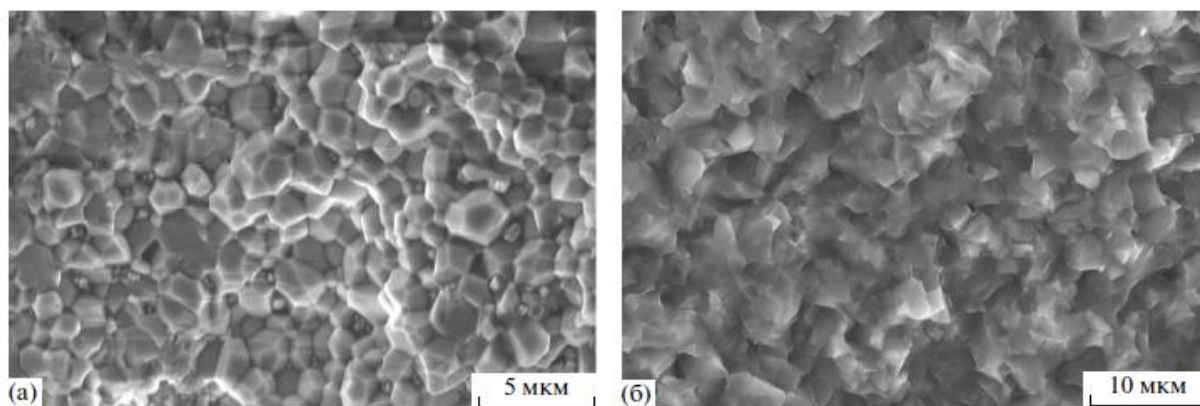
Анализ дилатометрических кривых спекания порошков $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ показывает, что усадка $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ заканчивается при 1473 К (рисунок 4.1.9.3 а). Время спекания составляет 12 мин, максимальная скорость усадки имеет место при 1473 К. Монолитные образцы керамики получают при охлаждении от 873 К со скоростью 50 К/мин. Из кривых спекания очевидно, что усадка порошка $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ заканчивается при 1093 К, время спекания составляет 3 мин (рисунок 4.1.9.3 б). Максимальная скорость усадки достигается при 1023–1053 К. Монолитная керамика образовалась при охлаждении от 1153 до 873 К со скоростью 10 К/мин и от 873 К до комнатной температуры со скоростью 50 К/мин. Большая скорость охлаждения приводила к ее растрескиванию.



(а) – $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; (б) – $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$

Рисунок 4.1.9.3. – Циклы нагрева и дилатометрические кривые процессов спекания.

Различие в поведении образцов при охлаждении может быть обусловлено различием приблизительно в 1.5–2 раза значений анизотропии их теплового расширения: $|\Delta\alpha| = 22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ [330], $|\Delta\alpha| = (13\text{--}15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [456]. Фазовый состав при спекании, по данным РФА, сохраняется: положения и относительные интенсивности отражений до и после спекания идентичны (рисунок 4.1.9.2, кривые 2 и 4). Интенсивность дифракционных максимумов увеличивается в 2 раза. Идентичность рентгенограмм порошка и керамики на основе $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$, а, следовательно, сохранение исходного фазового состава исключает возможность изменения степени окисления входящих в фосфат элементов – Fe и Nb (иначе неизбежным было бы появление на дифрактограммах рефлексов дополнительных фаз). По результатам СЭМ, микроструктура спеченных образцов плотная и однородная (рисунок 4.1.9.4). Для керамики $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет место образование кристаллитов равноосной формы с распределением их по размеру в пределах 0.5–2.5 мкм. Характер излома интеркристаллитный (рисунок 4.1.9.4 а). Для керамики $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ определение формы и размера зерен затруднено. Характер излома в основном транскристаллитный (рисунок 4.1.9.4 б).



(а) – $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; (б) – $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$

Рисунок 4.1.9.4. – Данные СЭМ полученных керамик $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$.

Плотности керамических образцов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ имели значения 3.17 и 3.23 г/см³, что составляет 99.1 и 99.9% от теоретических (3.20 и 3.23 г/см³). Эти характеристики превышают известные данные для фосфатов семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

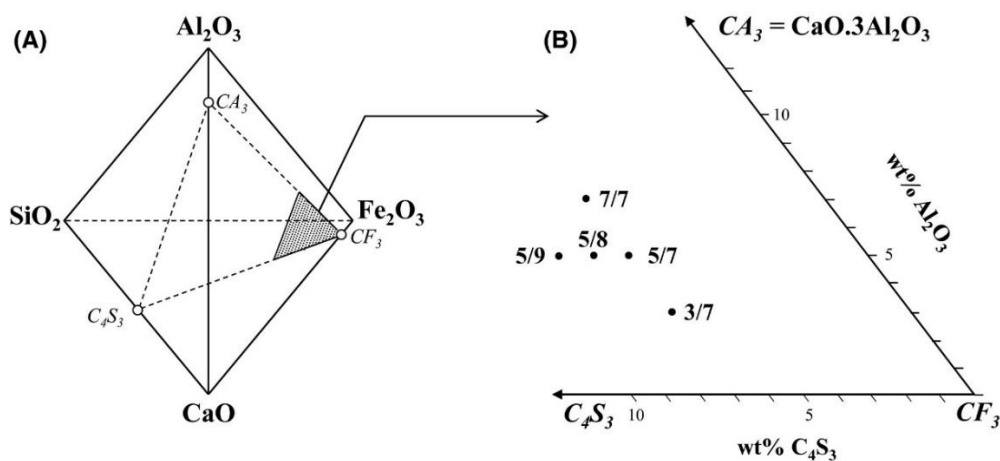
Микротвердость керамических образцов $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ составила 5.40 и 4.66 ГПа, соответственно.

4.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛИКОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ

В данном разделе представлены результаты изучения термодинамических свойств силикоферритов кальция и алюминия, которые опубликованы в работах [342, 389].

Характеристика образцов

В работе были изучены две серии твердых растворов силикоферритов кальция и алюминия, составы которых были специально подобраны для обеспечения содержания Al_2O_3 и $(4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2, (\text{C}_4\text{S}_3))$, близкого к составам фаз SFCA, встречающихся в промышленности. Состав SFCA-I был аналогичен составу, классифицированному в работе [134] как однофазный SFCA-I. Место составов изучаемых фаз в псевдотройной системе $\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF}_3) - \text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_3) - 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2(\text{C}_4\text{S}_3)$, обозначаемой в литературе как $\text{CF}_3 - \text{CA}_3 - \text{C}_4\text{S}_3$, показано на рисунке 4.2.1. Состав SFCA-I, исследованный здесь, не лежит на плоскости $\text{CF}_3 - \text{CA}_3 - \text{C}_4\text{S}_3$ и поэтому не показан на этом рисунке.



C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃

(A) положение плоскости CF₃–CA₃–C₄S₃ в пределах системы Fe₂O₃–CaO–SiO₂–Al₂O₃, показывающей место фаз SFCA, изучаемых в работе, (B) составы синтетических фаз SFCA, изучаемых в данной работе.

Рисунок 4.2.1. Составы изучаемых фаз SFCA внутри системы Fe₂O₃–CaO–SiO₂–Al₂O₃.

Образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Согласно данным рентгеновской дифракции, все образцы содержали только искомые фазы: SFCA или SFCA-I. В качестве примера на рисунке 4.2.2 показаны рентгенограммы для SFCA 5/7 и SFCA-I.

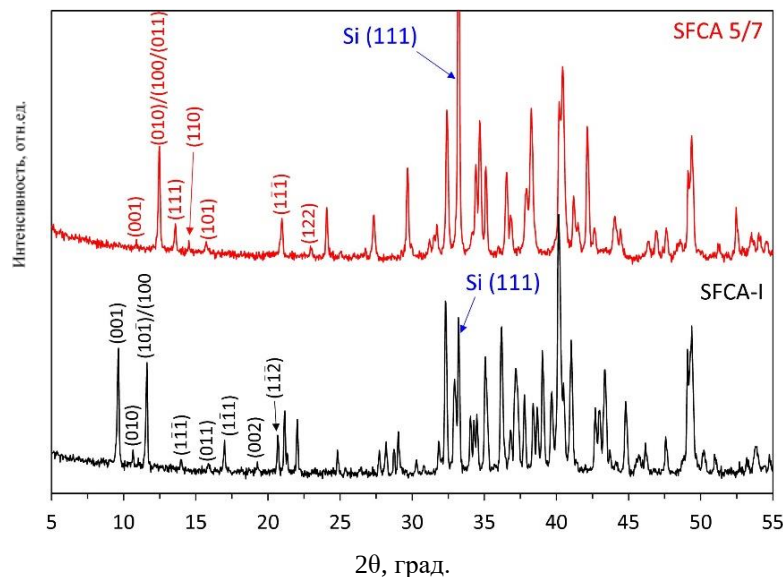


Рисунок 4.2.2 – Рентгенограммы фаз SFCA 5/7 и SFCA-I.

Дифракционные картины для всех других фаз SFCA были идентичны таковым для SFCA 5/7, но с небольшими изменениями положения и интенсивности пиков вследствие различий в составе образцов. Исследование методом сканирующей микроскопии выявило наличие следо-

вого количества гематита (Fe_2O_3) в образце SFCA-I, которое было ниже предела обнаружения методом рентгеновской дифракции.

Изменение объема элементарной ячейки фаз SFCA показано на рисунке 4.2.3 как функция концентрации Al_2O_3 и C_4S_3 ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$).

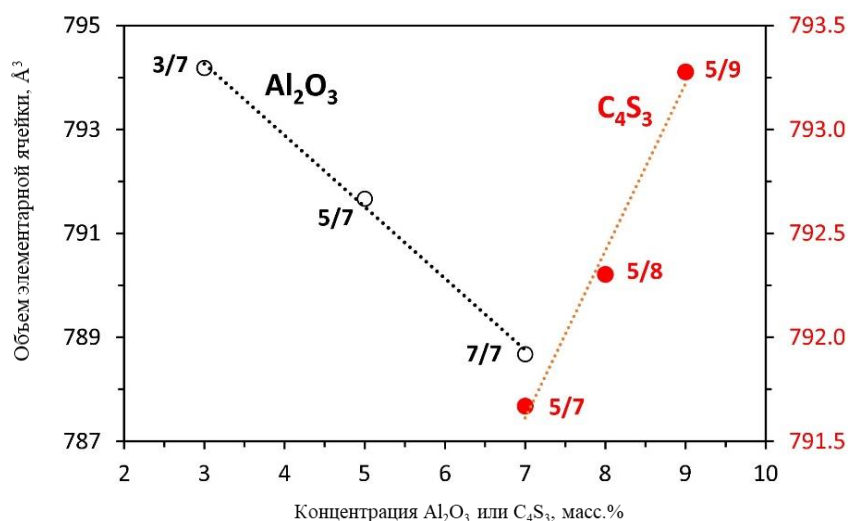


Рисунок 4.2.3 – Изменение объема элементарной ячейки фаз SFCA в зависимости от концентрации Al_2O_3 и C_4S_3 ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$).

Ярко выраженное линейное изменение объема элементарных ячеек от состава фаз на каждом графике подтверждает образование твердых растворов.

Термохимические исследования

Для определения стандартных энтальпий образования фаз SFCA в работе использовали метод калориметрии сброса-растворения в расплаве бората свинца при 1073 K.

Измеренные средние значения энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{\text{ds}}H$) приведены в таблице 4.2.1.

Стандартные энтальпии образования фаз SFCA и SFCA-I ($\Delta_{\text{f}}H^\circ$) при 298 K относятся к реакциям, представленным ниже:

$a\text{Fe (с, 298 K)} + b\text{Ca (с, 298 K)} + c\text{Si (с, 298 K)} + d\text{Al (с, 298 K)} + 10\text{O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20} \text{ (SFCA) (с, 298 K)}$	(4.2.1)
$a \text{ Fe (с, 298 K)} + b\text{Ca (с, 298 K)} + d\text{Al (с, 298 K)} + 14\text{O}_2 \text{ (g, 298 K)} \rightarrow \text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Al}_d\text{O}_{28} \text{ (SFCA-I) (с, 298 K)}$	(4.2.2)

В таблице 4.2.2 приведены термохимические циклы, используемые для определения $\Delta_{\text{f}}H^\circ$.

Практический интерес представляют реакции образования фаз SFCA и SFCA-I из оксидов, которые можно рассчитывать на формульную единицу $M_{14}O_{20}$ (или $M_{20}O_{28}$ для SFCA-I) или на брутто состав в виде 1 моль смеси оксидов:

$(a/2)Fe_2O_3$ (с, 298 К) + $bCaO$ (с, 298 К) + $cSiO_2$ (к, 298 К) + $(d/2)Al_2O_3$ (с, 298 К) → SFCA ($Fe_aCa_bSi_cAl_dO_{20}$) (с, 298 К)	(4.2.3)
$a Fe_2O_3$ (с, 298 К) + $b CaO$ (с, 298 К) + $c SiO_2$ (с, 298 К) + $d Al_2O_3$ (с, 298 К) → SFCA ($aFe_2O_3 \cdot bCaO \cdot cSiO_2 \cdot dAl_2O_3$) (с, 298 К)	(4.2.4)
$(a/2)Fe_2O_3$ (с, 298 К) + $bCaO$ (с, 298 К) + $(d/2)Al_2O_3$ (с, 298 К) → SFCA-I ($Fe_aCa_bAl_dO_{28}$) (с, 298 К)	(4.2.5)
$a Fe_2O_3$ (с, 298 К) + $b CaO$ (с, 298 К) + $d Al_2O_3$ (с, 298 К) → SFCA-I ($aFe_2O_3 \cdot bCaO \cdot dAl_2O_3$) (с, 298 К)	(4.2.6)

Наиболее важны реакции (4.2.4.) и (4.2.6). Термохимические циклы для определения энтальпий реакций образования из оксидов приведены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.1 – Составы фаз SFCA и энтальпии их сброса-растворения в расплавленном борате свинца $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ при 1073 К

Образец	Состав (в расчете на 1 моль смеси)	$\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (кДж/моль)	Состав в расчете на формульные единицы типа $\text{M}_{14}\text{O}_{20}$ и $\text{M}_{20}\text{O}_{28}$	$\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (кДж/моль)
SFCA-3/7	$0.608 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.294 \text{CaO} \cdot 0.063 \text{SiO}_2 \cdot 0.036 \text{Al}_2\text{O}_3$	113.99 ± 0.97	$\text{Fe}_{10.34}\text{Ca}_{2.50}\text{Si}_{0.54}\text{Al}_{0.61}\text{O}_{20}$	970.19 ± 8.25
SFCA-5/7	$0.588 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.291 \text{CaO} \cdot 0.062 \text{SiO}_2 \cdot 0.059 \text{Al}_2\text{O}_3$	113.42 ± 0.54	$\text{Fe}_{9.98}\text{Ca}_{2.47}\text{Si}_{0.53}\text{Al}_{1.00}\text{O}_{20}$	963.20 ± 4.59
SFCA-7/7	$0.568 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.289 \text{CaO} \cdot 0.062 \text{SiO}_2 \cdot 0.082 \text{Al}_2\text{O}_3$	110.92 ± 1.48	$\text{Fe}_{9.62}\text{Ca}_{2.45}\text{Si}_{0.53}\text{Al}_{1.39}\text{O}_{20}$	940.24 ± 12.51
SFCA-5/8	$0.574 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.298 \text{CaO} \cdot 0.070 \text{SiO}_2 \cdot 0.058 \text{Al}_2\text{O}_3$	111.82 ± 1.35	$\text{Fe}_{9.84}\text{Ca}_{2.55}\text{Si}_{0.60}\text{Al}_{1.00}\text{O}_{20}$	958.21 ± 11.53
SFCA-5/9	$0.561 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.304 \text{CaO} \cdot 0.078 \text{SiO}_2 \cdot 0.057 \text{Al}_2\text{O}_3$	110.37 ± 1.62	$\text{Fe}_{9.70}\text{Ca}_{2.62}\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.99}\text{O}_{20}$	953.76 ± 14.00
SFCA-1	$0.662 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.286 \text{CaO} \cdot 0.052 \text{Al}_2\text{O}_3$	112.27 ± 1.12	$\text{Fe}_{15.27}\text{Ca}_{3.22}\text{Al}_{1.20}\text{O}_{28}$	1291.71 ± 12.89

Таблица 4.2.2 – Термоциклы для соединений SFCA и SFCA-1

Термоциклы для силикоферритов типа SFCA	Энтальпии (ΔH), (кДж/моль)
<i>a</i> : Энтальпии реакций образования из оксидов $\Delta_f H^\circ$ при 298 К	
(1) $(a/2)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с, 298 К) + $b\text{CaO}$ (с, 298 К) + $c\text{SiO}_2$ (q, 298 К) + $(d/2)\text{Al}_2\text{O}_3$ (с, 298 К) $\rightarrow$ SFCA ($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (с, 298 К)	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$
(2) Fe_2O_3 (с, 298 К) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (sol., 1073 К)	$\Delta H_2 = 182.29 \pm 1.34$ [457]
(3) CaO (с, 298 К) $\rightarrow \text{CaO}$ (sol., 1073 К)	$\Delta H_3 = -14.41 \pm 0.55$
(4) SiO_2 (q, 298 К) $\rightarrow \text{SiO}_2$ (sol., 1073 К)	$\Delta H_4 = 47.79 \pm 0.32$ [457]
(5) Al_2O_3 (с, 298 К) $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ (sol., 1073 К)	$\Delta H_5 = 120.12 \pm 0.17$ [457]
(6) SFCA($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (с, 298 К) $\rightarrow$ SFCA($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (sol., 1073 К)	$\Delta H_6 = \Delta_{\text{ds}} H^\circ$
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 = (a/2) \cdot \Delta H_2 + b \cdot \Delta H_3 + c \cdot \Delta H_4 + (d/2) \cdot \Delta H_5 - \Delta H_6$	$\Delta_f H^\circ$
<i>b</i> : Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 К	
(1) $a\text{Fe}$ (с, 298 К) + $b\text{Ca}$ (с, 298 К) + $c\text{Si}$ (с, 298 К) + $d\text{Al}$ (с, 298 К) + 10O_2 (g, 298 К) $\rightarrow$ SFCA ($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (с, 298 К)	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$

Продолжение таблицы 4.2.2

(2) $2\text{Fe(s, 298 K)} + 1.5\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_2 = -825.50 \pm 1.3$ [415]
(3) $\text{Ca(s, 298 K)} + 0.5\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{CaO(s, 298 K)}$	$\Delta H_3 = -635.09 \pm 0.88$ [415]
(4) $\text{Si(s, 298 K)} + \text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{quartz, 298 K})$	$\Delta H_4 = -910.857 \pm 1.7$ [415]
(5) $2\text{Al(s, 298 K)} + 1.5\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_5 = -1675.692 \pm 1.2$ [415]
(6) $(a/2)\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) + b\text{CaO(s, 298 K)} + c\text{SiO}_2(\text{q, 298 K}) + (d/2)\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) \rightarrow \text{SFCA}(\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20})(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_6 = \Delta_r H^\circ$
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 = \Delta H_6 + (a/2) \cdot \Delta H_2 + b \cdot \Delta H_3 + c \cdot \Delta H_4 + (d/2) \cdot \Delta H_5$	$\Delta_f H^\circ$
Термоциклы для ферритов типа SFCA-1	
<i>a</i> : Энтальпии реакций образования из оксидов $\Delta_r H^\circ$ при 298 К	
(1) $(a/2)\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) + b\text{CaO(s, 298 K)} + (d/2)\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) \rightarrow \text{SFCA-I}(\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Al}_d\text{O}_{28})(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ$
(2) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{dis., 1073 K})$	$\Delta H_2 = 182.29 \pm 1.34$ [457]
(3) $\text{CaO(s, 298 K)} \rightarrow \text{CaO(dis., 1073 K)}$	$\Delta H_3 = -14.41 \pm 0.55$
(4) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{dis., 1073 K})$	$\Delta H_4 = 120.12 \pm 0.17$ [457]
(5) $\text{SFCA-I}(\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Al}_d\text{O}_{28})(\text{s, 298 K}) \rightarrow \text{SFCA}(\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Al}_d\text{O}_{28})(\text{dis., 1073 K})$	$\Delta H_5 = \Delta_{\text{ds}} H^\circ$
$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 = (a/2) \cdot \Delta H_2 + b \cdot \Delta H_3 + (d/2) \cdot \Delta H_4 - \Delta H_5$	$\Delta_r H^\circ$
<i>b</i> : Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 К	
(1) $a\text{Fe(s, 298 K)} + b\text{Ca(s, 298 K)} + d\text{Al(s, 298 K)} + 14\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{SFCA-I}(\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Al}_d\text{O}_{28})(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$
(2) $2\text{Fe(s, 298 K)} + 1.5\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_2 = -825.50 \pm 1.3$ [415]
(3) $\text{Ca(s, 298 K)} + 0.5\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{CaO(s, 298 K)}$	$\Delta H_3 = -635.09 \pm 0.88$ [415]
(4) $2\text{Al(s, 298 K)} + 1.5\text{O}_2(\text{g, 298 K}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_4 = -1675.692 \pm 1.2$ [415]
(5) $(a/2)\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) + b\text{CaO(s, 298 K)} + (d/2)\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s, 298 K}) \rightarrow \text{SFCA-I}(\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Al}_d\text{O}_{28})(\text{s, 298 K})$	$\Delta H_6 = \Delta_r H^\circ$
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 = \Delta H_6 + (a/2) \cdot \Delta H_2 + b \cdot \Delta H_3 + (d/2) \cdot \Delta H_5$	$\Delta_f H^\circ$

Как видно из таблицы 4.2.3, энтальпии реакций образования фаз SFCA из образующих их бинарных оксидов (уравнение 4.2.4) равны нулю в пределах экспериментальной погрешности, тогда как SFCA-I (уравнение 4.2.6.) имеет небольшую положительную величину (10.5 кДж/моль).

Таблица 4.2.3 – Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) и энтальпии образования из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при 298 К, кДж/моль, фаз SFCA в расчете на 1 моль смеси оксидов

Образец	Состав	$\Delta_r H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)
SFCA-3/7	$0.608\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.294\text{CaO} \cdot 0.063\text{SiO}_2 \cdot 0.036\text{Al}_2\text{O}_3$	-0.1 ± 1.8	-806.4 ± 3.2
SFCA-5/7	$0.588\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.291\text{CaO} \cdot 0.062\text{SiO}_2 \cdot 0.059\text{Al}_2\text{O}_3$	-0.4 ± 1.6	-825.9 ± 3.1
SFCA-7/7	$0.568\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.289\text{CaO} \cdot 0.062\text{SiO}_2 \cdot 0.082\text{Al}_2\text{O}_3$	1.3 ± 2.1	-845.0 ± 3.4
SFCA-5/8	$0.574\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.298\text{CaO} \cdot 0.070\text{SiO}_2 \cdot 0.058\text{Al}_2\text{O}_3$	-1.2 ± 2.0	-825.2 ± 3.3
SFCA-5/9	$0.561\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.304\text{CaO} \cdot 0.078\text{SiO}_2 \cdot 0.057\text{Al}_2\text{O}_3$	-1.9 ± 2.2	-824.7 ± 3.4
SFCA-1	$0.662\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.286\text{CaO} \cdot 0.052\text{Al}_2\text{O}_3$	10.5 ± 1.8	-804.7 ± 2.7

Вероятно, это может говорить о меньшей термодинамической стабильности фазы SFCA-I, чем пяти изученных фаз SFCA и согласуется с более узким диапазоном состава, в котором существует SFCA-I, как было отмечено в главе 2. Фазы SFCA содержат оксид кремния, тогда как изученный образец SFCA-I его не содержит и, как отмечено в главе 2, имеет несколько иную структуру. Таким образом, вероятно, что включение оксида кремния в структуру силикоферритов оказывает небольшое энергетически стабилизирующее воздействие на эти родственные семейства материалов. Предполагая, что теплоемкости изучаемых фаз при 298-1673 К близки к теплоемкости смеси бинарных оксидов, можно ожидать, что их энтальпии образования при температурах, используемых в доменной печи, также будут близки к нулю.

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, но может повлиять на температуры плавления и на соотношение твердых и жидких фаз в шлаке при различных температурах.

Значения энтальпии образования соединений SFCA можно использовать для получения других данных о различных химических процессах с их участием, имеющих практическое применение. Мы использовали их энтальпии образования из оксидов для прогнозирования энтальпий сброса-растворения образцов SFCA в шлак состава: CaO (45.9 мол. %), SiO₂ (35.1 мол. %), Al₂O₃ (8.3 мол. %), MgO (10.7 мол. %) при 1723 К. Этот шлак является модельным составом доменного шлака.

Термохимические циклы для расчета искоемых величин представлены в таблице 4.2.4.

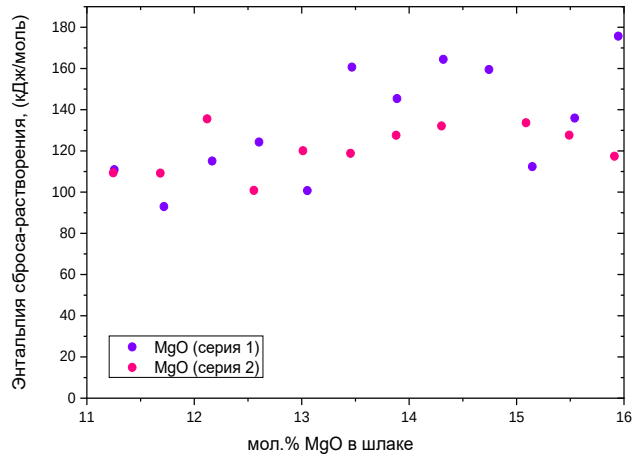
Таблица 4.2.4 – Термоциклы для предсказания энтальпий сброса-растворения SFCA в шлаке

Реакции термоцикла	Энтальпии (ΔH), (кДж/моль)
(1) $(a/2)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с, 298 К) + $b\text{CaO}$ (с, 298 К) + $c\text{SiO}_2$ (q, 298 К) + $(d/2)\text{Al}_2\text{O}_3$ (с, 298 К) $\rightarrow$ SFCA($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (с, 298 К)	$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ$
(2) Fe_2O_3 (с, 298 К) $\rightarrow$ Fe_2O_3 (sol, 1723 К)	$\Delta H_2 = 484.3 \pm 20.8$ *
(3) CaO (с, 298 К) $\rightarrow$ CaO (sol, 1723 К)	$\Delta H_3 = 70.1 \pm 2.4$
(4) SiO_2 (q, 298 К) $\rightarrow$ SiO_2 (sol, 1723 К)	$\Delta H_4 = 77.4 \pm 4.4$
(5) Al_2O_3 (с, 298 К) $\rightarrow$ Al_2O_3 (sol, 1723 К)	$\Delta H_5 = 214.7 \pm 11.4$
(6) SFCA($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (с, 298 К) $\rightarrow$ SFCA($\text{Fe}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_{20}$) (sol, 1723 К)	$\Delta H_6 = ?$
$\Delta H_6 = (a/2)*\Delta H_2 + b*\Delta H_3 + c*\Delta H_4 + (d/2)*\Delta H_5 - \Delta_r H^\circ$	$\Delta_{ds}H$ (SFCA) = ΔH_6

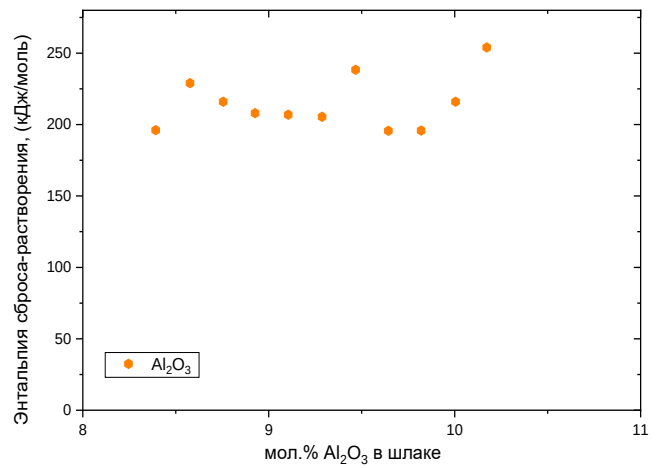
* – данные экспериментов, проведенных в воздушной атмосфере.

Значения энтальпий сброса-растворения оксидов MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Fe_2O_3 в 4-х компонентной системе (шлаке) состава CaO (45.9 мол. %), SiO_2 (35.1 мол. %), Al_2O_3 (8.3 мол. %), MgO (10.7 мол. %) были измерены непосредственно с помощью высокотемпературной калориметрии при 1723 К. Особенности приготовления 4-х компонентного шлака и проведения калориметрического эксперимента при 1723 К подробно изложены в главе 3.

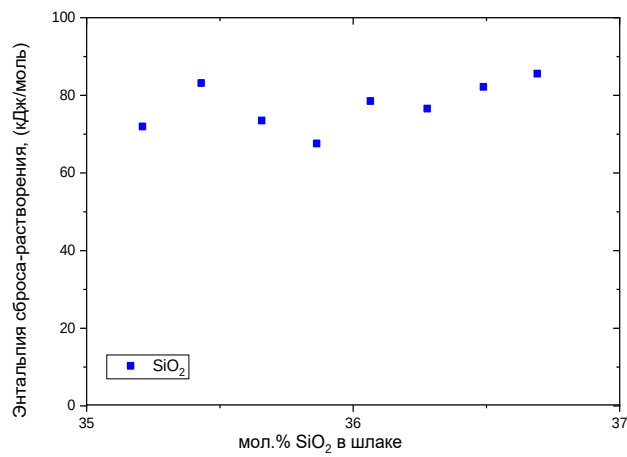
Результаты отдельных опытов показаны на рисунке 4.2.4 как функция энтальпии сброса-растворения от мольной доли растворенного вещества. Концентрация оксида в расплаве после завершения калориметрического эксперимента (до 10 таблеток) изменялась на 0.13 мол. % для Fe_2O_3 ; 0.17 мол. % для Al_2O_3 ; 0.16 мол. % для CaO; 0.34 мол. % для MgO; 0.2 мол. % для SiO_2 . Мы видим возможную концентрационную зависимость (в сторону более эндотермических значений $\Delta_{ds}H$ с увеличением количества растворенного вещества), но нет четкой концентрационной зависимости в исследуемом диапазоне состава для CaO, MgO, Al_2O_3 и SiO_2 (рисунок 4.2.4 а–г) (за пределами экспериментальной ошибки): наблюдается разброс данных в пределах экспериментальной ошибки.



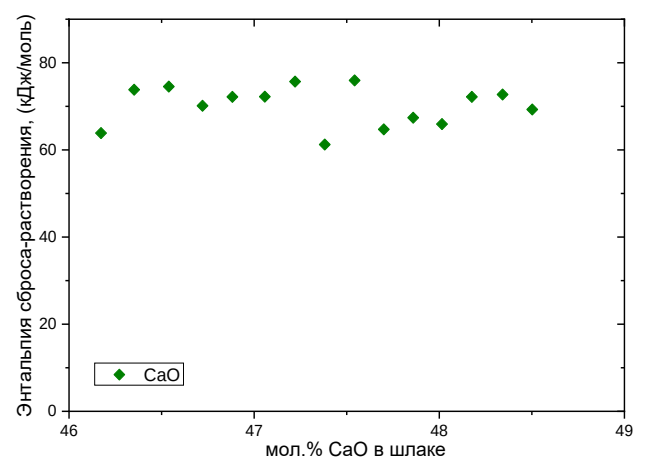
(а)



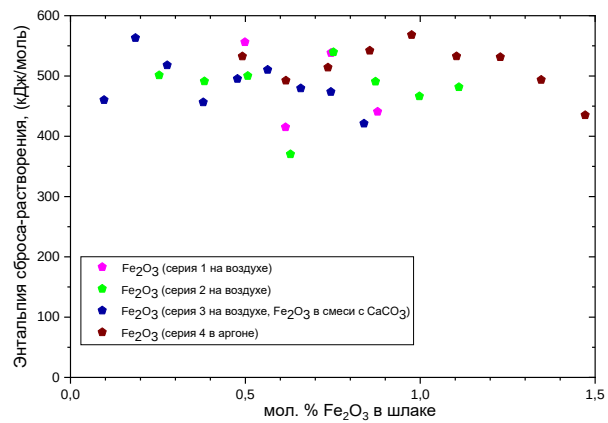
(б)



(в)



(г)



(д)

(а) – MgO , (б) – Al_2O_3 , (в) – SiO_2 , (г) – CaO , (д) – Fe_2O_3 .

Рисунок 4.2.4. Энтальпии сброса-растворения оксидов в шлаке при 1723 К.

В то время как другие оксиды уже присутствуют в используемом составе шлака, Fe_2O_3 не является его исходным компонентом. Таким образом, мы задались вопросом, может ли его энтальпия сброса-растворения проявлять большую концентрационную зависимость. Однако на рисунке 4.2.4 (д) мы видим скорее разброс значений, чем четкую зависимость от концентрации. Мы также задались вопросом, может ли происходить восстановление железа по реакции: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2$, причем это может быть более выраженным в экспериментах в аргоне, чем в воздухе. Были выполнены четыре серии калориметрических опытов по растворению оксида железа (III) в шлаке: одну серию в аргоне, две на воздухе и еще одну на воздухе, используя таблетки из смеси Fe_2O_3 и CaCO_3 . При проведении последней из указанных серий опытов мы предполагали, что пузырьки CO_2 -газа, образующиеся при растворении карбонатной добавки CaCO_3 в расплаве, будут помогать дисперсии (и увеличивать скорость растворения оксида Fe_2O_3 в расплаве) и улучшат растворение оксида железа. Не было замечено никаких систематических различий в измеренных энтальпиях сброса-растворения Fe_2O_3 среди этих четырех различных типов экспериментов, хотя на воздухе, по-видимому, было меньше разброса значений при самой низкой концентрации оксида железа. Для дальнейших расчетов энтальпий растворения мы использовали все три серии экспериментов на воздухе как менее чувствительные к возможному небольшому восстановлению. Более подробно мы не исследовали возможные реакции восстановления, хотя они могут быть более важными в реальных условиях доменной печи с меньшей фугитивностью кислорода.

Усредненные энтальпии $\Delta_{\text{ds}}H$ для оксидов, которые были далее использованы в расчетах энтальпий сброса-растворения фаз SFCA, представлены в таблице 4.2.5.

Таблица 4.2.5 – Средние значения энтальпий сброса-растворения и растворения оксидов в шлаке при 1723 K

Оксид	$\Delta_{\text{ds}}H$ (кДж/моль)	$\Delta_{\text{sol}}H$ (кДж/моль)
Fe_2O_3	$483.7 \pm 20.8 \{21\}^*$, 493.8 ± 17.1	279.3 ± 20.8 , $289.3 \pm 17.1 \{30\}^{**}$
Al_2O_3	$214.7 \pm 11.4 \{11\}$	41.6 ± 11.3
CaO	$70.1 \pm 2.4 \{15\}$	-4.3 ± 2.3
MgO	$127.4 \pm 9.1 \{23\}$	56.7 ± 9.1
SiO_2	$77.4 \pm 4.4 \{8\}$	-20.4 ± 4.4

* число индивидуальных растворов показано в фигурных скобках. Опыты на воздухе. Ошибка составляет удвоенное стандартное отклонение от среднего.

** опыты на воздухе и в аргоне.

Эти величины показывают стандартные отклонения 5-10 %, что типично для калориметрии в этом интервале температур [458–462]. По-видимому, такая погрешность вызвана случайными фоновыми флуктуациями, связанными с вибрацией свободно висящего калориметриче-

ского детектора и / или небольшими колебаниями температуры в печи. Они также видны в калибровочных опытах в отсутствии расплава.

В таблице 4.2.6 представлены рассчитанные (по таблице 4.2.4) и измеренные значения энтальпии сброса-растворения фаз SFCA в шлаке. Рассчитанные и измеренные значения показывают соответствие в пределах экспериментальной погрешности. Эта согласованность подтверждает точность энтальпий сброса-растворения бинарных оксидов в шлаке и подтверждает высказанное выше предположение о схожих теплоемкостях для SFCA и соответствующих смесей бинарных оксидов.

Таблица 4.2.6 – Энтальпии сброса-растворения фаз SFCA в шлаках состава (CaO (45.9 мол. %), SiO₂ (35.1 мол. %), Al₂O₃ (8.3 мол. %), MgO (10.7 мол. %) при 1723 K

Образец	Брутто-состав (в расчете на 1 моль смеси оксидов)	$\Delta_{ds, \text{расч}}H$ (кДж/моль) (расчет) [#]	$\Delta_{ds, \text{изм}}H$ (кДж/моль) (эксперимент)
SFCA-3/7	0.608Fe ₂ O ₃ ·0.294CaO·0.063SiO ₂ ·0.036Al ₂ O ₃	327.7 ± 24.3	330.6 ± 35.0 {8}*
SFCA-5/7	0.588Fe ₂ O ₃ ·0.291CaO·0.062SiO ₂ ·0.059Al ₂ O ₃	323.0 ± 24.3	323.6 ± 28.6 {8}*
SFCA-7/7	0.568Fe ₂ O ₃ ·0.289CaO·0.062SiO ₂ ·0.082Al ₂ O ₃	316.5 ± 24.3	304.4 ± 30.9 {8}*

– рассчитано с использованием энтальпий сброса-растворения бинарных оксидов в шлаках по циклам таблицы 4.2.4.

* – число параллельных измерений указано в фигурных скобках.

В главе 2 было показано, что не всегда удается точно определить характер распределения катионов по позициям кристаллической структуры фаз SFCA, вероятно, в них имеет место беспорядочное распределение катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям [141, 134]. В работе [142] показано, что идеальная стехиометрия для структурного типа SFCA это M₁₄O₂₀, поэтому составы исследуемых в работе фаз были пересчитаны на формулу, содержащую 20 атомов кислорода (таблица 4.2.1). Структура силикоферритов состоит из 9 октаэдров (общих для Fe³⁺, Ca²⁺, Al³⁺) и 6 тетраэдров (общих для Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺). Химическое замещение в четырехкомпонентной системе следует схеме: 2(Fe, Al)³⁺ ↔ Ca²⁺ + Si⁴⁺. Однако общее количество катионов в анализируемом составе не дает идеального стехиометрического соотношения, и точные заполнения позиций катионами неизвестны, поэтому вклад конфигурационной энтропии в функцию Гиббса не может быть вычислен строго. Кроме того, отклонение от идеальной стехиометрии может предполагать наличие небольших количеств других, возможно, аморфных, фаз в образцах SFCA. Таким образом, энтальпии образования ясно показывают, что SFCA является энтропийно-стабилизированным материалом переменной стехиометрии без значительной и энергетической стабилизации.

Полученные в данной работе экспериментальные данные по растворению силикоферритов и оксидов в модельном оксидном шлаке предоставляют информацию для более надежного термодинамического моделирования процессов в доменной печи.

Типичные показатели расхода шлака в современных печах варьируются от 200 до 350 кг/тонну расплавленного металла, при этом более высокие показатели расхода шлака обычно связаны с более высокими расходами топлива и более низкой производительностью [463]. При работе многих доменных печей часто используют эмпирические правила, разработанные десятилетия назад, для оценки влияния объема шлака на расход топлива. Эти соотношения часто значительно различаются друг от друга в зависимости от типа печи, отражая тем самым влияние на них ряда других факторов, таких как форма шихты, ее восстановимость, т. е. физико-химических свойств исходных материалов и расплавов, получаемых в результате плавки.

Для более точного моделирования теплового баланса современных доменных процессов необходимо уметь изолировать влияние изменений объема шлака и учитывать энергию, выделяемую или поглощаемую не только при восстановлении оксида железа до металлического железа, но и при образовании шлака. Кроме того, коррозионная активность шлака связана с его составом и термодинамическими свойствами.

Полученные в работе калориметрические данные позволяют скорректировать коэффициент расход кокса, загружаемого в доменную печь. Расчет теплового баланса показал, что энергетические потребности составляют от 1250 до 3150 кДж/кг оксидного компонента. Если энтальпия сгорания кокса составляет 28 000 кДж/кг, то коэффициенты расхода кокса от 0.04 до 0.11 кг кокса/кг оксидного компонента. Как и предполагалось, это ниже типичных значений коэффициентов расхода кокса, указанных в различных исследованиях [463, 389]. Изменение коэффициентов расхода кокса связано с последующими изменениями и других факторов, включая объем шлака, его состав, которые влияют на эффективность печи и термодинамику процесса образования шлака. Таким образом, знание термодинамических свойств шлака помогает в разработке более научно обоснованных и точных моделей работы доменной печи.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Правильность прогнозирования соединений с ожидаемым строением (структурные типы NZP и лангбейнит) и заданными свойствами (низким и регулируемым тепловым расширением) 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: $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (где T^{II} – Ca, Sr, Ba), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (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), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (3), $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (4). Показано, что натрийсодержащие фосфаты (1), (2), (3) для $0 \leq x \leq 0.4$ кристаллизуются в структурном типе NZP, а калийсодержащие фосфаты (3) для $0.9 \leq x \leq 1$ и (4) кристаллизуются в структурном типе лангбейнита. Установлено, что независимо от структурного типа каркасы всех фаз $Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ (1), $NaFeNb(PO_4)_3$ (2), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (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 $0 \leq x \leq 0.4$, $x = 0.9$ и полностью занятыми в случае (3) для $x = 1$ и (4).
2. Впервые по результатам термохимических исследований определены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) при комнатной температуре фаз фосфатов со структурой NZP и лангбейнита: $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (ряд 1), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (ряд 2), $A_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$ (A – K, Rb, Cs) (ряд 3) (методом калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия). 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 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. 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 от $T \rightarrow 0$ до 1140 К, для $CsZr_2(PO_4)_3$ и $CsMgPO_4$ с учетом литературных данных в интервале 320 - 950 К. Для всех изученных Cs-содержащих фосфатов рассчитаны и проанализированы стандартные энтропии и функции Гиббса образования, а также функции Гиббса их образования из оксидов в широкой области температур, показана возможность формирования изучаемых фаз в недрах земли.

4. Впервые по результатам термохимических исследований определены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) при 298.15 К фаз силикоферритов кальция и алюминия $\text{Si}_{0.5}\text{Fe}_{11-x}\text{Ca}_{2.5}\text{Al}_x\text{O}_{20}$ ($x=0.6, 1.0, 1.4$); $\text{Si}_{0.5+x}\text{Fe}_{10-2x}\text{Ca}_{2.5+x}\text{AlO}_{20}$ ($x=0, 0.07, 0.14$) и их ферритов $\text{Fe}_{15.27}\text{Ca}_{3.22}\text{Al}_{1.20}\text{O}_{28}$, кристаллизующихся в собственных структурных типах (SFCA и SFCA-I) (методом калориметрии сброса-растворения в расплаве бората свинца). 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. Установлено, что присутствие различных количеств SFCA относительно бинарных оксидов в агломерате имеет незначительное влияние на тепловой баланс в доменной печи во время образования шлака. Новые экспериментальные данные по растворению силикоферритов и оксидов в борате свинца и в модельном оксидном шлаке обеспечивают надежную информацию для более надежного термодинамического моделирования процессов в доменной печи, в частности, позволяют скорректировать коэффициент расход кокса, загружаемого в доменную печь.
5. Впервые методом высокотемпературной рентгенографии изучено поведение при нагревании от 293 до 1073 К для фаз $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), от 293 до 900 К для фаз $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba) и $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$). Установлены зависимости осевых коэффициентов теплового расширения и его анизотропии от катионного состава фосфатов и заполнения кристаллографических позиций, что представляет интерес для разработки материалов с регулируемым тепловым расширением на основе таких фаз.
6. Методом электроимпульсного плазменного спекания получены керамические образцы $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ с относительной плотностью более 99% и однородной микроструктурой, что подтверждает возможности использования этого метода для получения фосфатных керамик структурного типа NZP.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ И ТРЕУГОЛЬНЫМИ ОКСОАНИОНАМИ

5.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ SiOCH

В данной части работы представлены результаты изучения структурных и термодинамических свойств пленок SiOCH, которые опубликованы в работе [343].

Синтез и фазообразование

Образцы пленок были синтезированы и охарактеризованы по методикам, описанным в главе 3. В таблице 5.1.1. представлены результаты анализа полученных пленок, виды прекурсоров из которых они были получены, а также значения их диэлектрической проницаемости k .

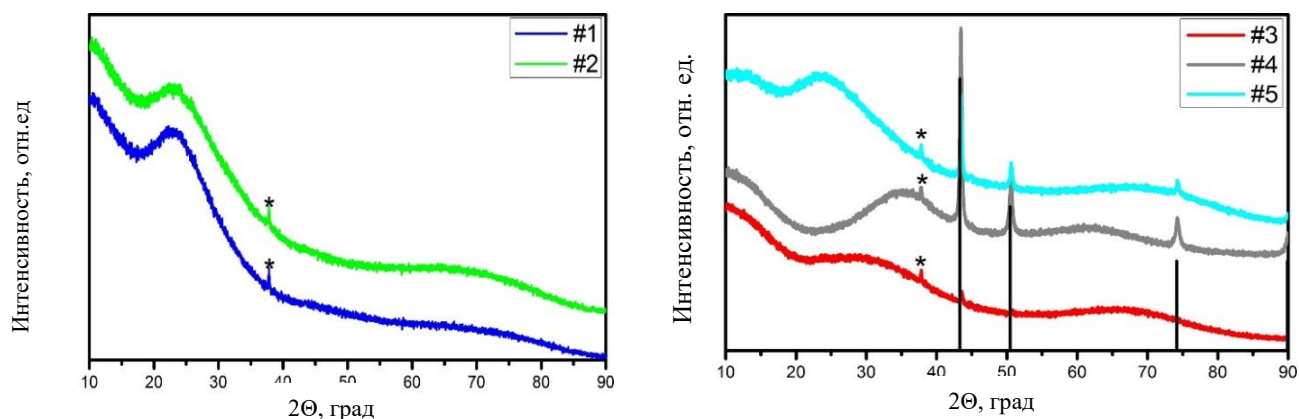
Таблица 5.1.1. – Состав и свойства пленок SiOCH с низкой диэлектрической проницаемостью.

№ образца	Состав $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$, мол.доли ($a+b+c+d=1$)				Внешний вид образцов	Диэлектрическая проницаемость k
	a	b	c	d		
1*	0.164	0.261	0.15	0.425	Мелкий белый порошок	3.3
2*	0.185	0.256	0.177	0.383	Мелкий желтовато-коричневый порошок	3.05
3**	0.254	0.196	0.226	0.325	Прозрачные тонкопленочные хлопья	4.8
4**	0.371	0.003	0.363	0.263	Тонкопленочные хлопья янтарного цвета	7.2
5**	0.361	0.452	0.10	0.086	Тонкопленочные хлопья янтарного цвета	4.2

* - в качестве прекурсора использовали алкоксисилан; ** - в качестве прекурсора использовали органосилан

Картины порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 5.1.1) подтверждают аморфную природу синтезированных образцов SiOCH. Образцы 1 и 2 были полностью рентгеноаморфными, исключая рефлексы от кюветы. Образцы № 3, №4, №5 содержали небольшие количества кристаллической примеси меди. Как было сказано в главе 3, эти три образца получали осаждением на медную подложку. Примесь меди предположительно попала в образцы в момент, когда ее соскребали с подложки. На основании интенсивности отражений на рис. 5.1.1 и того, что медь является сильным дифрактором, мы оценили, что количество меди в этих образцах было менее 5%. Расчет, представленный в главе 3, показал, что влияние примеси меди на энтальпию сбрастворения ниже экспериментальной погрешности измерений. Следует также учесть, что при практическом использовании рассматриваемых пленок с низким значением k некоторые из них представляют собой смесь аморфной фазы SiOCH и кристаллической Cu, поэтому целесообразно

изучить их стабильность как единого целого. Все термохимические расчеты выполнены на номинальный состав пленок, приведенный в таблице 5.1.1.



* кварцевая кювета для образца

(а) рентгенограммы образцов №1 и №2

(б) рентгенограммы образцов № 3-5

Рисунок 5.1.1. – Порошковые рентгенограммы фаз SiOCH

Структурные свойства фаз

Информацию о структурных свойствах изучаемых фаз получали на основании анализа их ИК-спектров. На рисунке 5.1.2. представлены ИК-спектры пяти изученных фаз.

На рисунке 5.1.2. (а) представлена область $500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания Si–C (ν Si–C) и асимметричные валентные Si–O–Si (ν_{ass} Si–O–Si). На рисунке 5.1.2. (б) представлена область $1800\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связей Si–H (ν Si–H) и C–H (ν C–H). Для пленки SiCH (образец №4) с ограниченным количеством кислорода наблюдалась только мода валентных колебаний связи Si–C при $\sim 760\text{ см}^{-1}$ [378]. Для других пленок SiOCH наблюдались моды валентных колебаний как связей Si–C, так и Si–O при ~ 810 и 1060 см^{-1} , что указывает на то, что каркас структуры этих материалов состоит как из связей Si–C–Si, так и из связей Si–O–Si.

Широкая полоса поглощения с центром при 800 см^{-1} содержит несколько четких субкомпонентов, которые приписываются (деформационным) маятниковым колебаниям связей SiC–H₃ (ρ SiCH₃) [464]. Это указывает на то, что каркасные связи Si–C в этих материалах были прерваны/заменены концевыми метильными CH₃-группами. Присутствие концевых групп CH₃ подтверждается дополнительной полосой поглощения при $1250\text{--}1270\text{ см}^{-1}$, которая была приписана симметричным деформационным колебаниям связей SiC–H₃ (δ_s SiC–H₃) [464]. Доказательство

существования связи Si–H также показано на рисунке 5.1.2. (а) полосой деформационных колебаний связи Si–H (δ Si–H) при 890 см^{-1} [464].

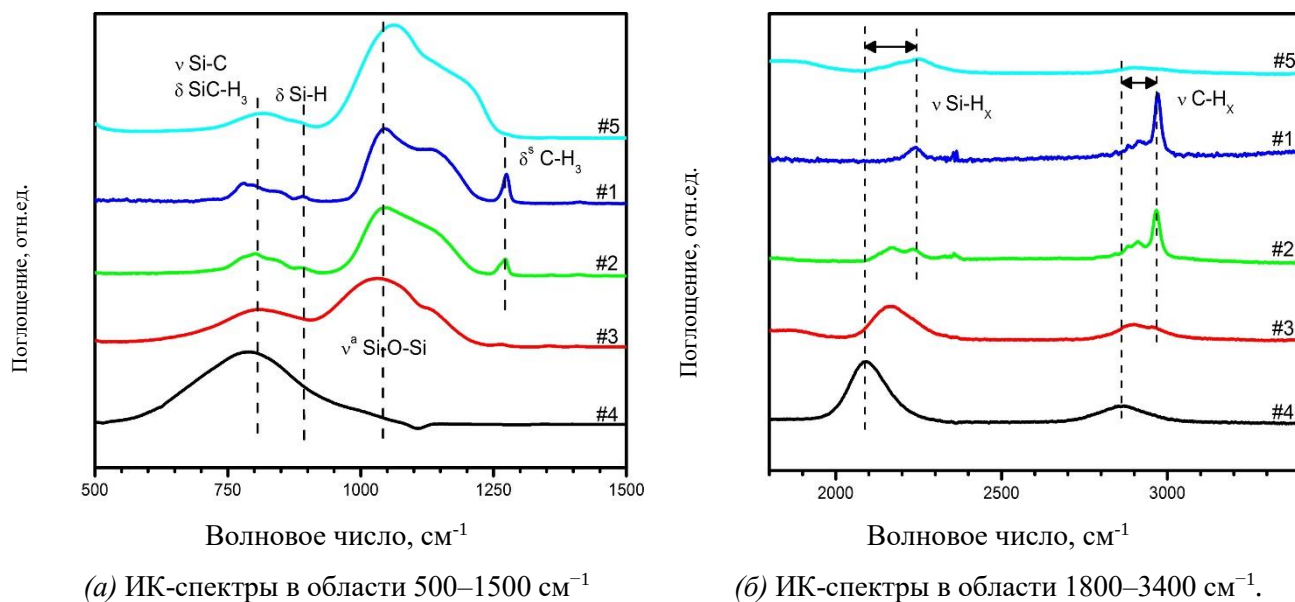


Рисунок 5.1.2. – ИК-спектры фаз SiOCH

Мода валентных колебаний связей C–H, показанная на рисунке 5.1.2. (б), также подтверждает отнесение полос поглощения при ~ 800 и 1270 см^{-1} в двух пленках SiOCH (образец №1, образец №2) к маятниковым и деформационным колебаниям связей SiC–H₃ соответственно. В частности, полоса валентных колебаний C–H в этих двух пленках показывает четкие пики поглощения при 2960 и 2920 см^{-1} , которые можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям концевых групп CH₃ [464]. Более детальное исследование полосы поглощения C–H для этих двух пленок также показывает пики при 2940 и 2880 см^{-1} , которые указывают на присутствие некоторых метиленовых групп (CH₂) в структуре этих материалов. Для трех других материалов полоса валентных колебаний C–H появляется только как одна широкая полоса поглощения, центрированная на постепенно понижающихся волновых числах. Широкий характер полосы указывает на присутствие смеси CH₁, CH₂ и CH₃. Постепенное снижение положения волнового числа для валентных колебаний C–H по мере увеличения концентрации углерода также согласуется с изменением от O₃–Si к C₃–Si, аналогично тому, что ранее обсуждалось для валентных колебаний связей Si–H [465, 466].

Таким образом, ИК-спектры показывают, что структура фаз SiOCH в основном состоит из сеток Si–O–Si и Si–C–Si, тогда как для пленок SiCH с низким содержанием кислорода в структуре присутствует ограниченное количество Si–O–Si. Первичные конфигурации атомов углерода

представляют собой мостиковые связи между атомами Si и метильными группами. Доказательства наличия связей углерод–углерод в спектрах отсутствовали из-за отсутствия какого-либо обнаруживаемого поглощения при 1600 см^{-1} , приписываемого связям $\text{sp}^2\text{ C}=\text{C}$. Включение атомов водорода вызывает преобразование из $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ в $-\text{CH}_3$ для атомов углерода. Возможно предположить наличие в структуре группировок, подобных тетраэдрическим SiO_4 -группам, в которых один или несколько атомов кислорода заменены на группировки CH_3 (рисунок 5.1.3.).

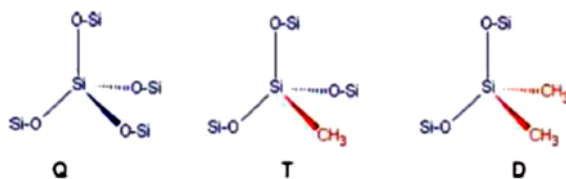


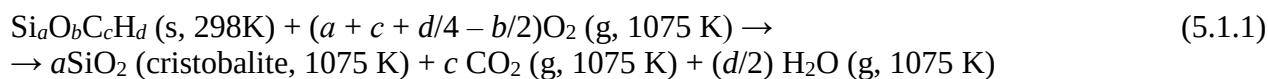
Рисунок 5.1.3. – O–Si–O каркас в фазах SiOCH_n , содержащих различное число поверхностных метильных групп, обозначенных как Q, T и D в соответствии с числом сетеобразующих групп Si–O (Q – четыре заместителя Si–O у центрального атома Si; T – три заместителя Si–O у центрального атома Si; D – 2 заместителя Si–O у центрального атома Si) по данным работы [467].

Похожая структурная модель, основанная на ИК-характеристике фаз SiOCH_n , была также представлена в работе [468].

Примечательно, что структура пленок SiOCH_n , синтезированных методом PECVD, существенно отличается от структуры SiOCH_n , синтезированных пиролизом полимера в атмосфере водорода. В полимерном SiOCH_n (т.е. полученном пиролизом полимеров) наблюдается четкое разделение между двумя нанофазными областями — аморфными доменами, богатыми кремнием, со множеством связей Si–O–Si, похожими на связи в SiO_2 , и графеновыми доменами с атомами углерода sp^2 , связанными друг с другом. Тетраэдры со смешанными связями типа $\text{SiO}_{4-n}\text{C}_n$, где $n = 1, 2$ или 3 , связывают эти две области [176, 208, 165, 469]. Подробно этот вопрос обсуждался в главе 2.

Термохимические свойства фаз

Для определения энтальпий образования фаз SiOCH_n в работе был использован метод калориметрии сброса-растворения в расплаве молибдата натрия при 1073 K . В эксперименте сброса-растворения измеряли энтальпию $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ реакции (5.1.1):



Здесь и далее a , b , c , d представляют собой атомные доли Si, O, C и H, представленные в таблице 5.1.1, причем $a+b+c+d=1$. Обоснование и доказательства для конечных состояний процесса (5.1.1) подробно изложены в главе 3. Измеренные средние значения энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$) при 1075K приведены в таблице 5.1.2.

Таблица 5.1.2. – Экспериментальные энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$, 1075K), энтальпии окисления при комнатной температуре ($\Delta_{ox}H^\circ$, 298K), энтальпии образования (Δ_fH° , 298K) и энтальпии образования (Δ_rH° , 298K) фаз SiOCH из других соединений.

Об- ра- зец*	Состав $Si_aO_bC_cH_d$ ($a+b+c+d=1$)	$\Delta_{ds}H^\circ(1075K)$ (кДж/моль)	$\Delta_{ox}H^\circ(298K)$ (кДж/моль)	$\Delta_fH^\circ(298K)$ (кДж/моль)	$\Delta_rH^\circ(298K)$ (кДж/моль)
4	$Si_{0.371}O_{0.003}C_{0.363}H_{0.263}$	$-458.3 \pm 5.8\{7\}^a$	-479.9 ± 5.8	-37.5 ± 6.17	-9.6 ± 9.1^b
3	$Si_{0.254}O_{0.196}C_{0.226}H_{0.325}$	$-211.0 \pm 2.8\{8\}$	-232.4 ± 2.8	-133.7 ± 3.49	-33.3 ± 7.5^c
2	$Si_{0.185}O_{0.256}C_{0.177}H_{0.383}$	$-145.0 \pm 1.2\{8\}$	-171.5 ± 1.2	-120.9 ± 2.43	-0.5 ± 7.1^c
1	$Si_{0.164}O_{0.261}C_{0.150}H_{0.425}$	$-101.7 \pm 1.5\{8\}$	-123.8 ± 1.5	-145.0 ± 2.6	-24.0 ± 7.1^c
5	$Si_{0.361}O_{0.452}C_{0.100}H_{0.086}$	$-94.7 \pm 0.7\{8\}$	-113.2 ± 0.7	-266.5 ± 2.2	-53.9 ± 7.0^d

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

^a неопределенность — удвоенное стандартное отклонение от среднего. Число в фигурных скобках — количество экспериментов.

^b Δ_rH° рассчитана по уравнению (5.1.7.) согласно стехиометрии.

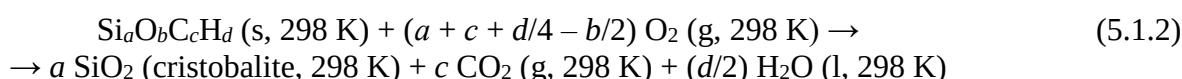
^c Δ_rH° рассчитана по уравнению (5.1.8.) согласно стехиометрии.

С помощью экспериментальных величин энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$, 1075K) рассчитали следующие величины:

- энтальпии окисления фаз SiOCH ($\Delta_{ox}H^\circ$, 298K);
- энтальпии образования фаз SiOCH, (Δ_fH° , 298K);
- энтальпии реакций образования фаз SiOCH из механической смеси кристаллических и газообразных веществ SiC, SiO₂, C(Si) и H₂ при 298 K (Δ_rH° , 298K).

Для расчета указанных величин были составлены три вида термохимических циклов, представленных в таблице 5.1.3, а результаты расчетов приведены в таблице 5.1.2.

Энтальпии окисления ($\Delta_{ox}H^\circ$) при комнатной температуре соответствуют реакции (5.1.2):

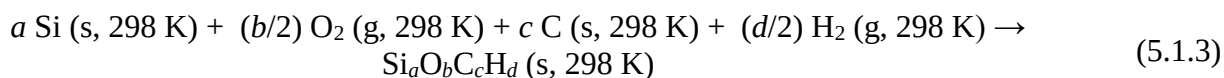


Все энтальпии окисления являются отрицательными, и, хотя энтропия окисления отрицательна, поскольку в реакции (5.1.2) потребляется газ, можно ожидать, что функции Гиббса окисления останутся отрицательными. Таким образом, эти пленки являются метастабильными в атмосферах, содержащих кислород, но кинетика окисления медленная, и окисление на воздухе, вероятно, не наступает ниже 873 K [470].

Таблица 5.1.3 – Термохимические циклы для $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ фаз

Реакция	Энтальпия (ΔH)
а: Энтальпия окисления ($\Delta H^\circ_{\text{ок}}$) при 298 К	
(1) $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K) + $(a + c + d/4 - b/2) \text{O}_2$ (g, 1075 K) $\rightarrow$ $a \text{SiO}_2$ (cristobalite, 1075 K) + $c \text{CO}_2$ (g, 1075 K) + $(d/2) \text{H}_2\text{O}$ (g, 1075 K)	$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}} H^\circ$ (кДж/моль)
(2) SiO_2 (cristobalite, 298 K) $\rightarrow$ SiO_2 (cristobalite, 1075 K)	$\Delta H_2 = 50.1$ кДж/моль [472]
(3) H_2O (l, 298 K) $\rightarrow$ H_2O (g, 1075 K)	$\Delta H_3 = 73.1$ кДж/моль [415]
(4) O_2 (g, 298 K) $\rightarrow$ O_2 (g, 1075 K)	$\Delta H_4 = 25.3$ кДж/моль [472]
(5) CO_2 (g, 298 K) $\rightarrow$ CO_2 (g, 1075 K)	$\Delta H_5 = 37.5$ кДж/моль [472]
$\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K) + $(a + c + d/4 - b/2) \text{O}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $a \text{SiO}_2$ (cristobalite, 298 K) + $c \text{CO}_2$ (g, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2\text{O}$ (l, 298 K)	$\Delta_{\text{ок}} H^\circ = \Delta H_1 - a \Delta H_2 - (d/2) \Delta H_3 + (a + c + d/4 - b/2) \Delta H_4 - c \Delta H_5$
б: Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 К	
(1) $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K) + $(a + c + d/4 - b/2) \text{O}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $a \text{SiO}_2$ (cristobalite, 298 K) + $c \text{CO}_2$ (g, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2\text{O}$ (l, 298 K)	$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ок}} H^\circ$ (кДж/моль)
(2) Si (s, 298 K) + O_2 (g, 298 K) $\rightarrow$ SiO_2 (cristobalite, 298 K)	$\Delta H_2 = -908.4 \pm 2.1$ кДж/моль [386]
(3) H_2 (g, 298 K) + $1/2 \text{O}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ H_2O (l, 298 K)	$\Delta H_3 = -285.8 \pm 0.1$ кДж/моль [386]
(4) C (s, 298 K) + O_2 (g, 298 K) $\rightarrow$ CO_2 (g, 298 K)	$\Delta H_4 = -393.5 \pm 0.1$ кДж/моль [386]
$a \text{Si}$ (s, 298 K) + $(b/2) \text{O}_2$ (g, 298 K) + $c \text{C}$ (s, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K)	$\Delta_f H^\circ = -\Delta H_1 + a \Delta H_2 + (d/2) \Delta H_3 + c \Delta H_4$
в: Энтальпия реакции образования из компонентов $\Delta_r H^\circ$ при 298 К (для образцов №1, №2 и №3)	
(1) $a \text{Si}$ (s, 298 K) + $(b/2) \text{O}_2$ (g, 298 K) + $c \text{C}$ (s, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K)	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)
(2) Si (s, 298 K) + C (s, 298 K) $\rightarrow$ SiC (s, 298 K)	$\Delta H_2 = -73.2 \pm 6.3$ кДж/моль [472]
(3) Si (s, 298 K) + O_2 (g, 298 K) $\rightarrow$ SiO_2 (cristobalite, 298 K)	$\Delta H_3 = -908.4 \pm 2.1$ кДж/моль [386]
$(a - (b/2)) \text{SiC}$ (s, 298 K) + $(b/2) \text{SiO}_2$ (cristobalite, 298 K) + $(c - a + (b/2)) \text{C}$ (s, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K)	$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 - (a - (b/2)) \Delta H_2 - (b/2) \Delta H_3$
г: Энтальпия реакции образования из компонентов $\Delta_r H^\circ$ при 298 К (для образцов №4 и №5)	
(1) $a \text{Si}$ (s, 298 K) + $(b/2) \text{O}_2$ (g, 298 K) + $c \text{C}$ (s, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K)	$\Delta H_1 = \Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)
(2) Si (s, 298 K) + C (s, 298 K) $\rightarrow$ SiC (s, 298 K)	$\Delta H_2 = -73.2 \pm 6.3$ кДж/моль [472]
(3) Si (s, 298 K) + O_2 (g, 298 K) $\rightarrow$ SiO_2 (cristobalite, 298 K)	$\Delta H_3 = -908.4 \pm 2.1$ кДж/моль [386]
$c \text{SiC}$ (s, 298 K) + $(b/2) \text{SiO}_2$ (cristobalite, 298 K) + $(a - c - (b/2)) \text{Si}$ (s, 298 K) + $(d/2) \text{H}_2$ (g, 298 K) $\rightarrow$ $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (s, 298 K)	$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1 - c \Delta H_2 - (b/2) \Delta H_3$

Энтальпии образования фаз SiOCH, ($\Delta_f H^\circ$, 298K) соответствуют реакции (5.1.3):



Энтальпии образования, рассчитанные с помощью термодинамических циклов в таблице 5.1.3, являются отрицательными (таблица 5.1.2.). В работе [471] измерена низкотемпературная теплоемкость фаз SiOCH и были получены их стандартные энтропии, а также стандартные энтропии образования (отвечающие реакции (5.1.3)). С использованием этих данных были вычислены функции Гиббса образования образцов №3, 4, 5 фаз SiOCH (таблица 5.1.4).

Таблица 5.1.4. – Стандартные термодинамические функции образования фаз SiOCH (энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$), энтропии (S°), энтропии образования ($\Delta_f S^\circ$) и функции Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$)) при 298K

Образец	Состав	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)	S° (Дж/(К·моль)) [471]	$\Delta_f S^\circ$ (Дж/(К·моль)) [471]	$\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль)
3	Si _{0.254} O _{0.196} C _{0.226} H _{0.325}	-133.71±2.84	9.66±0.02	-37.75±0.02	-122.45±2.84
4	Si _{0.371} O _{0.003} C _{0.363} H _{0.263}	-37.50±5.85	8.80±0.18	-17.76±0.18	-32.21±5.85
5	Si _{0.361} O _{0.452} C _{0.100} H _{0.086}	-266.47±1.00	13.02±0.26	-46.34±0.26	-252.66±1.00

Как видно из таблицы 5.1.4, изученные фазы SiOCH термодинамически стабильны по отношению к своим элементарным составляющим. Тот факт, что функции Гиббса следуют той же тенденции, что и энтальпии образования, подтверждает то, что энтальпийный член, по сравнению с энтропийным членом, доминирует в величине функции Гиббса. Поэтому предварительные выводы о стабильности можно делать из величин энтальпий образования для этой группы фаз. Энтропийный член, входящий в $\Delta_f G^\circ$, представляет собой лишь колебательную энтропию. При этом можно предположить, что конфигурационная энтропия изучаемых аморфных пленок будет положительной (хотя нет прямого способа ее измерения), и она, следовательно, внесет отрицательный вклад в функцию Гиббса, что в некоторой степени стабилизирует фазы.

Сравнивая энтальпии образования изученных фаз и известных в литературе керамик аналогичного состава, полученных из полимеров [176, 208, 177, 178], видно, что они являются величинами одного порядка (таблица 5.1.5.).

Таблица 5.1.5. – Литературные значения энтальпий сброса-растворения ($\Delta_{\text{ds}}H^\circ$), энтальпий окисления при комнатной температуре ($\Delta_{\text{ox}}H^\circ$, 298 K), энтальпий образования (Δ_fH°) и энтальпий образования (Δ_rH°) из других соединений для полимер-производных керамик SiOC и порошков SiOCH.

Литература	Состав	$\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ$ (кДж/моль)	Δ_fH° (кДж/моль)	Δ_rH° (кДж/моль)
[178]	Si _{0.22} O _{0.32} C _{0.20} H _{0.26}	-110.1 ± 3.1	-129.9 ± 3.1	-185.8 ± 3.1	-36.1 ± 3.2
[177]	Si _{0.318} O _{0.485} C _{0.192} H _{0.005}	-116.5 ± 2.2	-133.0 ± 2.2	-232.3 ± 2.3	-6.5 ± 2.4
[177]	Si _{0.345} O _{0.523} C _{0.088} H _{0.044}	-80.1 ± 3.2	-97.7 ± 3.2	-256.6 ± 3.3	-13.0 ± 3.4
[176]	Si _{0.364} O _{0.513} C _{0.123}	-101.2 ± 7.1	-118.3 ± 7.1	-260.5 ± 7.1	-19.8 ± 7.1
[176]	Si _{0.295} O _{0.440} C _{0.265}	-143.4 ± 7.0	-159.6 ± 7.0	-212.5 ± 7.0	-7.3 ± 7.0
[176]	Si _{0.271} O _{0.374} C _{0.355}	-159.7 ± 7.2	-175.6 ± 7.2	-210.1 ± 7.2	-34.2 ± 7.2
[176]	Si _{0.278} O _{0.278} C _{0.444}	-257.0 ± 7.0	-273.0 ± 7.0	-154.1 ± 7.0	-17.8 ± 7.0
[176]	Si _{0.259} O _{0.238} C _{0.503}	-170.9 ± 7.1	-186.6 ± 7.1	-246.4 ± 7.1	-128.2 ± 7.1

Структура и связь в веществах на атомном, нано- и микромасштабах, могут быть отражены в термодинамических свойствах с макроскопической точки зрения. С другой стороны, термодинамические данные, непосредственно полученные из экспериментов, в свою очередь, могут быть связаны со структурными свойствами, такими как количество, тип, прочность химических связей и ближний, средний и дальний порядок в веществе. Для нахождения связи между энтальпиями и структурной информацией были построены зависимости энтальпий окисления и энтальпий образования при 298 K от содержания в фазах углерода и водорода (рисунок 5.1.4).

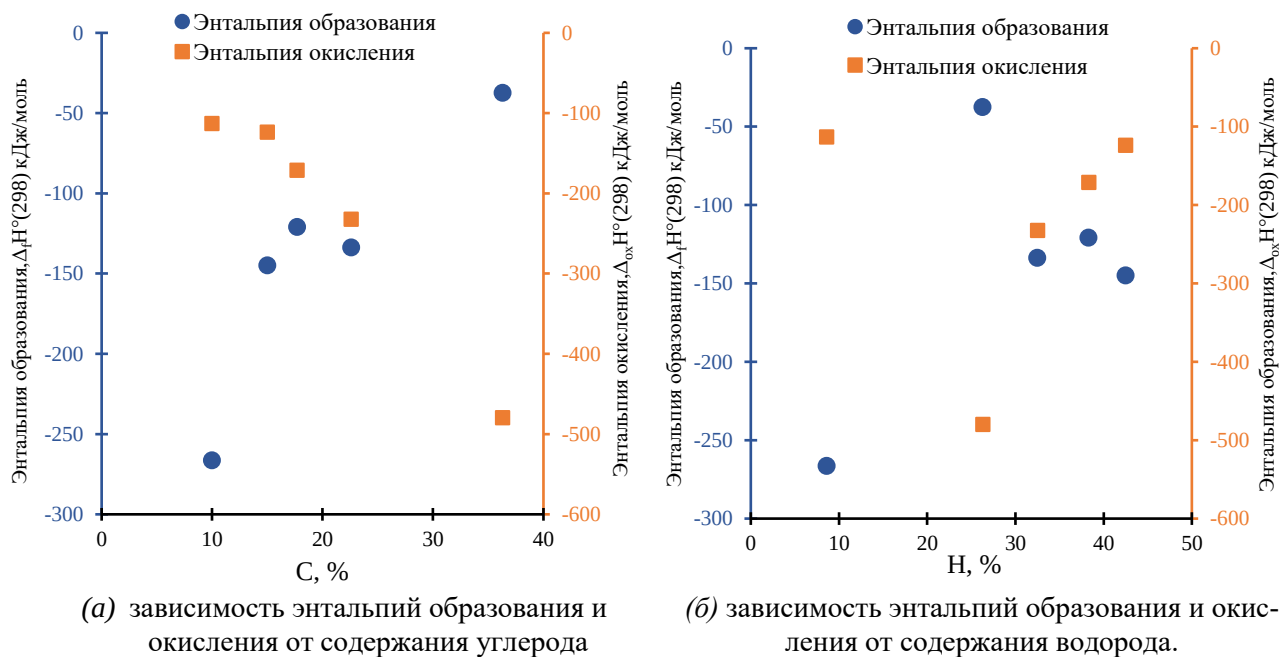


Рисунок 5.1.4. –Зависимость энтальпий образования и окисления от содержания углерода и водорода в исследуемых фазах.

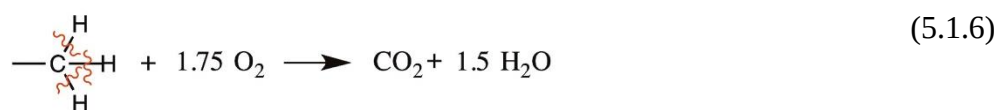
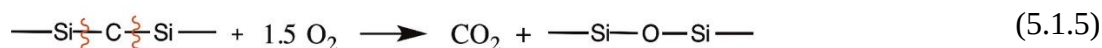
Проанализируем зависимость энтальпий образования фаз от содержания в них углерода. Как видно из рисунка 5.1.4.(а), энтальпии образования становятся менее отрицательными по мере увеличения содержания углерода. Энтальпии окисления также становятся более отрицательными в направлении увеличения концентрации углерода в образцах. Они являются экзотермическими, в них доминирует окисление углерода, что подтверждается наблюдением, что они становятся более отрицательными с увеличением содержания углерода. Согласно ИК-анализу (см. выше), в этих фазах SiOCH атомы углерода существуют в форме групп $-\text{CH}_3$, связанных с Si в качестве концевых групп, а также в форме мостиков Si–C–Si. Количество углерода со структурой sp^2 ниже предела обнаружения. Исследования методом ^{13}C твердотельного ядерного магнитного резонанса также подтверждают вывод о том, что метильные группы являются основной конфигурацией и sp^2 -связанный углерод не может быть обнаружен в синтезированных методом PECVD пленках SiOCH [473]. Из основных принципов органической химии и термодинамического анализа углеродсодержащих веществ следует, что присутствие углерода в sp^2 -форме, а не в углерод в форме метильных групп, снижает термодинамическую стабильность, и наоборот, преобразование sp^2 -углерода в метильные группы путем включения водорода увеличивает термодинамическую стабильность.

Интересно сравнить полученный нами вывод с результатами работ [176, 208, 177] по изучению термодинамической стабильности керамик, полученных из полимера, и имеющих состав, схожий с изучаемыми в данной работе фазами SiOCH с точки зрения содержания Si, C и O. Авторы [177] пришли к аналогичному выводу о том, что свободный углерод не обеспечивает дополнительной термодинамической стабильности керамике. Однако в работах [176] и [208] было высказано предположение о том, что смешанные связи на границе между свободным углеродным листом и наномасштабной аморфной областью сыграли роль в стабилизации керамики, полученной из полимера без водорода. Пленки, изученные в данном разделе, и керамики, полученные из полимеров, близки по содержанию в них Si, C и O, но имеют совершенно разные структуры, к тому же пленки не имеют признаков смешанных связей. Тем не менее, энергетическая стабильность пленок сопоставима со стабильностью полимерных керамик (таблицы 5.1.2, 5.1.4 и 5.1.5.).

Проанализируем зависимость энтальпий образования фаз SiOCH от содержания в них водорода. Как видно из рисунка 5.1.4(б), энтальпии образования становятся более отрицательными при увеличении содержания водорода, но есть одно исключение для образца с содержанием водорода 8.6 ат. % (образец № 5). Для объяснения этого наблюдения молярные соотношения составляющих элементов (C и H) рассчитывали в зависимости от содержания кремния. Соотношение углерода и кремния практически одинаково для всех образцов, за исключением образца № 5.

Следовательно, эти пять образцов можно разделить на две категории — одна состоит из образцов с высоким содержанием углерода, а другая — № 5 с более низким содержанием углерода. Поскольку содержание углерода вносит основной вклад в энтальпию окисления и в эффект дестабилизации, здесь рассматриваются только четыре образца с высоким содержанием углерода для наблюдения влияния водорода.

Термодинамическая стабильность, вносимая водородом, может возникать из-за того, что атомы водорода образуют функциональные группы, в основном $-\text{CH}_3$, на поверхности, тем самым насыщая поверхностные связи и устраняя дефекты, такие как оборванные связи. Этот вывод также можно подтвердить, рассмотрев энтальпию окисления от разрыва и образования химических связей. Оценочная энтальпия окисления углерода в конфигурации свободного углерода (уравнение (5.1.4)), мостиковой связи (уравнение (5.1.5)) и в метильной группе (уравнение (5.1.6)), составляет -1606.42 , -1372.21 и -877.42 кДж/моль соответственно, по данным [474].



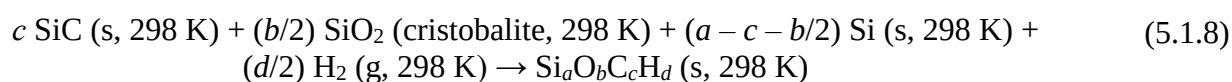
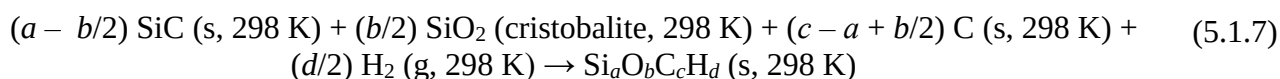
Это показывает, что преобразование углерода в конфигурации метильной группы путем включения атомов водорода придает системе большую термодинамическую стабильность. ИК-спектры показывают, что, несмотря на меньшее содержание углерода в образце № 1, его сигнал $-\text{CH}_x$ является самым сильным среди всех образцов, в то время как его сигнал $\text{Si}-\text{C}$ очень слабый. Разумно предположить, что включение водорода в систему приводит к образованию большего количества функциональных групп $-\text{CH}_x$ и меньшему включению углерода в матрицу. Эти поверхностные функциональные группы значительно увеличивают термодинамическую стабильность. Этот вывод согласуется с работой [177].

В работе [470] также продемонстрирована хорошая термическая стабильность пленок SiOCH с помощью ИК-спектроскопии. Сообщалось, что при отжиге до 873 К не наблюдается заметных структурных изменений по данным ИК-спектроскопии. Однако выше 873 К разложение пленок SiOCH начиналось с разрыва связей с концевыми атомами Н, за которым следовали микроструктурные изменения и сегрегация углерода. Подобные же результаты были получены с использованием моделирования методом Монте-Карло в работе [475], где авторы предположили, что реакция атомов О с группами $-\text{CH}_3$ не является определяющим этапом во время окисления, но критической стадией является поверхностная рекомбинация и диффузия атомов кислорода.

Следовательно, более плотные структуры имеют лучшую стойкость к окислению. Однако в работе [182] сообщено о других результатах, авторы утверждают, что включение водорода оказывает неблагоприятное влияние на окислительное поведение керамики, полученной из полимера SiOCH. Этот вывод можно считать дискуссионным, и причина может быть другой: например, разница в площади поверхности материалов может привести к совершенно разному поведению окисления. Следует также отметить, что с кинетической точки зрения наблюдаемая термическая стабильность (т. е. устойчивость к высокой температуре при заданном наборе условий) может сильно отличаться от термодинамической стабильности.

Хотя включение водорода в систему, безусловно, обеспечивает более высокую термодинамическую стабильность, вопрос о том, почему эти фазы SiOCH имеют тенденцию терять водород в процессе производства, по-прежнему остается нерешенным. Во многих случаях водород и органика удаляются в ходе агрессивных влажных химических и плазменных очисток и травлений, где материалы на основе фаз SiOCH подвергаются воздействию больших концентраций атомарного кислорода, водорода и других заряженных радикалов [202, 207]. Потеря водорода/органики через эти механизмы приводит к созданию многочисленных неактивированных связей и дефектов, которые перестраиваются при термическом отжиге, чтобы снизить их свободную энергию. В других случаях потеря водорода/органики может начаться, как только материал SiOCH нагревается выше температуры осаждения или отверждения (обычно 473 К) [203, 204].

Как было показано выше (таблица 5.1.4), аморфные фазы SiOCH проявляют термодинамическую стабильность по сравнению со смесью образующих их элементов при комнатной температуре, но интерес для практики представляют энтальпии реакций образования аморфных пленок из составляющих их кристаллических компонентов: SiO₂ (кристобалит), SiC, C(графит), (Si) и газообразного H₂, которые, в зависимости от стехиометрии, соответствует уравнению (5.1.7) для образцов №1, №2 и №3 или уравнению (5.1.8) для образцов №4 и №5:



Для промышленного применения важными являются реакции, обратные (5.1.7) и (5.1.8), 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.

Энтальпии реакций (5.1.7) и (5.1.8) были рассчитаны по термохимическим циклам, приведенным в таблице 5.1.3, и приведены в таблице 5.1.2. Используя энтропии этих реакций, определенные в работе [471], были рассчитаны функции Гиббса реакций (5.1.4) и (5.1.5). Полученные результаты представлены в таблице 5.1.6.

Таблица 5.1.6. – Энтальпии ($\Delta_r H^\circ$), энтропии ($\Delta_r S^\circ$) и функции Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) реакций образования из соединений при комнатной температуре и соответствующая температура разложения для различных фаз SiOCH

Состав	$\Delta_r H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_r S^\circ$ (Дж/(К·моль)) [471]	$\Delta_r G^\circ$ (кДж/моль)	$T_{\text{разл}}$ (К)
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

Как видно из таблицы 5.1.6, фазы SiOCH обладают отрицательной функций Гиббса реакции образования из компонентов при 298 К, 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. Используя значения энтальпий и энтропий реакций (5.1.7) и (5.1.8), можно оценить минимальные температуры разложения фаз SiOCH при давлении водорода 1 атм, (при которой изменение функции Гиббса становится равным нулю). Температуры разложения находятся в интервале 400-900 К, что соответствует диапазону типичных температур обработки пленок в микроэлектронике [476, 477, 176].

Можно предположить, что разложение фаз будет постепенным, а давление водорода, возникающее во время разложения, будет зависеть от условий конкретного эксперимента. Как было отмечено выше, можно ожидать дополнительного положительного вклада в энтропию аморфных пленок от их конфигурационного беспорядка. Этот вклад может стабилизировать пленки SiOCH и, таким образом, повысить их температуру разложения в некоторой степени. Однако энтальпийное слагаемое по-прежнему будет доминировать. 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.

Заключение по разделу 5.1.

Изучение аморфных фаз SiOCH , показало, что они термодинамически стабильны при комнатной температуре по отношению к образующим их элементам. Однако они являются нестабильными по отношению к реакциям разложения, в результате которых образуются кристаллические твердые продукты и выделяется водород, на что указывают положительные или близкие к нулю величины функций Гиббса этих реакций, при этом повышение температуры в конечном итоге приведет к разложению фаз SiOCH . Для достижения лучшей термодинамической стабильности и, вероятно, лучшей термической стойкости можно использовать несколько стратегий, таких как снижение содержания свободного углерода, включение большего количества водорода или максимизация функциональных групп. Однако энергетической стабилизации за счет включения водорода недостаточно для компенсации большого прироста энтропии при выделении водорода, поэтому потеря водорода во время обработки при более высоких температурах должна контролироваться кинетическими, а не термодинамическими факторами. Детали энергетики, по-видимому, зависят как от состава, так и от особенностей структуры. Вероятно, что для понимания их взаимосвязи необходим более детальный структурный анализ.

5.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В данной части работы представлены результаты изучения фазообразования и термодинамических свойств фаз аморфных прекурсоров карбонатов редкоземельных элементов, которые опубликованы в работах [348, 350].

Синтез и фазообразование

Результаты изучения фазообразования в ходе синтеза карбонатов лантана методом гидролиза мочевины при 393 К представлены в таблице 5.2.1 на рисунке 5.2.1.

Таблица 5.2.1. – Фазообразование в ходе синтеза карбонатов лантана

Способ синтеза	Продолжительность синтеза (минуты)	Фазы	Размер кристаллитов (ОКР в нм)
Гидролиз мочевины, 393 К	120	LaOHCO_3 -орторомбический	
	240	LaOHCO_3 -гексагональный (40 %) + LaOHCO_3 - орторомбический (60 %)	40
	600	LaOHCO_3 - гексагональный (50 %) + LaOHCO_3 - орторомбический (50 %)	
	720	LaOHCO_3 - гексагональный	41
Прямое осаждение, 298 К	6	аморфный	
	18	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - лантанит (100%)	39.5
	40	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – лантанит (100%)	60

При 393 К через 12 часов образовалась гексагональная фаза бастнезита. Уменьшение продолжительности синтеза привело к образованию смеси орторомбической и гексагональной фаз гидрокарбоната LaOHCO_3 . При понижении температуры до 363 К образуются простые карбонаты $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, но дальнейшее понижение температуры не приводит к образованию осадка. Поэтому для получения аморфных фаз, которые, по-видимому, является важным промежуточным продуктом реакции получения кристаллических продуктов, использовали способ прямого осаждения из раствора соли лантана карбонатом натрия при комнатной температуре.

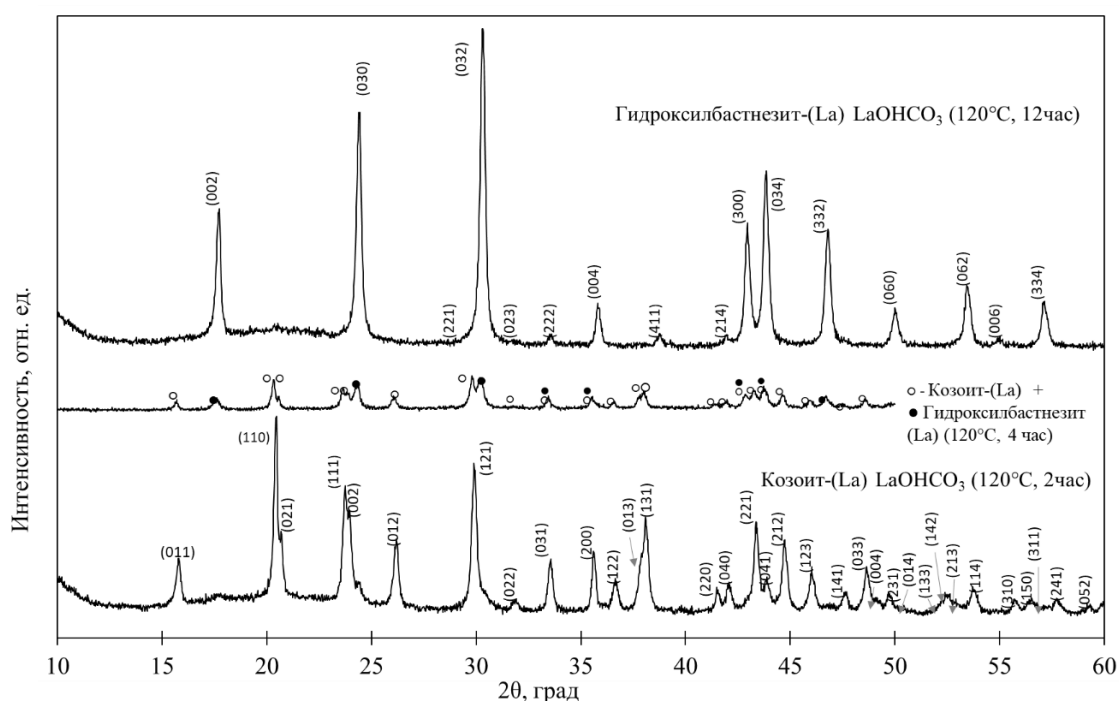


Рисунок 5.2.1 – Порошковые рентгенограммы карбонатов лантана, полученных гидролизом мочевины.

Аморфные образцы готовили прямым осаждением в течение 6 минут. Кристаллические образцы образуются с увеличением продолжительности синтеза. Готовили несколько партий: на 6, 18 и 40 минут. Порошковый XRD подтвердил аморфную природу первой партии и кристаллическую природу остальных (рисунок 5.2.2). Последние имеют структуру лантанита $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Размер кристаллитов составил 60 нм при времени реакции 40 мин и 39.5 нм при 18 мин (таблица 5.2.1). Рентгенограммы аморфных образцов контролировали регулярно: после синтеза до калориметрии, а затем через 48 часов и 60 часов при комнатной температуре, при этом кристаллизация не происходила. Для дальнейшего эксперимента был выбран кристаллический $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с размером зерна 60 нм. Калориметрические эксперименты не проводили с образцом 39.5 нм, чтобы избежать любого возможного влияния наноразмера на энергетику процессов, хотя это может быть интересно изучить в будущем. Синтез аморфного образца повторили два раза и исследовали термохимические свойства фаз на обеих партиях продуктов.

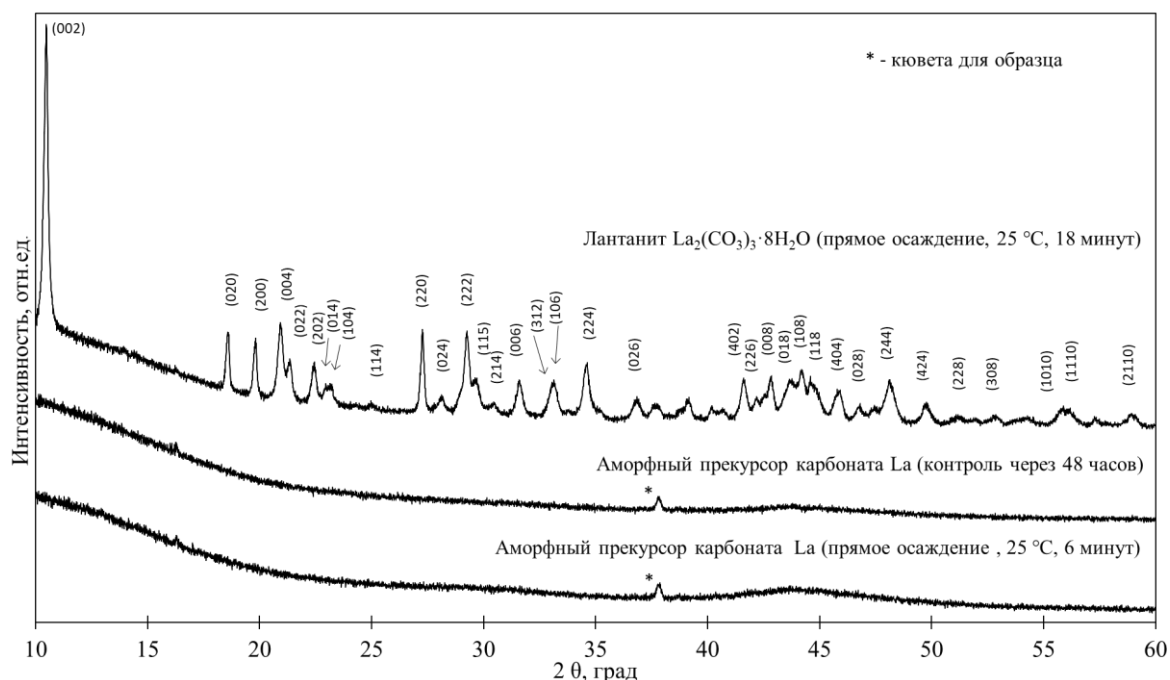


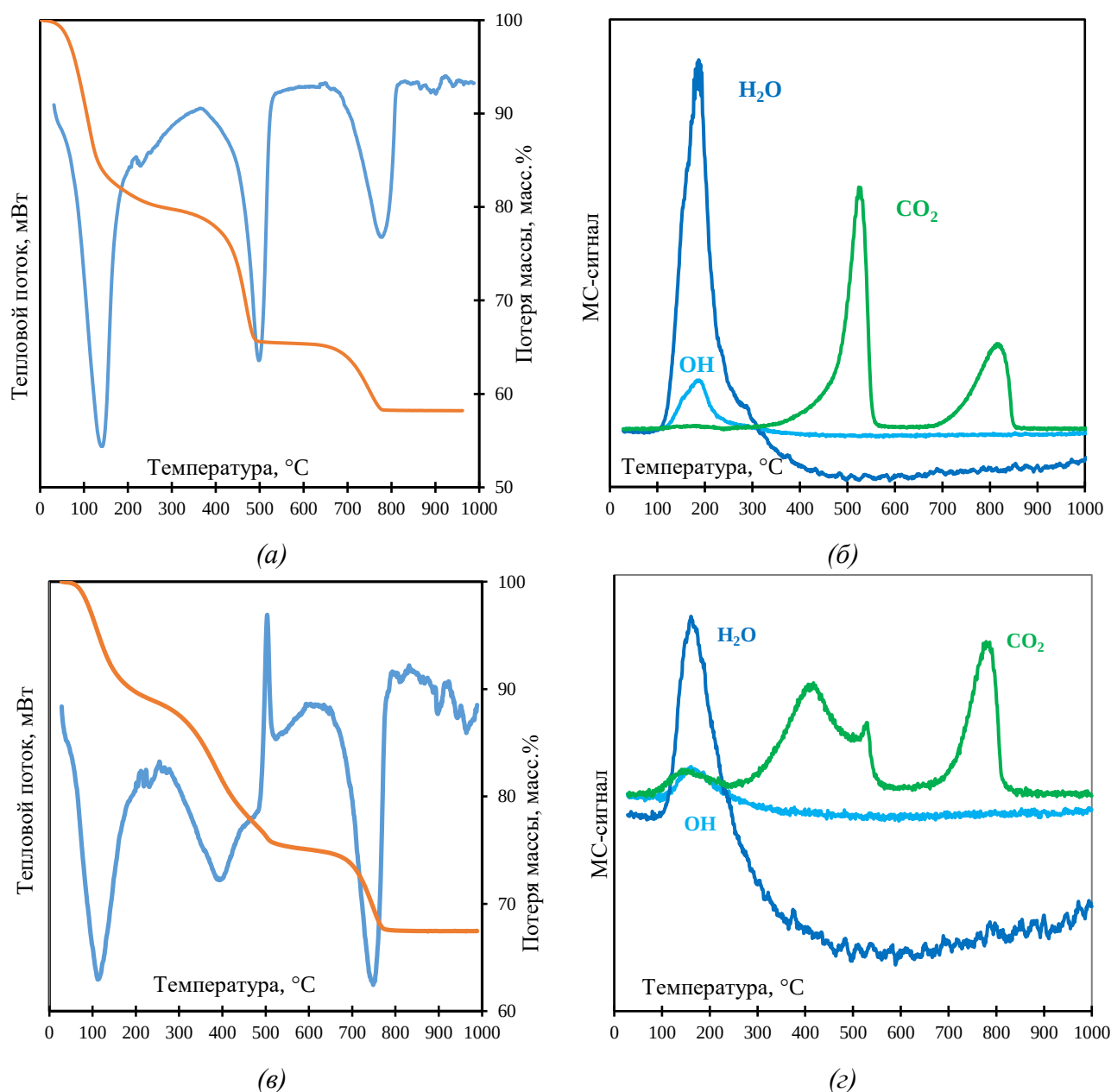
Рисунок 5.2.2 – Порошковые рентгенограммы карбонатов лантана, полученных прямым осаждением

Характеристика лантан-содержащих фаз методом термогравиметрического анализа с масс-спектральным анализом выделяющихся газов (ТГ-МС) представлена на рисунке 5.2.3. Количество CO_2 в фазах было найдено путем интегрирования данных масс-спектрометрии, а содержание H_2O – балансом по общей потере массы после проведения ДСК-ТГ, дополнительно подтвержденной взвешиванием на микровесах после охлаждения системы.

Как видно из таблицы 5.2.2, состав кристаллических образцов подтверждает формулу простого карбоната, тогда как аморфные образцы несколько обеднены CO_2 и H_2O (и два образца немного различаются по составу) при одинаковых условиях сушки, обработки и хранения. Принимая во внимание изменчивость состава, мы предлагаем использовать термин «аморфный прекурсор» вместо «аморфный карбонат». Получить аморфный прекурсор карбоната лантана с различным содержанием CO_2 и H_2O методом прямого осаждения не удалось, поскольку образец быстро кристаллизовался (таблица 5.2.1).

Таблица 5.2.2. – Состав фаз карбонатов лантана

Образец	Состав
Кристаллический	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Аморфный-1	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6 \text{CO}_2 \cdot 6.1 \text{H}_2\text{O}$
Аморфный-2	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6 \text{CO}_2 \cdot 6.3 \text{H}_2\text{O}$



(а) – ДСК и ТГ кривые фазы $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; (б) – масс-спектры газов, выделяющихся при термораспаде фазы $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; (в) – ДСК и ТГ кривые для фазы аморфного карбоната лантана; (г) – масс-спектры газов, выделяющихся при термораспаде фазы аморфного карбоната лантана.

Рисунок 5.2.3 – ДСК, ТГ и масс-спектры выделяющихся газов для кристаллических и аморфных фаз карбонатов лантана.

Кроме фаз с лантаном, были синтезированы фазы с лантаноидами: неодимом, диспрозием и иттербием. Синтез проводили способом гидролиза мочевины, подробно описанном в главе 3. Отсутствие отражений Брэгга на порошковых рентгенограммах выделенных фаз подтвердило, что полученные твердые вещества являются аморфными прекурсорами (рисунок 5.2.4). Кроме того, прекурсоры неодима получили двумя способами: прямым осаждением карбонатом натрия из раствора соли неодима и гидролизом мочевины, чтобы проанализировать влияние условий синтеза фаз на их состав и термохимические свойства.

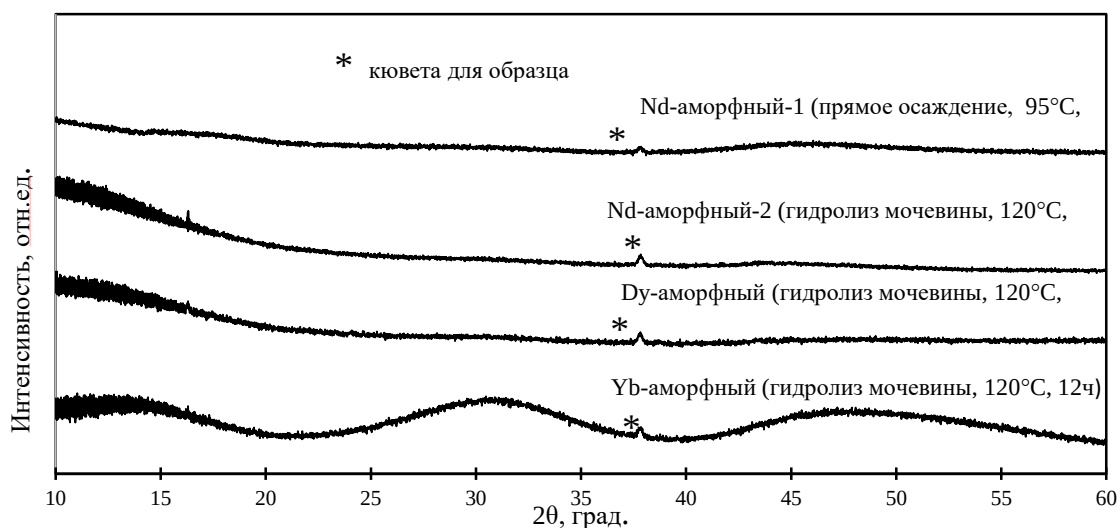


Рисунок 5.2.4 – Порошковые рентгенограммы аморфных прекурсоров карбонатов неодима, диспрозия и иттербия, полученных разными методами.

Поскольку условия синтеза методом гидролиза мочевины были одинаковыми для всех образцов лантаноидов (температура, время, соотношение RE/мочевина), наблюдаемые различия в рентгенограммах фаз неодима, диспрозия и иттербия могут быть связаны с различиями в свойствах осажденных лантаноидов. В группе лантаноидов основные свойства ослабевают при переходе от Nd к Lu (уменьшение размера катиона). Следовательно, pH начала осаждения и pH завершения осаждения гидроксидов, гидроксокарбонатов и карбонатов иттербия ниже, чем у соответствующих производных неодима. По мере постепенного гидролиза мочевины pH увеличивается. Со временем концентрация ионов гидроксида увеличивается и pH увеличивается. Тогда можно условно выделить два этапа эксперимента. На первом (начальном) этапе достигается требуемый pH осадка. На втором этапе происходит кристаллизация первоначально аморфного осажденного продукта. Поскольку pH в начале осаждения иттербия ниже, чем при осаждении неодима; первый начинает выпадать в осадок раньше. Затем в течение оставшегося времени эксперимента этот осадок кристаллизуется, и мы наблюдаем некоторые намеки на положение будущих пиков на рентгенограмме (так называемые волны). Соединения неодима и диспрозия начинают осаждаться при более высоких значениях pH, которые достигаются позже. Соответственно, они практически не успевают кристаллизироваться, и мы наблюдаем полностью аморфную картину по РФА.

Изучение локальной структуры некристаллических фаз карбонатов РЗЭ

Отсутствие значительных пиков Брэгга на порошковых дифрактограммах позволило характеризовать фазы карбонатов РЗЭ как рентгеноаморфные (рисунки 5.2.2. и 5.2.4.). Основная проблема при изучении аморфных веществ методом РФА – это отсутствие дальнего порядка в

расположении атомов. Для определения строения аморфных карбонатов РЗЭ в данной работе был использован метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), известный также как метод анализа распределения парных функций (PDF – pair distribution function) [375, 478, 479]. Этот метод является эффективным методом структурного исследования некристаллических материалов. Он основан на интегральном анализе всей кривой рассеяния рентгеновских лучей. Радиальное распределение парных функций - это одномерная функция межатомных расстояний, или линейное представление сферически-симметричной функции Паттерсона. Пики кривой РРЭП (кривой PDF) представляют собой максимумы электронной плотности, их положения характеризуют наиболее вероятные равновесные межатомные расстояния ближнего порядка атомов в исследуемом материале.

На основе дифракционных данных, полученных с использованием синхротронного излучения с короткой длины волны ($\lambda=0.1784\text{\AA}$) были рассчитаны кривые PDF, которые приведены на рисунке 5.2.5. Видно, что локальное упорядочение во всех образцах идентично, а межатомные расстояния увеличиваются в ряду от Yb к Dy и Nd, в соответствии с увеличением ионного радиуса этих элементов [40]. На кривых образцов, содержащих Yb и Nd, не видно межатомных расстояний далее $7\text{\AA}$, у образца с Dy – далее $9\text{\AA}$. Из этого можно заключить, что образцы имеют локальную структуру только в этой области и содержат частицы размером такого порядка.

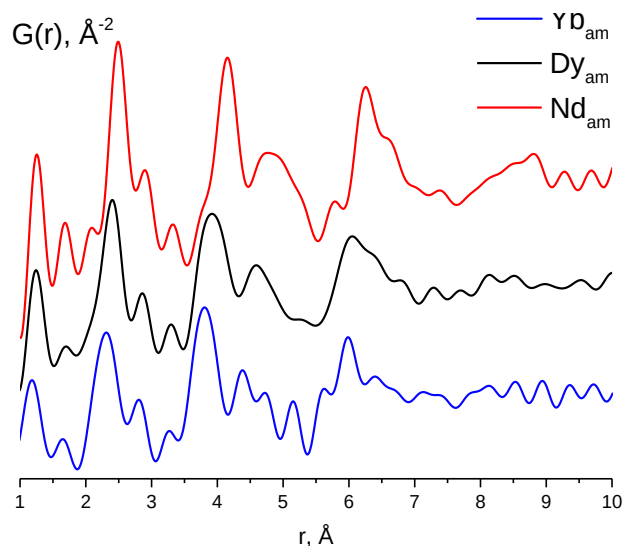


Рисунок 5.2.5. Кривые PDF рассмотренных образцов.

Сравнение экспериментальных кривых PDF образцов Nd и Dy с теоретически построенными кривыми PDF для разных структур карбонатов лантаноидов показало, что наибольшее соответствие наблюдается для структуры бастнезита состава NdCO_3OH (рисунок 5.2.6) и DyCO_3OH (рисунок 5.2.7.). На рисунках 5.2.8а и 5.2.8б приведены модельные кривые для отдельных пар

расстояний фаз бастнезита NdOHCO_3 и DyOHCO_3 . Первый пик соответствует минимальному расстоянию Nd(Dy)-O, второй пик – это расстояния Nd(Dy)-Nd(Dy) и Nd(Dy)-O, пики O-O низкоинтенсивные. Видно хорошее соответствие расстояний между атомами первых координационных сфер, далее наблюдаются смещения, которые связаны прежде всего с малыми размерами частиц в исследуемых аморфных образцах. Расстояния со значениями в области 4.2 и 6.4 Å для карбоната неодима могут быть как между атомами неодима, так и между атомами неодима и кислорода. Возможно уменьшается количество связей RE-RE, количество расстояний RE-O остается значительным.

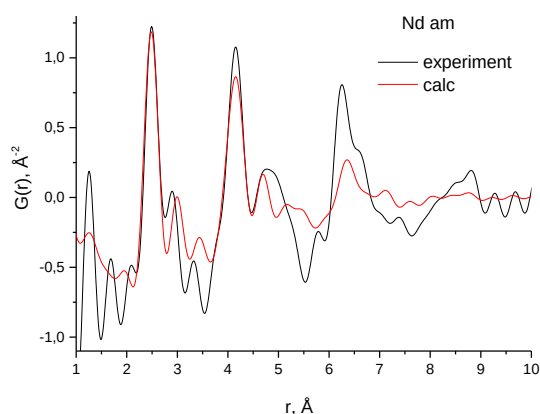


Рисунок 5.2.6.— Сравнение экспериментальной кривой PDF образца, содержащего Nd (черная кривая), с модельной кривой фазы NdCO_3OH со структурой бастнезита.

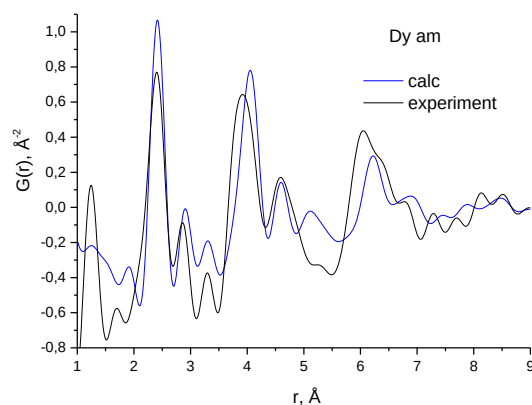


Рисунок 5.2.7.— Сравнение экспериментальной кривой PDF образца, содержащего Dy (черная кривая), с модельной кривой фазы DyCO_3OH со структурой бастнезита.

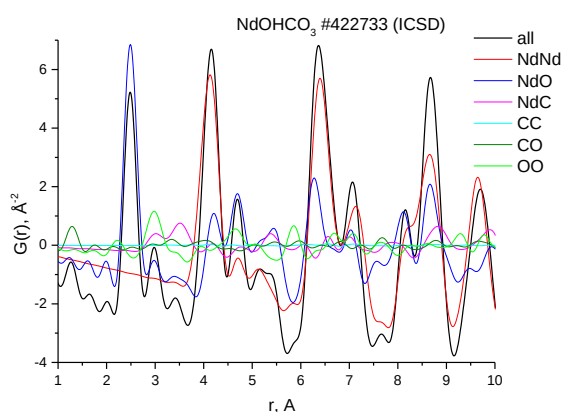


Рисунок 5.2.8.a.— Парциальные модельные кривые PDF для разных пар расстояний соединения NdCO_3OH со структурой бастнезита.

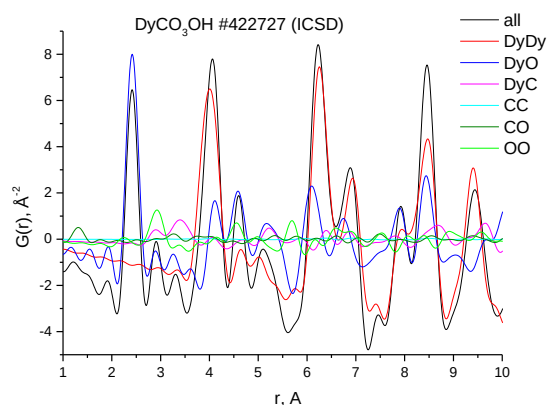


Рисунок 5.2.8.b.— Парциальные модельные кривые PDF для разных пар расстояний соединения DyCO_3OH со структурой бастнезита.

Расчеты модельных дифракционных картин с использованием формулы Дебая для структуры бастнезита и разных размеров частиц показали, что на дифракционной картине присутствует широкий дифракционный максимум, $2\theta \sim 19.4^\circ$, который, может принадлежать другой фазе, вероятно высокодисперсного оксида неодима (пр.гр. Ia-3) (рисунок 5.2.9).

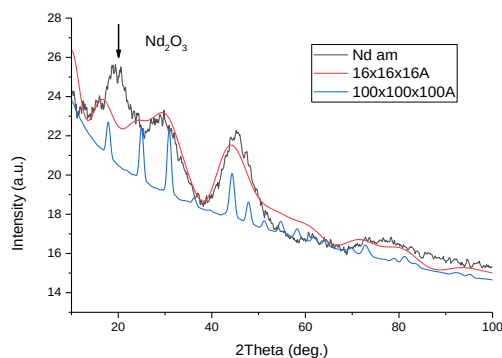


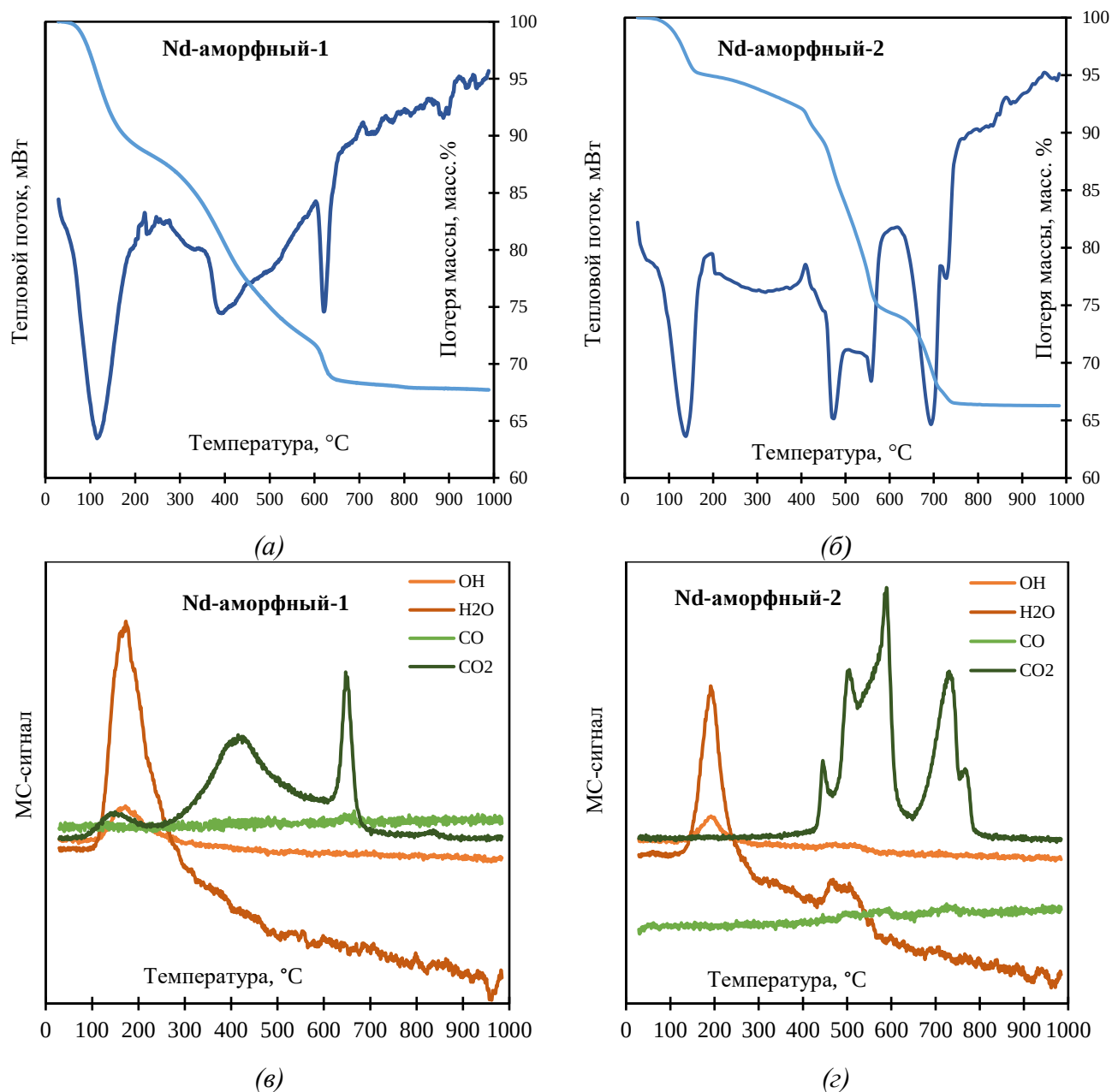
Рисунок 5.2.9. – Сравнение экспериментальной дифрактограммы образца, содержащего Nd (черная кривая), с модельными кривыми, полученными по формуле Дебая для соединения NdCO_3OH со структурой бастнезита.

Термическое разложение

Кривые ТГА и ДСК вместе с масс-спектрами газов, выделяющихся при термораспаде аморфных прекурсоров карбонатов РЗЭ показаны на рисунке 5.2.10. Образец Nd-аморфный-1 (прямое осаждение, рисунок 5.2.10 а, в) показывает кривую термического разложения, очень похожую на представленную в [254]. Кривая ДСК содержит три эндотермических пика, которые соответствуют удалению воды и диоксида углерода. Первый пик ($\sim 393 \text{ K}$ (120°C)) – дегидратация и удаление поглощенного CO_2 (явно слабосвязанного), что подтверждается соответствующим масс-спектром, имеющим $m/z = 18$ и 17 и 44 , максимумы интенсивности которых в том же диапазоне температур. Второй ($\sim 663 \text{ K}$ (390°C)) и третий ($\sim 893 \text{ K}$ (620°C)) пики соответствуют удалению только углекислого газа. Этот CO_2 принадлежит связанным в структуре карбонатным группам, о чем свидетельствует значительно более высокая температура их удаления. Кривая ТГ этого образца растянута почти на 400 градусов и демонстрирует практически непрерывную потерю массы.

Образец Nd-аморфный-2 (гидролиз мочевины, рисунок 5.2.10 б, г) показывает кривую ДСК с гораздо большим количеством эндотермических пиков, чем первый образец. Первой стадией, как и для первого образца, является дегидратация ($\sim 403 \text{ K}$ (130°C)), что подтверждается соответствующим масс-спектром. Далее происходит удаление воды и декарбонизация. Этим процессам соответствует группа не полностью разрешенных пиков ($\sim 833 \text{ K}$ (560°C)). Последняя стадия термического разложения представлена двойным эндотермическим ($\sim 963 \text{ K}$ (690°C) и $\sim 993 \text{ K}$ (720°C)) пиком, который также соответствует выделению CO_2 . Термическое разложение завершается при $\sim 1023 \text{ K}$ (750°C) образованием гексагонального оксида неодима. Анализ кривой ТГ позволяет предположить практически непрерывную потерю массы при термическом разложении. Существенное различие между двумя предшественниками неодима, вероятно, связано с

особенностями процессов роста частиц в обоих случаях. Состав и структура зародышей изменяются при образовании и росте твердых частиц. Каждый растущий кристалл захватывает неравновесное количество примесей и образуются структурные дефекты. Со временем кристаллы «залечивают» дефекты и выбрасывают неравновесно захваченные примеси обратно в среду, в результате чего получаются кристаллы заданного состава и кристаллической структуры.



(а) – ДСК и ТГ кривые для фазы Nd-аморфный-1 синтезированной прямым осаждением; (б) – ДСК и ТГ кривые для фазы Nd-аморфный-2 синтезированной методом гидролиза мочевины; (в) – масс-спектры выделяющихся газов при термораспаде фазы Nd-аморфный-1 синтезированной прямым осаждением; (г) – масс-спектры выделяющихся газов при термораспаде фазы Nd-аморфный-2 синтезированной методом гидролиза мочевины.

Рисунок 5.2.10 – ДСК, ТГ и масс-спектры выделяющихся газов для аморфных фаз карбонатов неодима, синтезированных разными способами.

Однако аморфный предшественник, как предшественник кристаллического продукта, вероятно, имеет нестехиометрический состав. В сильно пересыщенных средах может одновременно образовываться несколько различных в значительной степени аморфных фаз. Их растворимости могут различаться, и при старении системы более растворимые (менее стабильные) фазы будут постепенно заменяться менее растворимыми (более стабильными). Сложность кривых ДСК, вероятно, отражает наличие нескольких фаз, связанных протеканием процессов растворения/рекристаллизации. Однако у нас мало информации об их природе, потому что они, вероятно, слишком мелкозернисты, чтобы можно было зарегистрировать их четкие дифракционные картины.

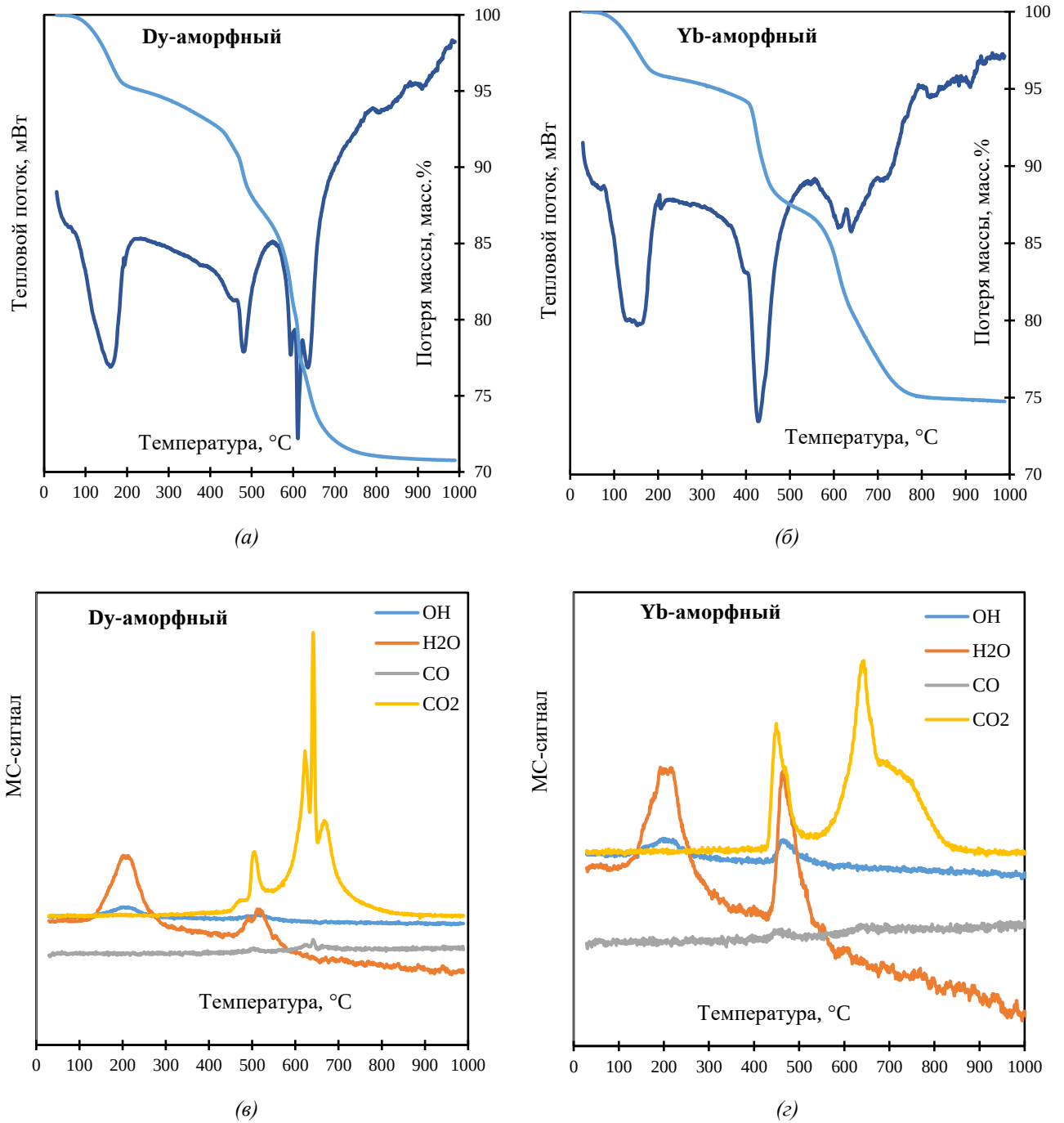
Образец Dy-аморфный и образец Yb-аморфный показывают кривые ДСК (рисунок 5.2.11), аналогичные друг другу и предыдущему образцу Nd-аморфный-2. Первый эндотермический пик соответствует дегидратации (~ 438 К (165 °C)), что подтверждается соответствующим масс-спектром. Группа не полностью разрешенных пиков (~ 733 К (460 °C) и ~ 753 К (480 °C) для Dy и ~ 673 К (400 °C) и ~ 708 К (435 °C) для Yb) относится к удалению H_2O и CO_2 . Последняя стадия термического разложения представлена эндотермами: тройной пик (~ 868 К (595 °C), ~ 883 К (610 °C), ~ 899 К (626 °C)) для Dy и широкий пик (~ 1073 К (800 °C)) для Yb, что также соответствует декарбонизации. Термическое разложение завершается при ~ 1073 К (800 °C) с образованием соответствующих оксидов. Кривая ТГ показывает широкую трехступенчатую потерю массы при термическом разложении. Опять же вполне вероятно, что аморфный предшественник состоит из смеси различных карбонатов, как предполагается для образцов неодима.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что конечными продуктами термического разложения всех аморфных фаз были соответствующие оксиды лантана, неодима, диспрозия и иттербия.

Составы фаз карбонатов лантаноидов определяли аналогично составам фаз карбонатов лантана. Результаты представлены в таблице 5.2.3.

Таблица 5.2.3. – Состав фаз карбонатов РЗЭ

Образец	Условия синтеза	Состав
Nd-аморфный-1	Прямое осаждение, 298 К, 4 ч	$Nd_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 5.6H_2O$
Nd-аморфный-2	Гидролиз мочевины, 393 К, 12 ч	$Nd_2O_3 \cdot 2.7CO_2 \cdot 3.9H_2O$
Dy-аморфный	Гидролиз мочевины, 393 К, 12 ч	$Dy_2O_3 \cdot 2.4CO_2 \cdot 3.10H_2O$
Yb-аморфный	Гидролиз мочевины, 393 К, 12 ч	$Yb_2O_3 \cdot 1.9CO_2 \cdot 3.4H_2O$



(а) – ДСК и ТГ кривые для фазы Dy-аморфный; (б) – ДСК и ТГ кривые для фазы Yb-аморфный; (в) – масс-спектры выделяющихся газов при термораспаде фазы Dy-аморфный; (г) – масс-спектры выделяющихся газов при термораспаде фазы Yb-аморфный.

Рисунок 5.2.11. – ДСК, ТГ и масс-спектры выделяющихся газов для аморфных фаз карбонатов диспрозия и иттербия.

Термохимические исследования

Для определения энтальпий образования аморфных прекурсоров карбонатов редкоземельных элементов (RE) использовали калориметрию сброса-растворения в молибдате натрия при 973 К.

Экспериментальные величины энтальпий сброса-растворения аморфных образцов РЗЭ приведены в таблицах 5.2.4.А, 5.2.4.Б, 5.2.4.В, 5.2.4.Г. Энтальпии образования и энтальпии реакций образования из оксидов были рассчитаны с использованием термохимических циклов, идентичных для всех RE (таблицы 5.2.5.А и 5.2.5.Б). Полученные величины стандартных энтальпий образования и энтальпий реакций образования фаз из оксидов представлены в таблицах 5.2.4.А, 5.2.4.Б, 5.2.4.В, 5.2.4.Г. Все данные приведены в расчете на 1 моль RE_2O_3 для согласованного сравнения энтальпий образования фаз.

Энтальпии реакций образования из оксидов становятся более отрицательными с увеличением заряда ядра RE в составе соединений. Та же тенденция сохраняется, если в качестве переменных используются ионный радиус или ионный потенциал (рисунок 5.2.12). Лантаноидное сжатие является причиной этой тенденции, согласующейся с ослаблением основных свойств редкоземельных элементов от La к Yb. Аналогичная тенденция наблюдается и для других соединений Ln, в частности карбонатов [230], фосфатов, алюминатов и силикатов [480].

В составах аморфных прекурсоров, полученных в одинаковых условиях, наблюдается заметное снижение содержания углекислого газа при снижении ионного потенциала. Напротив, содержание воды меняется не так сильно. Это может свидетельствовать об усилении гидролиза РЗЭ в этом направлении. Эта тенденция аналогична тенденции изменения энтальпии (рисунок 5.2.13).

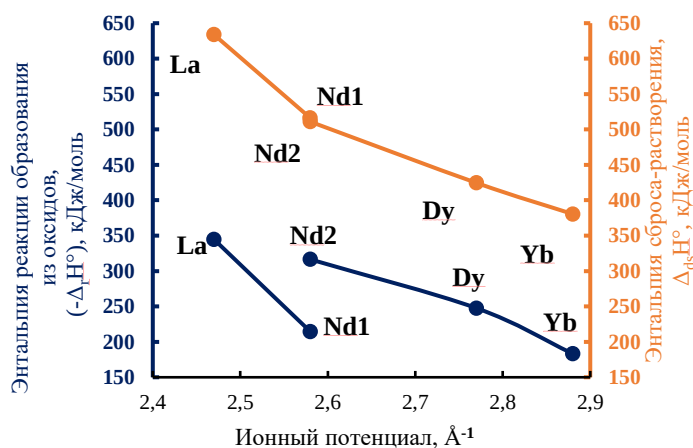


Рисунок 5.2.12 – Зависимость энтальпий сброса-растворения и энтальпий реакций образования из оксидов аморфных карбонатов РЗЭ от ионного потенциала РЗЭ.

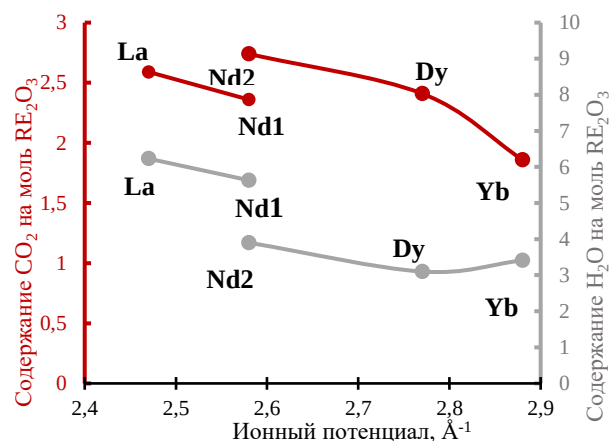


Рисунок 5.2.13 – Зависимость содержания воды и CO_2 в составе аморфных фаз карбонатов РЗЭ от ионного потенциала РЗЭ

Таблица 5.2.4.A – Термохимические данные для карбонатов лантана и оксида лантана, необходимые для расчета энтальпий образования. Данные приведены на моль La_2O_3 и других компонентов во всех случаях.

Состав	Масса, мг	Энтальпия сброса- растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (индивидуальные значения)	Энтальпия сброса- растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (среднее значение)	Энтальпия реакции образования из оксидов $\Delta_f H^\circ$ (298K), кДж/моль, (среднее значение)	Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ (298K), кДж/моль, (среднее)
La-аморфный -1					
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6 \text{CO}_2 \cdot 6.1 \text{H}_2\text{O}$	3.538	629.2	627.0 ± 2.6	$- 341.0 \pm 4.1$	
	3.256	624.7			
	3.057	627.2			
La-аморфный -2					
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6 \text{CO}_2 \cdot 6.3 \text{H}_2\text{O}$	3.675	642.6	638.8 ± 5.2	$- 337.7 \pm 6.1$	
	3.386	643.9			
	3.474	634.8			
	3.771	633.9			
La-аморфный - среднее					
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6 \text{CO}_2 \cdot 6.2 \text{H}_2\text{O}$			633.7 ± 4.5	$- 339.7 \pm 5.5$	$- 4931.2 \pm 5.8$
Кристаллические карбонаты					
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \equiv$ $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3.754	907.7	911.1 ± 5.7	$- 480.0 \pm 6.5$	$- 5738.8 \pm 6.7$
	3.348	913.7			
	4.820	915.5			
	4.267	914.9			$- 5687.7$ [231]
	4.480	916.6			
	4.042	898.5			
2 (орто-La(OH)(CO ₃))			362.8 ± 4.8 [233]	$- 454.8 \pm 5.7$ [233]	$- 3319.2 \pm 9.0$ [233]
2 (гекс-La(OH)(CO ₃))			301.1 ± 0.9 [233]	$- 393.1 \pm 3.3$ [233]	$- 3257.6 \pm 5.1$ [233]
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$				$- 198.0 \pm 1.7$ [238]	$- 2776.6 \pm 2.4$ [238]
La_2O_3			-225.1 ± 3.2 [481]	0	$- 1791.6 \pm 1.0$ [482]

Таблица 5.2.4.Б – Термохимические данные для карбонатов неодима и оксида неодима, необходимые для расчета энтальпий образования. Данные приведены на моль Nd_2O_3 и других компонентов во всех случаях.

Состав	Масса, мг	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (индивидуальные значения)	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (среднее значение)	Энтальпия реакции образования из оксидов $\Delta_f H^\circ$ (298K), кДж/моль,	Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ (298K), кДж/моль, (среднее))
Nd-аморфный-1 (прямое осаждение)					
Nd ₂ O ₃ ·2.4CO ₂ ·5.6H ₂ O	4.988	521.7	516.2 ± 7.0	- 214.6 ± 7.8	- 4555.3 ± 8.4
	3.900	506. 7			
	4.524	515.8			
	4.417	525.8			
	3.954	510.9			
Nd-аморфный -2 (гидролиз мочевины)					
Nd ₂ O ₃ ·2.7CO ₂ ·3.9H ₂ O	3.725	499.4	510.9 ± 7.2	- 316.5 ± 8.0	- 4316.2 ± 8.6
	4.322	512.8			
	4.976	509.0			
	4.005	502.3			
	3.631	509.7			
	4.387	528.7			
	4.033	514.1			
Nd ₂ (CO ₃) ₃ ·4H ₂ O			564.8 ± 5.6 [230]**	- 355.2 ± 4.4 [230]**	- 4486.1 ± 2.9 [230]
2 Nd(OH)(CO ₃)(гекс.)			299.8 ± 5.0 [233]	- 330.0 ± 6.1 [233]	- 3209.8 ± 11.5 [233]
Nd ₂ O ₂ CO ₃			45.3 ± 0.7 [238]	- 176.4 ± 4.7 [238]	- 2770.2 ± 5.0 [238]***
2Nd(OH) ₃				- 93.8 ± 8.9 [417]****	- 2758.1 ± 8.4 [417]
2NdO(OH)				- 36.2 ± 5.9 [417]****	- 2128.8 ± 5.0 [417]
Nd ₂ O ₃			-163.4 ± 3.4 [457]	0	- 1806.8 ± 3.0 [417]

** - пересчитано из величины $\Delta_f H$ (298K), которая была экспериментально определена в работе [230].

*** - пересчитано из величины $\Delta_{\text{ds}} H$ (298K), приведенной в работе [238].

**** - пересчитано из величины $\Delta_f H$ (298K), которая представлена в [417].

Таблица 5.2.4.В – Термохимические данные для карбонатов диспрозия и оксида диспрозия, необходимые для расчета энтальпий образования. Данные приведены на моль Dy_2O_3 и других компонентов во всех случаях.

Состав	Масса, мг	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (индивидуальные значения)	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (среднее значение)	Энтальпия реакции образования из оксидов $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ (298K), кДж/моль,	Энтальпия образования $\Delta_{\text{f}}H^\circ$ (298K), кДж/моль, (среднее)
Дуаморфный					
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$	5.901	419.0	424.5 ± 4.30	$- 247.5 \pm 4.8$	$- 3945.4 \pm 7.1$
	5.840	430.5			
	4.579	417.6			
	5.092	423.9			
	4.924	427.0			
	4.763	428.7			
$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			447.75 ± 10.2 [230]**	$- 258.8 \pm 9.9$ [230]**	$- 4160.2 \pm 8.4$ [230]
$2 \text{Dy}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ (орто)			285.7 ± 3.1 [233]	$- 267.4 \pm 3.8$ [233]	$- 3203.7 \pm 10.3$ [233]
$2\text{Dy}(\text{OH})_3$				$- 13.8 \pm 8.0$ [417]****	$- 2734.7 \pm 6.3$ [417]
$2\text{DyO}(\text{OH})$				$- 12.2 \pm 6.5$ [417]****	$- 2161.5 \pm 4.2$ [417]
Dy_2O_3			-114.9 ± 2.2 [457]	0	$- 1863.4 \pm 5.0$ [417]

** - пересчитано из величины $\Delta_{\text{f}}H$ (298K), которая была экспериментально определена в работе [230].

**** - пересчитано из величины $\Delta_{\text{f}}H$ (298K), которая представлена в [417].

Таблица 5.2.4.Г – Термохимические данные для карбонатов иттербия и оксида иттербия, необходимые для расчета энтальпий образования. Данные приведены на моль Yb_2O_3 и других компонентов во всех случаях.

Состав	Масса, мг	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (индивидуальные значения)	Энтальпия сброса-растворения $\Delta_{\text{ds}}H^\circ$ (973K), кДж/моль, (среднее значение)	Энтальпия реакции образования из оксидов Δ_rH° (298K), кДж/моль, (среднее)	Энтальпия образования Δ_fH° (298K), кДж/моль, (среднее))
Yb-аморфный					
$\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{CO}_2 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$	3.722	371.6	380.5 ± 6.2	-183.3 ± 7.0	-3704.5 ± 11.1
	4.262	384.2			
	4.250	376.6			
	4.360	380.1			
	4.760	389.8			
$\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			382.7 ± 9.5 [230]**	-246.5 ± 9.0 [230]**	-3813.3 ± 2.5 [230]
$2\text{Yb}(\text{OH})_3$				-123.6 ± 10.1 [417]****	-2795.7 ± 5.4 [417]
Yb_2O_3			-98.5 ± 3.2 [457]	0	-1814.6 ± 8.5 [417]

** - пересчитано из величины Δ_fH (298K), которая была экспериментально определена в работе [230].

**** - пересчитано из величины Δ_fH (298K), которая представлена в [417].

Таблица 5.2.5.А. – Термохимический цикл для расчета энтальпий реакций образования карбонатов редкоземельных элементов из оксидов

	Реакция	Энтальпия
(1)	$\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} (\text{s}, 298) \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973) + x\text{CO}_2 (\text{g}, 973) + y\text{H}_2\text{O} (\text{g}, 973)$	$\Delta H_1 \equiv \Delta_{\text{ds}} H^\circ (973)$ (Таблицы 5.2.4.А-Г)
(2)	$\text{RE}_2\text{O}_3 (\text{s}, 298) \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973)$	ΔH_2 (Таблицы 5.2.4.А-Г)
(3)	$\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}, 973)$	$\Delta H_3 = 69.20 \text{ кДж/моль}^a$
(4)	$\text{CO}_2 (\text{g}, 298) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}, 973)$	$\Delta H_4 = 32.07 \text{ кДж/моль}^b$
(5)	$\text{RE}_2\text{O}_3 (\text{s}, 298) + x\text{CO}_2 (\text{g}, 298) + y\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298) \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} (\text{s}, 298)$	$\Delta H_5 \equiv \Delta_f H^\circ (298)$
	$\Delta H_5 \equiv \Delta_f H^\circ (298) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + y \cdot \Delta H_3 + x \cdot \Delta H_4$	

^a рассчитано как сумма энтальпии испарения воды при 298К $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298)$ (44 кДж/моль) и энтальпии нагревания водяного пара от 298 К до 973 К (25.20 кДж/моль) [415].

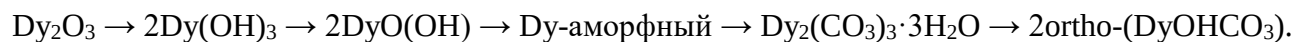
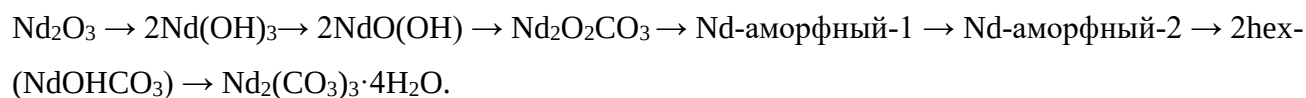
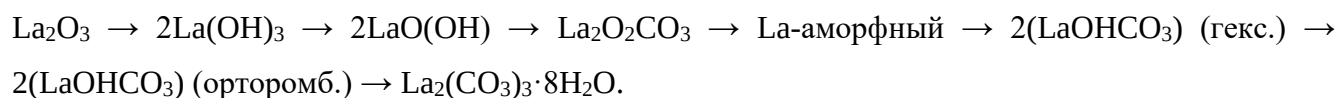
^b рассчитано по данным [415].

Таблица 5.2.5.Б. – Термохимический цикл для расчета энтальпий образования карбонатов редкоземельных элементов

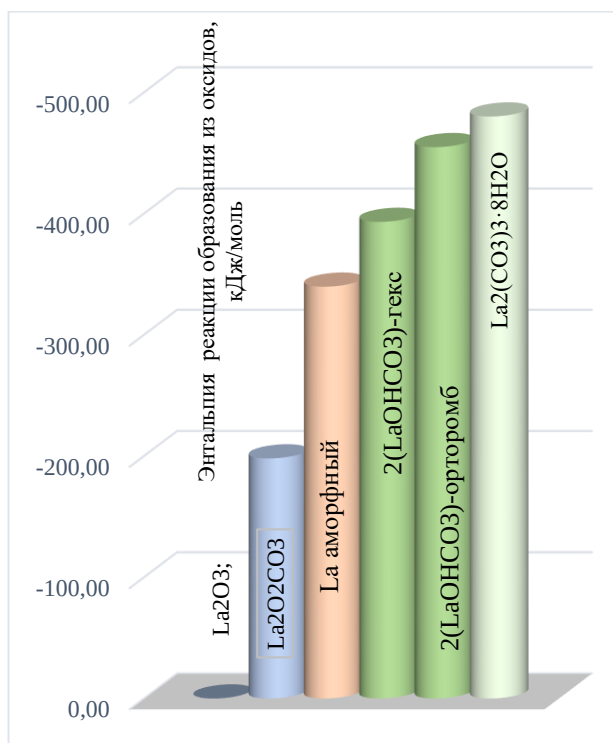
	Реакция	Энтальпия
(1)	$2 \text{ RE} (\text{s}, 298) + 3/2 \text{ O}_2 (\text{g}, 298) \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 (\text{s}, 298)$	ΔH_1 (Таблицы 5.2.4.А-Г)
(2)	$\text{H}_2 (\text{g}, 298) + 1/2 \text{ O}_2 (\text{g}, 298) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298)$	$\Delta H_2 = -285.83 \pm 0.42 \text{ кДж/моль} [386]$
(3)	$\text{C} (\text{s}, 298) + \text{O}_2 (\text{g}, 298) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}, 298)$	$\Delta H_3 = -393.51 \pm 1.3 \text{ кДж/моль} [386]$
(4)	$\text{RE}_2\text{O}_3 (\text{s}, 298) + x \text{ CO}_2 (\text{g}, 298) + y \text{ H}_2\text{O} (\text{l}, 298) \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} (\text{s}, 298)$	$\Delta H_4 \equiv \Delta_f H^\circ (298)$ (Таблица 5.2.5.А)
(5)	$2 \text{ RE} (\text{s}, 298) + x \text{ C} (\text{s}, 298) + y \text{ H}_2 (\text{g}, 298) + (3+x+2y)/2 \text{ O}_2 (\text{g}, 298) \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} (\text{s}, 298)$	$\Delta H_5 \equiv \Delta_f H^\circ (298)$
	$\Delta H_5 \equiv \Delta_f H^\circ (298) = \Delta H_4 + \Delta H_1 + y \cdot \Delta H_2 + x \cdot \Delta H_3$	

Сравним полученные энтальпии реакций образования из оксидов фаз, полученных в данной работе и других фаз, известных в системе $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 5.2.14 представлены энергетические последовательности различных фаз для каждого RE, основанные на всех доступных калориметрических данных [233, 457, 230, 238, 417]. Заметим, что введение H_2O и CO_2 связано со значительным уменьшением энтропии, поэтому для того, чтобы любая бинарная или тройная фаза была стабильной по энергии Гиббса, ее энтальпия образования должна быть отрицательной, и все измеренные значения удовлетворяют этому требованию. Энтальпии реакций образования из оксидов для всех фаз, содержащих только CO_2 или H_2O , меньше по модулю, чем энтальпии реакций для тройных фаз, содержащих RE_2O_3 , H_2O и CO_2 . Во всех случаях энтальпии для аморфных прекурсоров меньше по модулю, чем энтальпии реакций для любого из соответствующих кристаллических тройных соединений. Эти данные убедительно подтверждают, что аморфные фазы для всех исследованных RE 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 системах $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$.

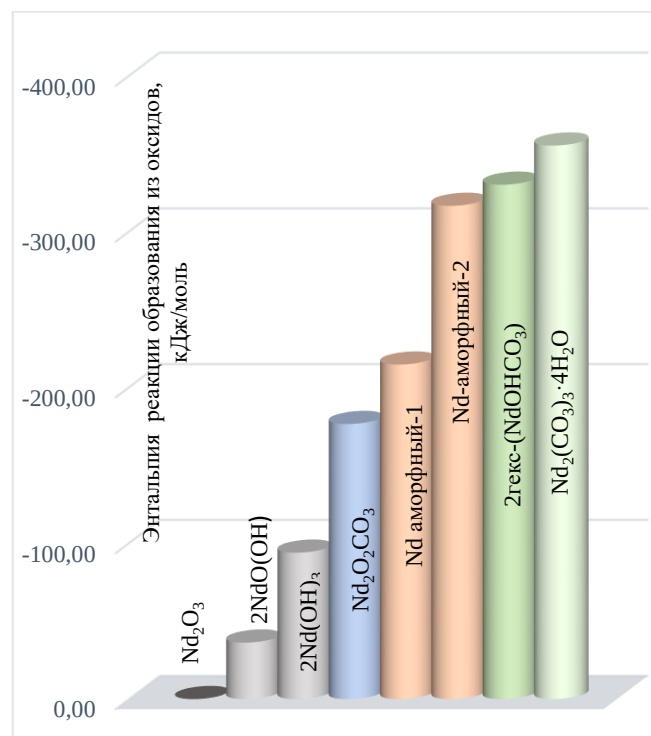
Все рассматриваемые фазы можно расположить по возрастанию (по модулю) энтальпии реакции образования из оксидов в расчете на 1 моль RE_2O_3 в следующем порядке:



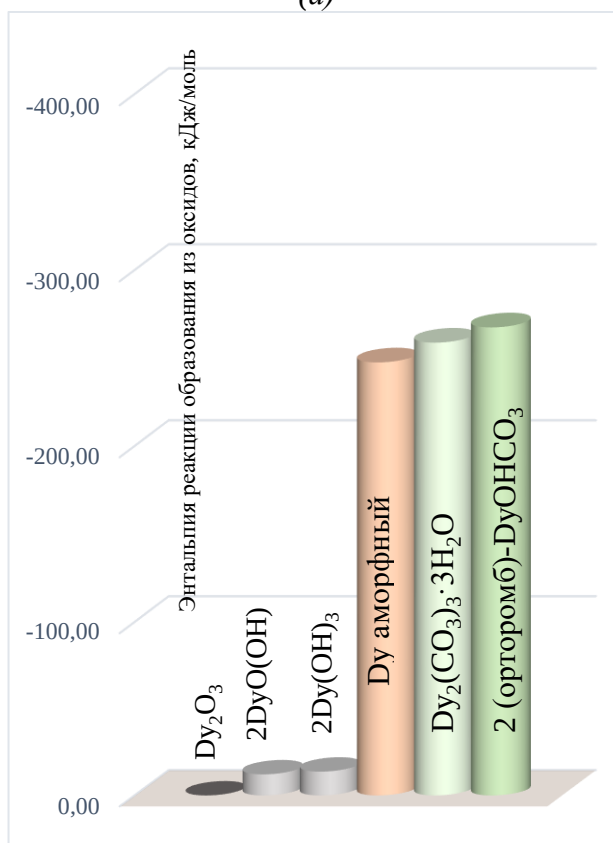
Последовательности для Dy и Yb намного короче, чем для La и Nd, из-за отсутствия термодимических данных для этих систем. Данные по Dy показывают, что энтальпии его аморфных фаз меньше по модулю, чем энтальпии кристаллических фаз $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 2-орто- (DyOHCO_3) . По-видимому, эта последовательность отличается от таковой для La и Nd, но разница между тремя соединениями Dy невелика и, вероятно, находится в пределах экспериментальной ошибки.



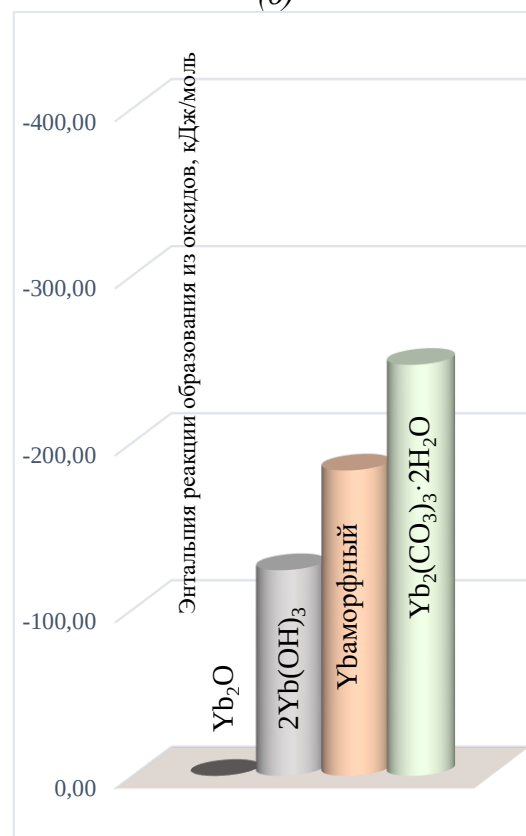
(a)



(б)



(в)



(г)

(a) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-xCO}_2\text{-yH}_2\text{O}$; (б) $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-xCO}_2\text{-yH}_2\text{O}$; (в) $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-xCO}_2\text{-yH}_2\text{O}$; (г) $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-xCO}_2\text{-yH}_2\text{O}$

Рисунок 5.2.14. – Диаграммы энтальпий реакций образования из оксидов для фаз в системах $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-xCO}_2\text{-yH}_2\text{O}$.

Кристаллизацию, как процесс образования кристаллического продукта из некристаллического, можно наблюдать в виде экзотермического пика на кривой ДСК без изменения массы. Например, для карбонатов Са, Mg и Mn это отчетливо наблюдается при температурах около ~673 К [264]. В данной работе такой экзотермический эффект не наблюдается. Вероятно, изменения состава (возможна эндотермическая потеря воды и/или углекислого газа) и экзотермическая кристаллизация происходят одновременно и в данном случае не были разделены. Если кристаллическая и аморфная фазы имеют одинаковый состав, то энтальпию кристаллизации можно получить непосредственно как разность их энтальпий растворения в данном растворителе. Поскольку в этом случае состав аморфных прекурсоров отличается от состава как простых карбонатов, так и гидроксикарбонатов, мы не можем напрямую рассчитать энтальпию кристаллизации. Вместо этого мы рассчитали энтальпии возможных превращений этих прекурсоров в кристаллические фазы с выделением H₂O и/или CO₂ и оценили возможные пути таких превращений.

Поскольку энтальпия реакции образования жидкой H₂O и газообразного CO₂ из оксидов принята за ноль, то энтальпии последовательных превращений могут быть непосредственно рассчитаны из разности энтальпии реакций образования из оксидов каждой пары твердых фаз. Таким образом, для реакций при комнатной температуре получаются следующие значения:

La ₂ O ₃ (к) + CO ₂ (г) = La ₂ O ₃ ·CO ₂ (к)	(5.2.1)
Δ _r H (5.2.1) = -198.0 ± 1.7 кДж/моль	
La ₂ O ₃ ·CO ₂ (к) + 1.6 CO ₂ (г) + 6.2 H ₂ O (ж) = La ₂ O ₃ ·2.6CO ₂ ·6.2H ₂ O (аморфный)	(5.2.2)
Δ _r H (5.2.2) = -141.65 ± 5.79 кДж/моль	
La ₂ O ₃ ·2.6CO ₂ ·6.2H ₂ O (аморфный) = 2 La(OH)(CO ₃) (к., гекс.) + 0.6CO ₂ (г) + 5.2H ₂ O(ж)	(5.2.3)
Δ _r H (5.2.3) = - 52.45 ± 4.63 кДж/моль	
2 La(OH)(CO ₃) (к., гекс.) = 2 La(OH)(CO ₃) (к., орторомб.)	(5.2.4)
Δ _r H (5.2.4) = - 61.66 ± 4.89 кДж/моль	
2 La(OH)(CO ₃) (к., орторомб.) + CO ₂ (г) + 7H ₂ O (ж) = La ₂ (CO ₃) ₃ ·8H ₂ O (к)	(5.2.5)
Δ _r H (5.2.5) = - 26.24 ± 7.43 кДж/моль	

Реакции 5.2.1, 5.2.2 и 5.2.5 расходуют газообразный диоксид углерода и жидкую воду при температуре окружающей среды. Таким образом, можно ожидать, что они будут иметь отрицательные энтропии реакции и станут менее выгодными по свободной энергии с ростом температуры. Тем не менее, энтальпии реакций 5.2.1 и 5.2.2 имеют высокое (по модулю) отрицательное значение, поэтому маловероятно, что энтропийные члены изменят знак стандартной свободной энергии реакции в исследованном диапазоне температур. Реакция 5.2.5, с другой стороны, имеет лишь умеренно отрицательную энтальпию, поэтому 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. В реакции 5.2.3 образуется вода и углекислый газ, и она, как и соответствующая реакция образования орторомбического $\text{La}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ (козоита) из кристаллической фазы-предшественника (реакция 5.2.4), как ожидается, будет иметь значительное положительное изменение энтропии, и, таким образом, образование бастнезита будет термодинамически выгодным с повышением температуры.

Мы пришли к выводу, что приведенные выше термодинамические аргументы подтверждают наше наблюдение, что аморфная фаза-предшественник кристаллической фазы образуется только при 298 К, а не при 363 или 393 К (рисунки 5.2.1 и 5.2.2.).

Рассмотрим возможные пути подобных превращений фаз в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - x\text{CO}_2 - y\text{H}_2\text{O}$.

Первый маршрут может включать две аморфные фазы и их взаимное превращение:

$\text{Nd}_2\text{O}_3 (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 (\text{к})$ $\Delta_r H (5.2.6) = -176.4 \pm 4.7 \text{ кДж/моль}$	(5.2.6)
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 (\text{к}) + 1.4\text{CO}_2 (\text{г}) + 5.6\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-1})$ $\Delta_r H (5.2.7) = -38.0 \pm 7.0 \text{ кДж/моль}$	(5.2.7)
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-1}) + 0.3\text{CO}_2 (\text{г}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-2}) + 1.7\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ $\Delta_r H (5.2.8) = -99.1 \pm 10.0 \text{ кДж/моль}$	(5.2.8)
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-2}) = 2 \text{ hex-Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3) (\text{к., гекс.}) + 0.7\text{CO}_2 (\text{г}) + 2.9 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ $\Delta_r H (5.2.9) = -13.4 \pm 8.8 \text{ кДж/моль}$	(5.2.9)
$2 \text{Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3) (\text{к., гекс.}) + \text{CO}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{к})$ $\Delta_r H (5.2.10) = -28.5 \pm 7.5 \text{ кДж/моль}$	(5.2.10)

Все реакции имеют отрицательные энтальпии и, за исключением (5.2.9), потребляют газообразный диоксид углерода и/или жидкую воду при температуре окружающей среды. Таким образом, можно ожидать, что они будут иметь значительную отрицательную энтропию реакции и станут менее благоприятными по свободной энергии по мере повышения температуры. Реакции 5.2.6 и 5.2.8 имеют более отрицательные энтальпии по сравнению с другими реакциями; поэтому маловероятно, что энтропийные члены поменяют знак функции Гиббса реакций в исследованном интервале температур. С другой стороны, реакции 5.2.7 и 5.2.10 имеют лишь умеренно отрица-

тельную энтальпию, поэтому влияние энтропии может быть более важным. Кроме того, образование этих и следующих фаз может представлять собой конкуренцию термодинамических и кинетических факторов, особенно при более низкой температуре.

Второй маршрут может включать одну аморфную фазу, Nd-аморфный-1, а остальные фазы являются кристаллическими:

$\text{Nd}_2\text{O}_3 (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 (\text{к})$	(5.2.11)
$\Delta_r H (5.2.11) = \Delta_r H (5.2.6) = -176.4 \pm 4.7 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 (\text{к}) + 1.4\text{CO}_2 (\text{г}) + 5.63\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-1})$	(5.2.12)
$\Delta_r H (5.2.12) = -38.3 \pm 7.0 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-1}) = 2 \text{ Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3) (\text{к., гекс.}) + 0.4\text{CO}_2 (\text{г}) + 4.6 \text{ H}_2\text{O} (\text{ж})$	(5.2.13)
$\Delta_r H (5.2.13) = -114.9 \pm 8.6 \text{ кДж/моль}$	
$2 \text{ Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3) (\text{к., гекс.}) + \text{CO}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{к})$	(5.2.14)
$\Delta_r H (5.2.14) = \Delta_r H (5.2.10) = -28.5 \pm 7.5 \text{ кДж/моль}$	

Все реакции имеют отрицательные энтальпии и, кроме (5.2.13), потребляют газообразный диоксид углерода и жидкую воду при температуре окружающей среды. Подобно первому пути, реакции 5.2.12 и 5.2.14 обладают небольшими отрицательными энтальпиями, поэтому энтропийные эффекты могут быть значительными.

Третий маршрут может включать другую аморфную фазу, Nd-аморфный-2, а все остальные фазы являются кристаллическими.

$\text{Nd}_2\text{O}_3 (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 (\text{к})$	(5.2.15)
$\Delta_r H (5.2.15) = \Delta_r H (6) = \Delta_r H (1) = -176.4 \pm 4.7 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 (\text{к}) + 1.7\text{CO}_2 (\text{г}) + 3.9\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-2})$	(5.2.16)
$\Delta_r H (5.2.16) = -139.8 \pm 7.2 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O} (\text{аморфный-2}) = 2 \text{ Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3) (\text{к., гекс.}) + 0.7\text{CO}_2 (\text{г}) + 2.9\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	(5.2.17)
$\Delta_r H (5.2.17) = -13.4 \pm 8.8 \text{ кДж/моль}$	
$2 \text{ Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3) (\text{к., гекс.}) + \text{CO}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{к})$	(5.2.18)
$\Delta_r H (5.2.18) = \Delta_r H (9) = \Delta_r H (5) = -28.5 \pm 7.5 \text{ кДж/моль}$	

Все реакции являются экзотермическими и, кроме (5.2.17), потребляют как газообразный диоксид углерода, так и жидкую воду при температуре окружающей среды. Реакции 5.2.16 и 5.2.18 имеют только умеренно отрицательную энтальпию, поэтому влияние энтропии может быть более важным.

Сравнивая приведенные выше расчётные данные видно, что все энтальпии реакции для лантан содержащих фаз более отрицательны, чем для неодим содержащих фаз. Среди аморфных прекурсоров фаза Nd-аморфный-2 ведет себя как фаза La-аморфный (рисунок 5.2.15).

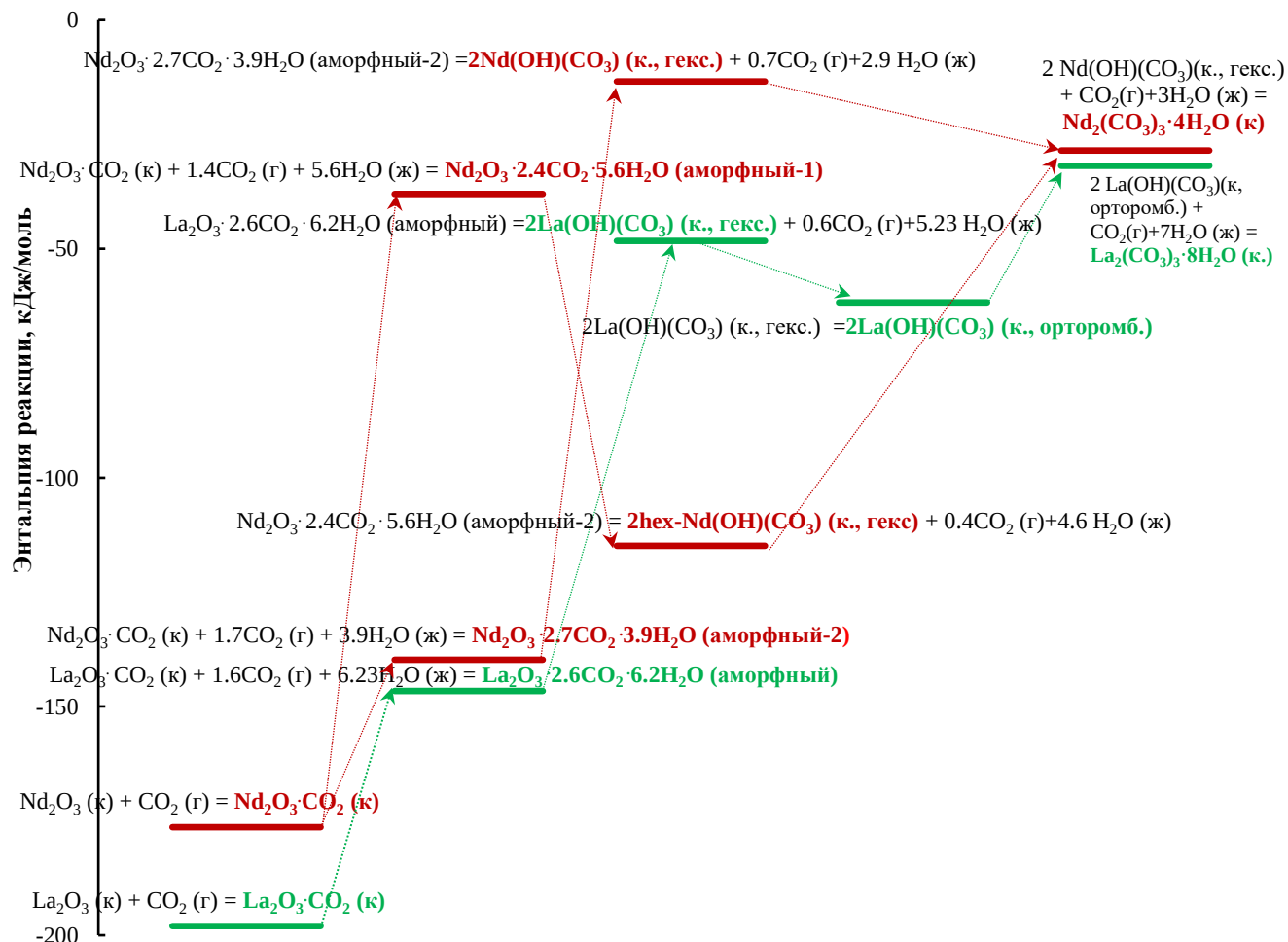


Рисунок 5.2.15 – Энтальпийная диаграмма превращений фаз в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$.

Обзор литературы показывает, что термодинамические свойства различных карбонатов RE изучены в разной степени. Данные для производных La и Nd представлены полностью, и мы можем рассчитать многие превращения с их участием (см. выше). Данные по $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и $\text{Yb}(\text{OH})\text{CO}_3$ в литературе отсутствуют. Данные по простым карбонатам $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ известны при различном содержании воды [230]. Поэтому для Dy и Yb мы рассчитали меньше реакций, чем для Nd и La (рисунок А4. Приложения А).

Как и для карбонатов Nd, энтальпии последовательных превращений фаз в системах $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$ можно получить из разности энтальпий образования каждой пары твердых фаз из оксидов. Таким образом, мы имеем следующие реакции при 298 К.

$\text{Dy}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2.4 \text{CO}_2(\text{г}) + 3.1 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный})$	(5.2.19)
$\Delta_r H(5.2.19) = -247.54 \pm 4.84 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный}) + 0.6\text{CO}_2(\text{г}) = \text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + 0.1\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	(5.2.20)
$\Delta_r H(5.2.20) = -11.2 \pm 11.0 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к}) = 2 \text{Dy}(\text{OH})(\text{CO}_3)(\text{к, орторомб.}) + 1 \text{CO}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	(5.2.21)
$\Delta_r H(5.2.21) = -38.7 \pm 5.3 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Yb}_2\text{O}_3(\text{к}) + 1.9 \text{CO}_2(\text{г}) + 3.4 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{CO}_2 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный})$	(5.2.22)
$\Delta_r H(5.2.22) = -183.3 \pm 7.0 \text{ кДж/моль}$	
$\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{CO}_2 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный}) + 1.1 \text{CO}_2(\text{г}) = \text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + 1.4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	(5.2.23)
$\Delta_r H(5.2.23) = -63.2 \pm 11.4 \text{ кДж/моль}$	

Представляет интерес применение термодинамического подхода к реакциям синтеза карбонатов редкоземельных элементов. Например, является ли термодинамически благоприятным образование конкретных кристаллических продуктов из аморфных прекурсоров, полученных в работе? Для ответа на этот вопрос можно выполнить следующие расчеты. Например, для аморфного карбоната La можно рассчитать три пути его возможного превращения при температуре 298 К.

Путь 1	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6\text{CO}_2 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный}) + 0.4 \text{CO}_2(\text{г}) + 1.8\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{к.})$ $\Delta_r H(19) = (-138.9 \pm 11.6) \text{ кДж/моль}$
Путь 2	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6\text{CO}_2 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный}) \rightarrow 2\text{LaOHCO}_3(\equiv \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{к., орторомб.}) + 0.6 \text{CO}_2(\text{г.}) + 5.2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta_r H(20) = (-112.7 \pm 11.3) \text{ кДж/моль}$
Путь 3	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.6\text{CO}_2 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}(\text{аморфный}) \rightarrow 2\text{LaOHCO}_3(\equiv \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{к., гекс.}) + 0.6 \text{CO}_2(\text{г}) + 5.2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta_r H(21) = (-51.0 \pm 10.2) \text{ кДж/моль}$

Энтропия первого маршрута будет отрицательной, так как исходными материалами являются жидкие и газообразные реагенты. Константа равновесия этой реакции будет обратно пропорциональна парциальному давлению CO_2 и H_2O . Следовательно, вероятность пути 1, т. е. 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 возрастает с повышением температуры и уменьшением парциального давления углекислого газа. Аналогичные данные получены для производных Nd.

Второй вопрос, представляющий практический интерес, это как будут трансформироваться аморфные предшественники одного и того же редкоземельного элемента, но разного состава? Чтобы ответить на этот вопрос, мы провели эксперимент с производными Nd. Образцы синтезировали разными методами: прямым осаждением из раствора соли неодама карбонатом натрия при комнатной температуре (образец Nd-аморфный-1 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$) и гидролизом мочевины при 393 К (образец Nd-аморфный-2 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$). Два этих образца различаются по составу (содержанию как воды, так и углекислого газа), но их энтальпии образования из оксидов одинаковы в пределах погрешности эксперимента. Первоначальное предположение было таковым, что каждый из них будет приводить к образованию различных продуктов. Однако расчеты, основанные на термодимических данных, не подтвердили эту идею и выявили следующее.

Образец Nd-аморфный-1 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$

Путь 1	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (аморфный) + 0.6 CO_2 (г) $\rightarrow$ $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) + 1.6 H_2O (ж) $\Delta_r H = (-145.0 \pm 8.9)$ кДж/моль, $\Delta_r S < 0$
Путь 2	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (аморфный) $\rightarrow$ $2\text{NdOHCO}_3 (\equiv \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (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 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$

Путь 1	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$ (аморфный) + 0.3 CO_2 (г) + 0.1 H_2O (ж) $\rightarrow$ $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) $\Delta_r H = (-41.8 \pm 9.1)$ кДж/моль, $\Delta_r S < 0$
Путь 2	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{CO}_2 \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$ (аморфный) $\rightarrow$ $2\text{NdOHCO}_3 (\equiv \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (к., гекс.) + 0.7 CO_2 (г) + 2.9 H_2O (ж) $\Delta_r H = (-15.7 \pm 7.6)$ кДж/моль, $\Delta_r S > 0$

Итак, мы видим, что независимо от состава аморфного образца увеличение температуры и уменьшение парциального давления CO_2 будет способствовать образованию гидроксикарбонатов (путь 2), а уменьшение T и увеличение парциального давления CO_2 приведет к осаждению простых карбонатов (путь 1). Такую же закономерность получили для аморфных прекурсоров лантана (см. выше).

Следует отметить, что выводы, полученный нами на основе термодинамического анализа реакций получения карбонатов совпадает с эмпирически полученной закономерностью, описанной в главе 2, а именно: в системах $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от парциального давления CO_2 можно получить простые карбонаты $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при $p(\text{CO}_2) > 0.1$ атм) и гидроксокарбонаты $\text{RE}(\text{CO}_3)(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при $p(\text{CO}_2) < 0.01$ атм) .

Аналогичные расчеты выполнили для производных диспрозия и иттербия.

Путь 1	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$ (аморфный) + $0.6 \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) + $0.1\text{H}_2\text{O}$ (ж)
	$\Delta_f H = (-13.6 \pm 11.0) \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f S < 0$
Путь 2	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{CO}_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$ (аморфный) $\rightarrow 2\text{DyOHCO}_3 (\equiv \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (к., гекс.) + $0.4 \text{CO}_2(\text{г}) + 2.10 \text{H}_2\text{O}$ (ж)
	$\Delta_f H = (-21.3 \pm 5.3) \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f S > 0$

Вывод, сделанный ранее для соединений La и Nd, справедлив и для Dy, но для пути 2 потребуются более высокие температуры по сравнению с Nd и La, а для пути 1 потребуются более низкие температуры из-за различий в энтальпиях.

Заключение по разделу 5.2.

Аморфные прекурсоры в системе карбонатов редкоземельных элементов $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (RE-La, Nd, Dy, Yb) были синтезированы путем прямого осаждения и гидролиза мочевины и охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Установлено, что фазы имеют нестехиометрический состав $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($1 < x < 3$, $3 < y < 7$), который отличается от состава кристаллических простых карбонатов и гидроксикарбонатов. Таким образом, мы считаем их аморфными предшественниками кристаллических фаз, а не аморфными карбонатами. По экспериментальным калориметрическим данным рассчитаны их энтальпии образования, энтальпии реакций образования из оксидов. Показано, что реакции возможных превращений аморфных предшественников в кристаллические фазы определяются термодинамическими факторами: температурой и парциальным давлением CO_2 и H_2O . Аморфные прекурсоры, очевидно, играют промежуточную роль в синтезе, а тройные фазы, содержащие как H_2O , так и CO_2 , конкурируют друг с другом за термодинамическую устойчивость.

Изученные аморфные прекурсоры представляют интерес в генезисе кристаллических твердых фаз. Они первыми осаждаются из пересыщенных растворов и находятся в нанометровом диапазоне размеров, превращаясь в нанокристаллическую метастабильную фазу, а затем в термодинамически стабильные фазы. Поэтому изучение состава, структуры, термодинамики, кинетики и путей реакций, связывающих аморфные и кристаллические фазы, является важной задачей нанотехнологии соединений редкоземельных элементов.

5.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ЛИТИЙ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ И КРИСТАЛЛОВ

В данной части работы представлены результаты изучения термохимических свойств литий-боратных стекол и кристаллов, которые опубликованы в работе [351].

Состав и чистота фаз

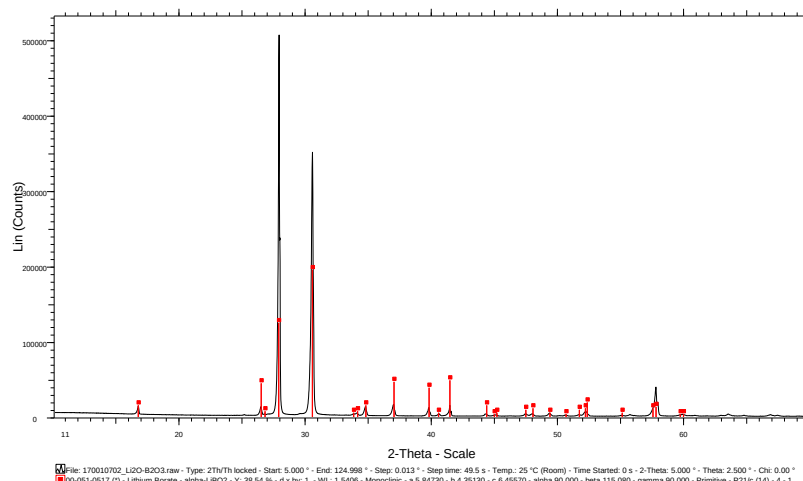
Номинальные составы и составы, полученные из результатов анализа стеклообразных фаз в системе $(x)\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ приведены в таблице 5.3.1.

Таблица 5.3.1. – Нормализованные составы стеклообразных фаз типа $(x)\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ и составы, полученные из результатов анализа.

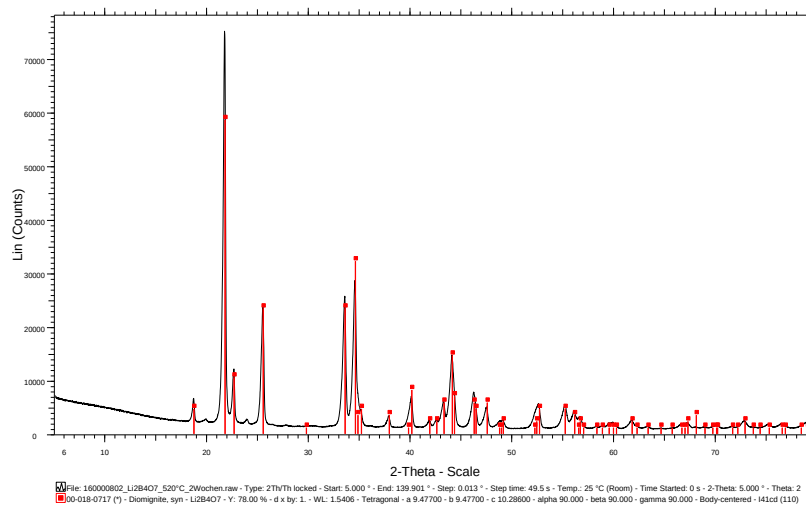
Номинальный состав, мольные доли	x	Номинальный состав, масс. %		Экспериментально определен- ный состав, масс. %	
		Li_2O	B_2O_3	Li_2O	B_2O_3
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ (LB)	0.50	30.03	69.97	29.9 ± 0.2	70.0 ± 0.5
$0.333\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.667\text{B}_2\text{O}_3$ (LB2)	0.33	17.67	82.33	17.7 ± 0.2	81.8 ± 0.5
$0.287\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.713\text{B}_2\text{O}_3$ (LB2.5)	0.29	14.65	85.35	14.7 ± 0.2	84.9 ± 0.5
$0.25\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$ (LB3)	0.25	12.52	87.48	12.7 ± 0.2	87.1 ± 0.5
$0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ (LB4)	0.20	9.69	90.31	9.9 ± 0.2	89.8 ± 0.5

Составы рассчитаны на один моль смеси оксида лития Li_2O и оксида бора B_2O_3 , т.е. x соответствует уравнению материального баланса: $(x)\text{Li}_2\text{O} + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 = 1$. Рентгеновская дифракция показала отсутствие пиков Брэгга и наличие сильного мало углового «стеклянного горба» в образцах стекла. Этот горб отсутствовал в кристаллизованных образцах, которые показали резкие рефлексы отражения, подтверждающие ожидаемую фазу, без дополнительных рефлексов, которые указывали бы на примесные фазы.

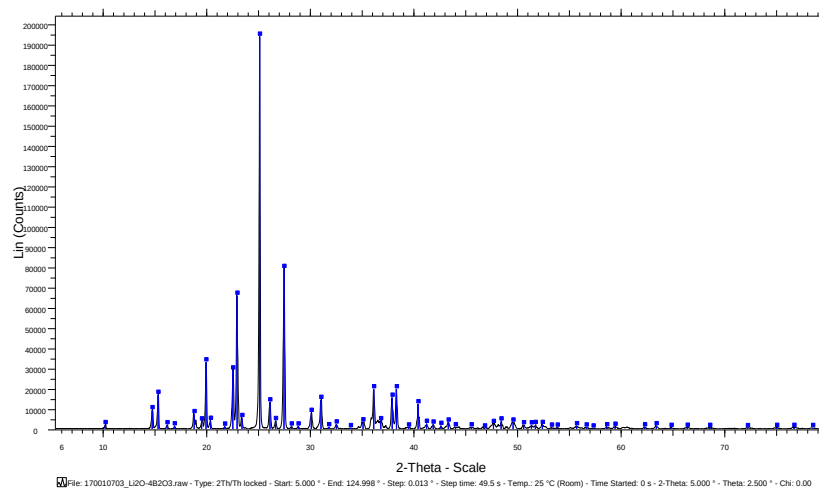
Фазовую индивидуальность кристаллических фаз боратов лития подтверждали методом порошковой рентгеновской дифракции. В качестве аналогов использовали: для $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ (LB4) – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ (карточка базы PDF № 00-052-0136), для $0.333\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.667\text{B}_2\text{O}_3$ (LB2) – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (карточка базы PDF № 00-018-0717), $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ (LB) – $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (карточка базы PDF № 00-051-0517), для $0.25\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$ (LB3) – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (карточка базы PDF № 00-050-0061). В качестве примера на рисунке 5.3.1. показаны рентгенограммы некоторых изучаемых в разделе 5.3 кристаллических фаз.



(a)



(b)



(c)

(a) - $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ (90 минут / 840 °C); (b) - $0.333\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.667\text{B}_2\text{O}_3$ (Sigma Aldrich, 99,995%, 14 сут / 520 °C);
 (c) - $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ (24 ч / 620 °C)

Рисунок 5.3.1. – Порошковые рентгенограммы кристаллических боратов лития.

Кривые ДСК стекол (не показаны) подтвердили наличие стеклования, за которым следует сильный экзотермический пик, соответствующий кристаллизации. Мы не пытались точно измерить стеклование или количественно разделить пики стеклования и кристаллизации. Тем не менее, температуры перехода для нашего стекла в целом соответствуют предыдущим литературным данным [483–485]. Кривые ДСК кристаллических образцов были плоскими до эндотермы плавления, без признаков стеклования или какой-либо дальнейшей кристаллизации (рисунок 5.3.2.). Приведенные выше данные подтверждают вывод о том, что кристаллические образцы были однофазными и не содержали остаточного стекла.

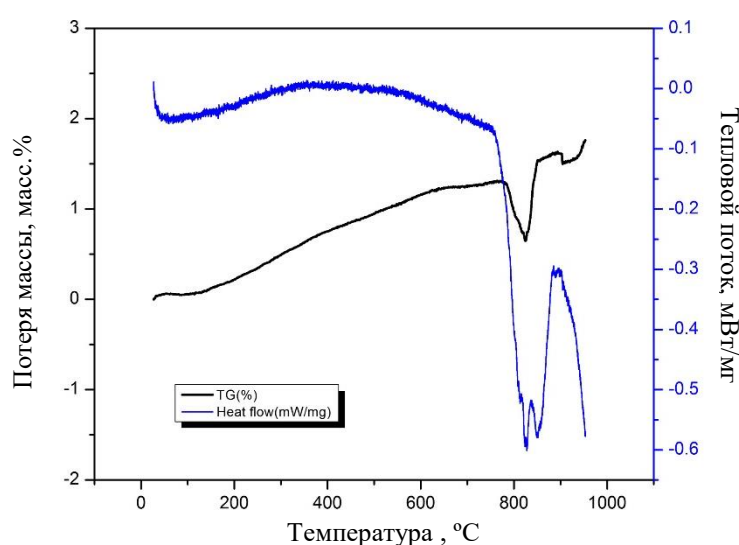


Рисунок 5.3.2. – Кривые ДСК и потери массы для кристаллической фазы $0.25\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$ (LB2) в интервале 298–1223 K со скоростью нагрева 5 K/мин в аргоне.

Термохимические исследования

Для определения стандартных энтальпий образования фаз в системе $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ использовали калориметрию сброса-растворения в борате свинца при 973 и 1073 K.

В таблице 5.3.2. представлены экспериментальные энтальпии сброса-растворения для всех фаз $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0.2, 0.25, 0.29, 0.33, 0.5$. При помощи термохимических циклов, приведенных в таблицах 5.3.3 и 5.3.4, были рассчитаны энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 K и энтальпии реакций их образования из оксидов $\Delta_f H^\circ$ при 298 K, соответственно. Полученные величины собраны в таблице 5.3.2.

В виду сложности проведения калориметрических экспериментов непосредственно с оксидами бора B_2O_3 и лития Li_2O , их энтальпии сброса-растворения в борате свинца рассчитывали из экспериментальных значений энтальпий сброса-растворения H_3BO_3 и Li_2CO_3 при 973 К и 1073 К и литературных данных с использованием термохимических циклов, приведенных в таблицах 5.3.5 и 5.3.6, соответственно.

Таблица 5.3.2. – Нормализованные составы образцов, энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ$) в борате свинца и энтальпии реакций образования из оксидов (Δ_fH°) и энтальпии образования (Δ_fH°)

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

^a Значения в фигурных скобках – это число параллельных измерений; ошибка – это удвоенное стандартное отклонение от среднего.

^b Энтальпии сброса-растворения измерены при 1073 К; все остальные измерены при 973 К.

Таблица 5.3.3. – Термохимические циклы для расчета энтальпий реакций образования фаз $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ из оксидов

№	Реакция	Энтальпия, кДж/моль
1a	$x\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298 \text{ K}) + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_{1a} = \Delta_f H^\circ (\text{кристалл})$
1б	$x\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298 \text{ K}) + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{gl}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_{1б} = \Delta_f H^\circ (\text{стекло})$
2a	$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973 \text{ K})$	$\Delta H_{2a} = \Delta_{\text{ds}} H^\circ (x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 973 \text{ K})$ (таблица 5.3.1)
2б	$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{gl}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973 \text{ K})$	$\Delta H_{2б} = \Delta_{\text{ds}} H^\circ (x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3, \text{gl}, 973 \text{ K})$ (таблица 5.3.1)
3	$\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{sol}, 973 \text{ K})$	$\Delta H_3 = \Delta_{\text{ds}} H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{к}, 973 \text{ K})$ (таблица 5.3.4)
4	$\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973 \text{ K})$	$\Delta H_4 = \Delta_{\text{ds}} H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{к}, 973 \text{ K})$ (таблица 5.3.5)
	$\Delta_f H^\circ (\text{c}) = \Delta H_{1a} = x \cdot \Delta H_3 + (1-x) \cdot \Delta H_4 - \Delta H_{2a}$	(таблица 5.3.2.)
	$\Delta_f H^\circ (\text{gl}) = \Delta H_{1б} = x \cdot \Delta H_3 + (1-x) \cdot \Delta H_4 - \Delta H_{2б}$	(таблица 5.3.2.)

Таблица 5.3.4. – Термохимические циклы для расчета энтальпий образования кристаллических и некристаллических фаз $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

№	Реакция	Энтальпия, кДж/моль
1a	$2x\text{Li} (\text{c}, 298 \text{ K}) + 2(1-x) \text{B} (\text{c}, 298 \text{ K}) + (3/2-x) \text{O}_2 (\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_{1a} = \Delta_f H^\circ (\text{c})$
1б	$2x\text{Li} (\text{c}, 298 \text{ K}) + 2(1-x) \text{B} (\text{c}, 298 \text{ K}) + (3/2-x) \text{O}_2 (\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{gl}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_{1б} = \Delta_f H^\circ (\text{gl})$
2	$2 \text{Li} (\text{c}, 298 \text{ K}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_2 = \Delta_f H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 298 \text{ K}) = -598.73 \pm 2.10$ [415]
3	$2 \text{B} (\text{c}, 298 \text{ K}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_3 = \Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 298 \text{ K}) = -1271.94 \pm 2.10$ [415]
4a	$x\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298 \text{ K}) + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_{4a} = \Delta_f H^\circ (\text{c})$
4б	$x\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298 \text{ K}) + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298 \text{ K}) \rightarrow x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3 (\text{gl}, 298 \text{ K})$	$\Delta H_{4б} = \Delta_f H^\circ (\text{gl})$
	$\Delta_f H^\circ (\text{кристалл}) = \Delta H_{1a} = x \cdot \Delta H_2 + (1-x) \cdot \Delta H_3 + \Delta H_{4a}$	(таблица 5.3.2.)
	$\Delta_f H^\circ (\text{стекло}) = \Delta H_{1б} = x \cdot \Delta H_2 + (1-x) \cdot \Delta H_3 + \Delta H_{4б}$	(таблица 5.3.2.)

Таблица 5.3.5. – Термохимические циклы для расчета энтальпий сброса-растворения оксида лития $\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 973\text{K})$ и $\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 1073\text{K})$

№	Реакция	Энтальпия, кДж/моль
1	$\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{sol}, 1073\text{K})$	$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 1073\text{K}) = -5.85 \pm 2.52$
2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{sol}, 1073\text{K}) + \text{CO}_2 (\text{g}, 1073\text{K})$	$\Delta H_2 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{c}, 1073\text{K}) = 255.46 \pm 0.61 \{8\}^*$
3	$\text{CO}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}, 1073\text{K})$	$\Delta H_3 = H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{K}) - H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}, 1073\text{K}) = 37.52 [415]$
4	$\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298\text{K}) + \text{CO}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 (\text{c}, 298\text{K})$	$\Delta H_4 = \Delta_f H^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{c}, 298\text{K}) = -223.79 \pm 2.45 [415]$
5	$2\text{Li} (\text{c}, 298\text{K}) + 0.5 \text{O}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298\text{K})$	$\Delta H_5 = \Delta_f H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 298\text{K}) = -598.73 \pm 2.10 [415]$
6	$\text{C} (\text{c}, 298\text{K}) + 0.5 \text{O}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}, 298\text{K})$	$\Delta H_6 = \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{K}) = -393.522 \pm 0.046 [415]$
7	$2\text{Li} (\text{c}, 298\text{K}) + \text{C} (\text{c}, 298\text{K}) + 1.5 \text{O}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 (\text{c}, 298\text{K})$	$\Delta H_7 = \Delta_f H^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{c}, 298\text{K}) = -1216.04 \pm 1.26 [415]$
8	$\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 973\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 1073\text{K})$	$\Delta H_8 = H^\circ(\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 973\text{K})) - H^\circ(\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 1073\text{K})) = 8.48 [415]$
9	$\text{Li}_2\text{O} (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{sol}, 973\text{K})$	$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 973\text{K}) = -14.33 \pm 2.52$
$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 1073\text{K}) = \Delta H_2 + \Delta H_4 - \Delta H_3$, где энтальпия реакции образования Li_2CO_3 из составляющих его оксидов Li_2O и CO_2 равна: $\Delta H_4 = \Delta_f H^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{c}, 298\text{K}) = \Delta H_7 - \Delta H_5 - \Delta H_6$ $\Delta H_9 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{Li}_2\text{O}, \text{c}, 973\text{K}) = \Delta H_1 - \Delta H_8$		

*—экспериментальная величина, в фигурных скобках указано число параллельных измерений

Таблица 5.3.6. – Термохимические циклы для расчета энтальпий сброса-растворения оксида бора $\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 973\text{K})$ и $\Delta_{\text{ds}}H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 1073\text{K})$

№	Реакция	Энтальпия
1	$\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973\text{K})$	$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 973\text{K}) = 46.74 \pm 2.38 \text{ кДж/моль}$
2	$\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow 0.5\text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 973\text{K}) + 1.5\text{H}_2\text{O} (\text{g}, 978\text{K})$	$\Delta H_1 = 156.45 \pm 0.76 \text{ кДж/моль } \text{H}_3\text{BO}_3 \{6\}^*$
3	$\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}, 973\text{K})$	$\Delta H_2 = 44 + 25.20 = 69.20 \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O} [415]$
4	$0.5\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298\text{K}) + 1.5\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 (\text{c}, 298\text{K})$	$\Delta H_3 = -29.28 \pm 2.25 \text{ кДж/моль } \text{H}_3\text{BO}_3$
5	$2\text{B} (\text{c}, 298\text{K}) + 1.5 \text{O}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298\text{K})$	$\Delta H_4 = \Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 298\text{K}) = -1271.94 \pm 2.10 \text{ кДж/моль } \text{B}_2\text{O}_3 [415]$
6	$\text{H}_2 (\text{g}, 298\text{K}) + 0.5 \text{O}_2 (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298\text{K})$	$\Delta H_6 = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{K}) = -285.830 \pm 0.042 \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O} [415]$
7	$1.5 \text{H}_2 (\text{g}, 298\text{K}) + 1.5 \text{O}_2 (\text{g}, 298\text{K}) + \text{B} (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 (\text{c}, 298\text{K})$	$\Delta H_7 = \Delta_f H^\circ (\text{H}_3\text{BO}_3, \text{c}, 298\text{K}) = -1093.99 \pm 0.80 \text{ кДж/моль } \text{H}_3\text{BO}_3 [415]$
8	$\text{B}_2\text{O}_3 (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 1073\text{K})$	$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 1073\text{K}) = 67.02 \pm 2.38 \text{ кДж/моль}$
9	$\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{c}, 298\text{K}) \rightarrow 0.5\text{B}_2\text{O}_3 (\text{sol}, 1073\text{K}) + 1.5\text{H}_2\text{O} (\text{g}, 1073\text{K})$	$\Delta H_1 = 172.23 \pm 0.76 \text{ кДж/моль } \text{H}_3\text{BO}_3 \{6\}^*$
10	$\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}, 1073\text{K})$	$\Delta H_2 = 44 + 28.96 = 72.96 \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O} [415]$
$\Delta H_1 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 973\text{K}) = 2 \cdot \Delta H_2 + 2 \cdot \Delta H_4 - 3 \cdot \Delta H_3$, где энтальпия реакции образования H_3BO_3 из составляющих ее оксидов B_2O_3 и H_2O равна: $\Delta H_4 = \Delta_f H^\circ (\text{H}_3\text{BO}_3, \text{c}, 298\text{K}) = \Delta H_7 - 0.5 \cdot \Delta H_5 - 1.5 \cdot \Delta H_6$ $\Delta H_8 = \Delta_{\text{ds}}H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{c}, 1073\text{K}) = 2 \cdot \Delta H_9 + 2 \cdot \Delta H_4 - 3 \cdot \Delta H_{10}$		

*—экспериментальные величины, в фигурных скобках указано число параллельных измерений.

На рисунке 5.3.3. представлены энтальпии реакций образования стеклообразных и кристаллических фаз боратов лития в системе $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$. Как видно, и для стекол и для кристаллов энтальпии образования становится более отрицательными по мере увеличения мольной доли Li_2O в составе фаз до $x = 0.5$.

Для стеклообразных фаз с x от 0 до 0.5 энтальпии реакций образования из оксидов могут быть аппроксимированы квадратичной или кубической кривой от x , при этом наиболее отрицательная энтальпия образования будет при $x = 0.5$ (рисунок 5.3.3). Кривая энтальпии дополнительно ограничивается включением значения энтальпии образования стекла B_2O_3 из кристаллического B_2O_3 [486]. Хотя кубическая кривая (подразумевающая поведение субрегулярного раствора) и дает немного лучшее соответствие с точки зрения математики (более высокий коэффициент аппроксимации), квадратичная кривая (регулярный раствор) адекватно описывает данные. Наиболее отрицательная энтальпия образования, соответствующая наиболее отрицательной энтальпии смешения в стеклах, явно наблюдается при $x = 0.5$ или около этого значения, то есть при составе метабората. При более высоких концентрациях оксида лития, поскольку образуются немостиковые атомы кислорода, стекла становятся менее стабильными термодинамически и более склонными к кристаллизации и гидратации.

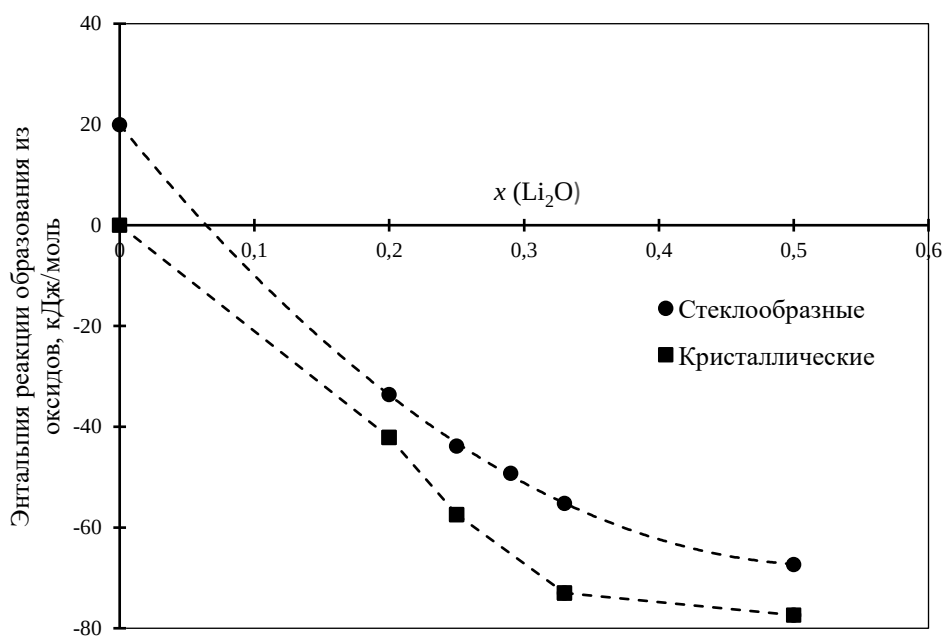


Рисунок 5.3.3 – Зависимость энтальпий реакций образования из оксидов для кристаллических и стеклообразных фаз боратов лития от относительной мольной доли Li_2O в них.

Представляет интерес сравнение полученных данных для стекол с известными в литературе данными. В данной работе получены более высокие эндотермические энтальпии реакций образования стекол, чем в работах [327] и [328]. В этих работах энтальпии относили к реакциям образования фаз из кристаллического оксида Li_2O (кристалл) и стеклообразного B_2O_3 (стекло). Повторное построение данных работ [327-328] с использованием кристаллического B_2O_3 в качестве референсного состояния приводит к совпадению двух наборов данных в пределах вероятной общей экспериментальной погрешности (рисунок 5.3.4.(a)). Пересчет значений энтальпий проводили по соотношению $\Delta_f H^\circ (\text{пересч.}) = \Delta_f H^\circ (\text{литер.}) + (1-x) \cdot (\Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{стекло}, 298\text{K}) - \Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{крист.}, 298\text{K}))$, где x – мольная доля Li_2O .

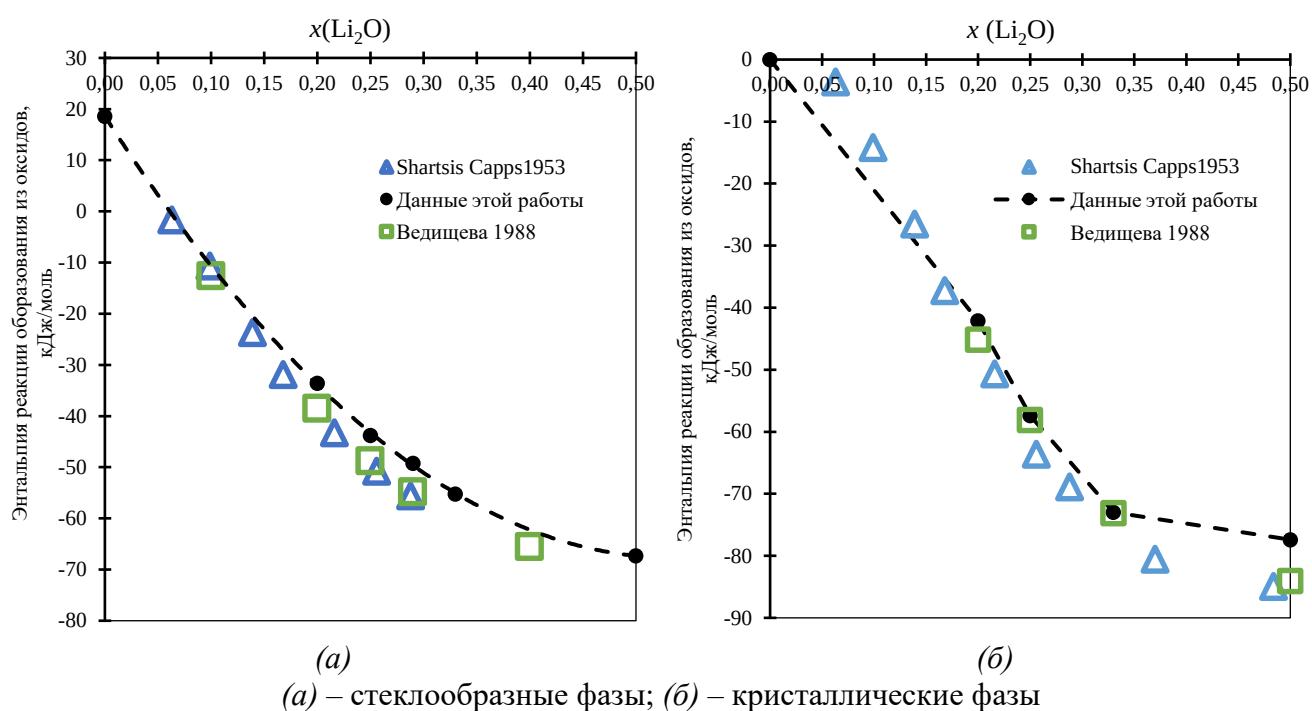


Рисунок 5.3.4. – Сравнение энтальпий реакций образования стеклообразных и кристаллических фаз боратов лития с известными литературными данными.

Энтальпии образования кристаллических боратов лития представляют собой дискретные точки в определенных составах и не представляют собой непрерывную кривую энтальпии образования от состава, поскольку каждая кристаллическая фаза имеет различную и уникальную кристаллическую структуру; LB - моноклинный [317], LB2 - тетрагональный [487], LB3 - орторомбический [488], LB4 - моноклинный [489]. На рисунке 5.3.3 точки соединены отрезками прямых линий, чтобы подчеркнуть, что между этими стехиометрическими составами кристаллическая система будет состоять из смеси двух фаз. Из рисунка 5.3.3 видно, что энтальпии образования кристаллических фаз, как и ожидалось, более отрицательны, чем энтальпии их стеклообразных аналогов. Сравнение энтальпий реакций образования кристаллических фаз из оксидов с данными

[327] и [328] представлено на рисунке 5.3.4. (б). Для $x > 0.2$ литературные данные лежат на прямых отрезках между точками, полученными в данной работе. При $x < 0.2$ их энтальпии реакций образования менее отрицательны, чем полученные нами. Многие из их точек для кристаллического состояния, вероятно, относятся к смеси фаз, но фазы и степень кристалличности в их работах не были приведены. Несмотря на эти различия и возможные источники неопределенности в ранних работах, возникшие из-за неполной характеристики образцов, мы заключаем, что данные [327] и [328] обоснованно подтверждаются настоящим исследованием. Кроме того, используемый нами метод калориметрии растворения в оксидном расплаве полностью отличается от такового в более ранних исследованиях (калориметрия растворения в кислоте), поэтому согласие между результатами подтверждает корректную постановку калориметрического эксперимента в обоих методах.

Энтальпии кристаллизации стекол были рассчитаны как разница в энтальпиях сброса-растворения кристаллических и стеклообразных фаз и представлены в таблице 5.3.7 и на рисунке 5.3.5. LB2 ($x = 0.33$) имеет самую отрицательную энтальпию стеклования. Тенденция аналогична тенденции плотности стекол бората лития, которая максимальна при $x = 0.33$ [487]. Этому составу также соответствует наибольшая доля четырехкоординированного бора в стекле [323]. Это сходство может указывать на то, что перегруппировка атомов вокруг четырехкоординированного бора оказывает сильное влияние на энтальпии кристаллизации стекол при переходе от дальнего порядка в кристалле к ближнему порядку в стекле.

Таблица 5.3.7. – Энтальпии кристаллизации стекол $\Delta H = \Delta_f H^\circ (\text{стекл}) - \Delta_f H^\circ (\text{крист.})$

x	Состав	Энтальпии кристаллизации стекол (кДж/моль)
0.00	B_2O_3	18.58 ± 0.25 [415]
0.20	$0.2Li_2O \cdot 0.8B_2O_3$	8.49 ± 1.92
0.25	$0.25Li_2O \cdot 0.75B_2O_3$	13.60 ± 1.86
0.33	$0.34Li_2O \cdot 0.66B_2O_3$	17.87 ± 2.41
0.50	$0.5Li_2O \cdot 0.5B_2O_3$	10.18 ± 1.41

При $x < 0.2$ данные работы [327] показывают уменьшение энтальпии стеклования с уменьшением содержания Li_2O , приближаясь к значениям, близким к 0 кДж / моль. Такое поведение маловероятно, поскольку энтальпия стеклования чистого B_2O_3 ($x = 0$) не может быть равна нулю. Если энтальпии реакций образования кристаллических фаз из оксидов при $x < 0.2$ по данным [327] заменить соответствующими значениями, полученными в данной работе из прямой линии между $x = 0$ и $x = 0.2$ на рисунке 5.3.4, то картина становится яснее. Полученные скорректированные энтальпии стеклования показаны на рисунке 5.3.5 синими треугольниками, и наблюдается разумная тенденция. Таким образом, система бората лития показывает минимум энтальпии

кристаллизации около $x = 0.17$, то есть на полпути к максимуму при $x = 0.33$. Такое поведение, вероятно, отражает различия в структуре стекла и кристалла.

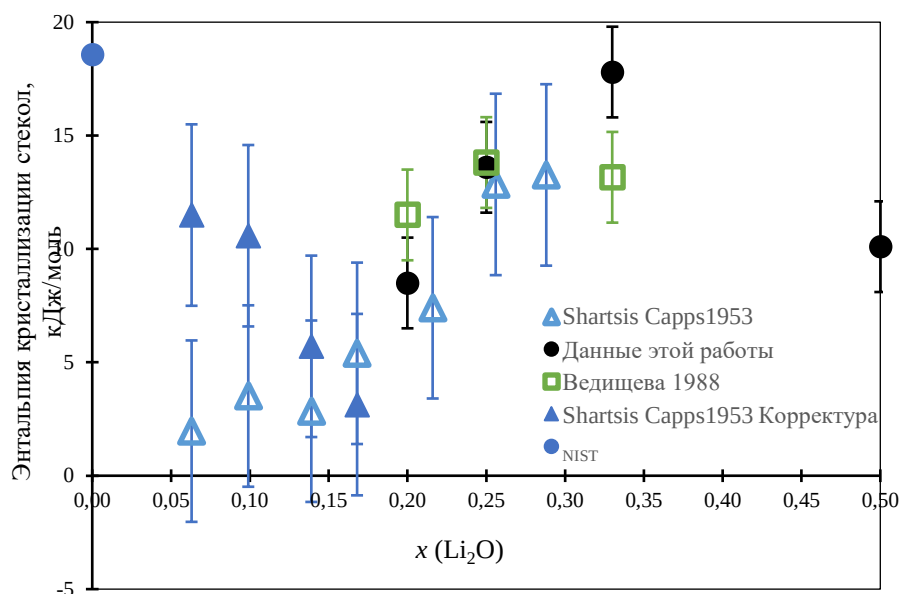


Рисунок 5.3.5. Энтальпии кристаллизации стекол боратов лития от мольной доли оксида лития по данным этой работы и по литературным данным.

В работе [490] сообщается о субпиквидусной несмешиваемости во всех щелочно-боратных стеклах с высоким содержанием B_2O_3 . Для системы бората лития разрыв смесимости закрывается около 923 К при мольной доле Li_2O около 0.1. Такое поведение может подразумевать небольшой положительный вклад в теплоту смешения. Однако ни наши данные, ни данные других предыдущих исследователей не показывают каких-либо существенных отклонений от резко отрицательных энтальпий смешения, описанных полиномиальной кривой. Эти большие отрицательные энтальпии смешения отражают сильную кислотно-основную реакцию между Li_2O и B_2O_3 (модификатор каркаса и каркасообразователем) и, вероятно, маскируют любые небольшие положительные вклады, которые могут привести к разделению фаз.

Основной фактор, влияющий на энергетику как стекол, так и кристаллов - это сильно экзотермическая реакция между кислотным формирователем сетки (каркаса) – оксидом бора B_2O_3 и основным модификатором сетки (каркаса) – оксидом лития Li_2O . Эта кислотно-основная реакция переносит оксидные ионы из окрестностей лития в оксиде лития в область, связанную с бором, разрушая бороксольные группы (с треугольной координацией бора), образуя тетраэдрические боратные группы.

Стекла почти наверняка содержат смесь разных боратных групп, но их распределение, вероятно, носит относительно случайный характер. Плавная кривая энтальпии сброса-растворения

между $x = 0$ и 0.5 предполагает, что такое изменение видов боратных групп происходит непрерывно и плавно в этом диапазоне составов и на энтальпийной кривой нет никаких особенностей, приписываемых конкретным видам боратных групп, доминирующим при данном брутто-составе образца.

На рисунке 5.3.6 показана энтальпия образования стекол как функция доли тетраэдрически координированного бора, полученная методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [486]. При увеличении содержания Li_2O (до $x = 0.5$) доля тетраэдрически координированного бора увеличивается, а энтальпия образования становится более отрицательной. Наблюдается примерно линейная зависимость между энтальпией образования и долей тетраэдрически координированного бора, что согласуется с сильно стабилизирующей кислотно-основной реакцией, отмеченной выше, которая производит тетраэдрический борат из бороксольных групп.

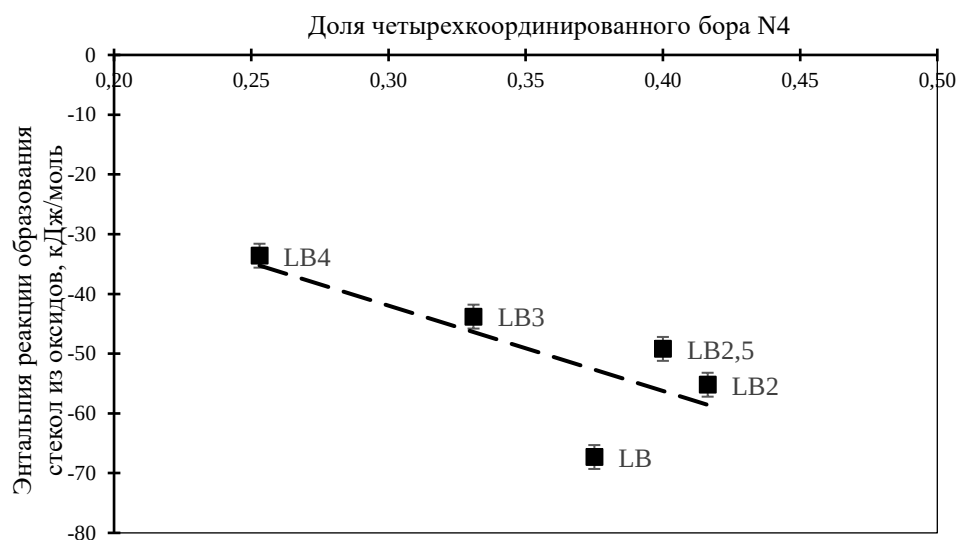


Рисунок 5.3.6. — Энтальпия реакций образования стекол из оксидов как функция доли тетраэдрически координированного бора, полученная методом ядерного магнитного резонанса [486].

Заключение по разделу 5.3.

Определены энтальпии образования и энтальпии реакций образования из оксидов для стеклообразных и кристаллических фаз в системе боратов лития ($x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$), причем энтальпии для кристаллов более отрицательны, чем для стекол. Анализ связи энергетики и структурных данных показал, что образование тетраэдрически координированного бора, отражающего сильно экзотермическую кислотно-основную реакцию между Li_2O и B_2O_3 , является основным источником отрицательных энтальпий образования.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Впервые по результатам окислительной калориметрии сброса-растворения определены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) при 298 К 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.
2. Энтальпии образования при 298 К аморфных пленок SiOCH заметно зависят от содержания водорода и углерода в их составе, при этом энтальпийный вклад является определяющим в оценке термодинамической устойчивости образцов, которые стабильны по отношению к образующим их компонентам при 298 К, но имеют тенденцию к разложению в интервале 400-900 К.
3. Для достижения более высокой термодинамической стабильности пленок SiOCH предложено снижать содержание свободного углерода, вводить в систему большее количество водорода, а также проводить процесс в зоне кинетического контроля.
4. Методами гидролиза мочевины и осаждения из раствора получены аморфные прекурсоры (предшественники) кристаллических фаз в системе $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (RE – La, Nd, Dy, Yb). Для них впервые определены стандартные энтальпии образования при 298 К. Рассчитаны энтальпии возможных превращений аморфных прекурсоров в кристаллические продукты разного состава и структуры. Показано, что стандартные энтальпии реакций образования из оксидов для кристаллических фаз и их аморфных предшественников становятся более отрицательными в ряду $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{LaO}(\text{OH}) \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La-прекурсор} \rightarrow 2(\text{LaOHCO}_3) \text{ (гекс.)} \rightarrow 2(\text{LaOHCO}_3) \text{ (ортормб.)} \rightarrow \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{NdO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Nd-прекурсоры} \rightarrow 2(\text{NdOHCO}_3) \text{ (гекс.)} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Dy}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{DyO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Dy-прекурсор} \rightarrow \text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{DyOHCO}_3) \text{ (орто.)}$; $\text{Yb}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Yb}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Yb-прекурсор} \rightarrow \text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
5. Методом анализа распределения парных функций показано, что локальные структуры аморфных предшественников карбонатов Nd и Dy соответствуют структурам гексагональных гидроксокарбонатов NdOHCO_3 и DyOHCO_3 .
6. Методом калориметрии сброса-растворения в свинцово-бортный расплав определены энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) стеклообразных и кристаллических боратов лития $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) при 298 К.
7. Установлено, что энтальпии образования при 298 К стекол и кристаллов боратов лития $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) становятся более отрицательными с ростом мольной доли

Li_2O до 0.5, при этом для кристаллов они всегда более отрицательны, 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.

6. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КАЛОРИМЕТРИИ В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кислотно-основная концепция, широко используемая для растворов, применяется и для оксидных расплавов. Она позволяет прогнозировать типы фазовых диаграмм оксидных систем, вероятность образования в них соединений и их стабильность. А также позволяет устанавливать корреляции физико-химических свойств оксидных систем (двойных и многокомпонентных) со структурой, природой и концентрацией их компонентов.

В данной части работы представлены результаты анализа экспериментальных калориметрических данных по растворению оксидов разных элементов Периодической системы в оксидных расплавах в рамках кислотно-основной теории, которые опубликованы в работе [416].

«Кислота» и «основание» были одними из первых терминов, появившихся на заре химии для описания легко наблюдаемых свойств веществ и растворов, например, кислый вкус, мыльное ощущение или коррозионные свойства. Определения и концепции развивались по мере развития науки [1]. Хотя концепция кислотности/основности возникла из водных систем, сейчас она гораздо более общая и применима к различным системам, включая твердые тела, расплавы солей, стекла, магмы и многие другие. Тем не менее, последовательное распространение концепций кислотно-основного взаимодействия на различные химические системы затруднено, и универсальная количественная шкала кислотно-основного взаимодействия может оказаться недостижимой. Скорее, молекулы, ионы и твердые вещества проявляют кислотно-основное поведение по отношению друг к другу, определяя соответствующие равновесия в данной системе или в наборе связанных друг с другом систем. Эти равновесия можно описать в макроскопическом масштабе термодинамикой, тогда как в микроскопическом масштабе они определяются квантовой механикой и химической связью. Концепции кислотно-основных взаимодействий плодотворно применялись в оксидных системах в твердом, расплавленном и стеклообразном состояниях, а также в процессах испарения [492–497, 329]. В керамической, стекольной и геохимической областях принято называть CaO основным оксидом, глинозем Al_2O_3 — амфотерным, а кремнезем SiO_2 — кислотным, при этом самые сильные (наиболее экзотермические) взаимодействия происходят между сильнокислотными и сильноосновными оксидами, которые образуют стабильные и высокоплавкие соединения. В данной главе анализируются кислотно-основные свойства оксидных систем в трех аспектах. Во-первых, представлен краткий обзор известных концепций кислотно-основного

характера и показано, как они уже применялись в оксидных системах. Далее проанализированы энтальпии растворения широкого ряда кристаллических бинарных оксидов в нескольких различных системах оксидных расплавов при различных температурах, которые были получены с помощью калориметрии растворения расплава оксида для определения энтальпий образования многокомпонентных оксидных соединений и минералов [498, 457]. Этот набор данных по энтальпиям растворения позволяет определить общие тенденции их изменения, а также полуколичественную шкалу кислотно-основного взаимодействия, которые в дальнейшем могут быть полезны для понимания термодинамических движущих сил реакций образования и разложения многокомпонентных оксидных соединений. В конце главы представлены некоторые применения кислотно-основной теории к сложным алюмосиликатным расплавам.

Кислотно-основные концепции и определения

Аррениус определил кислоту как вещество, которое диссоциирует с образованием ионов H^+ , а основание как вещество, которое диссоциирует с образованием ионов OH^- . Реакция нейтрализации (кислотно-основное взаимодействие) записывается при этом как



Затем, независимо друг от друга, Бренстед и Лоури [499, 500] считали донором протона кислоту, а его акцептором — основание. Это применялось к реакциям в водном растворе и включало определение Аррениуса как частный случай. Эти концепции можно обобщить и применить к любым веществам, которые могут обмениваться протонами.

Люкс и Флуд [501] описали свойства кислот и оснований, основываясь на поведении оксидного иона O^{2-} . Кислота является акцептором оксидного иона, а основание — донором оксидного иона. Например, следующая реакция может происходить среди твердых тел или в высокотемпературном расплаве.



SiO_2 является акцептором ионов O^{2-} , поэтому он является кислотой; CaO является донором ионов O^{2-} , поэтому он является основанием. Оксидный ион переходит из состояния, связанного с Ca в извести, в состояние, связанное с ортосиликатным анионом $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Основание CaO реагирует с кислотой SiO_2 , образуя соль Ca_2SiO_4 . Концепция Люкса–Флуда в равной степени применима к реакциям в стеклах, расплавах и кристаллических фазах.

Определение Льюиса [502] было разработано с точки зрения переноса электронной пары. Основание является донором электронной пары, а кислота является ее акцептором. Все вышеперечисленные реакции соответствуют определению Льюиса и также могут быть применены к реакциям, в которых образуются молекулы, а не ионы. Таким образом, все реакции, обусловленные переносом протона, оксид-иона, автоионизацией растворителя или протеканием реакций с образованием аддуктов и комплексных соединений, являются кислотно-основными реакциями согласно определению Льюиса.

Определение Усановича [503] можно применить к любой химической реакции, в результате которой образуется соль. Кислота является донором катиона или акцептором аниона. Основание — это вещество, способное принимать катион или отдавать анион в ходе химической реакции. Таким образом, реакции обмена (метатезиса) и окисления-восстановления можно считать кислотно-основными реакциями. Это понятие кислот и оснований включает вещества различных классов: кислоты в классическом определении, нейтральные атомы и молекулы, соли, положительные и отрицательные ионы, объединенные только тем, что все они обладают общей функцией доноров или акцепторов. Поэтому понятие Усановича можно назвать теорией обобщенных кислот и оснований.

Вопрос о влиянии среды на кислотно-основные свойства становится локальным вопросом теории обобщенных кислот и оснований; растворяющая среда вообще не требуется. Поэтому концепция кислот и оснований Усановича должна играть важную роль в твердофазных реакциях в кристаллохимии и геохимии, а также в химии жидких растворов, включая водные фазы, силикатные расплавы и расплавленные соли.

Сила кислот и оснований с точки зрения химической связи

Урусов [504] показал, что определение обобщенных кислот и оснований Усановича связано с химической связью через понятие электроотрицательности (ЭО), которое относится к свойствам атомов (ионов и радикалов) и степени ионности (ковалентности) химической связи. Поскольку ЭО — это способность атома притягивать электрон в молекуле, она приблизительно пропорциональна потенциалу ионизации валентного электрона атома.

Твердость и мягкость — это понятия химической связи, определяемые как тенденция соединения образовывать связи преимущественно ионной или ковалентной природы соответственно. Существуют эмпирические и полуэмпирические методы количественной характеристики твердости и мягкости обобщенных кислот и оснований, которые позволяют соотносить их силу с

электронной плотностью, молекулярной структурой или другими факторами [505]. Клопман [506] количественно оценил твердость и мягкость кислот и оснований, используя полуэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО). Он приравнял мягкость к орбитальной электроотрицательности тех валентных орбиталей, которые свободны в акцепторах (кислотах) и полностью заняты в донорах (основаниях). Он рассчитал параметры твердости не только для свободных атомов, но и для ионов в водном растворе. Возвращаясь к твердому состоянию, твердость атома или иона в кристалле хорошо описывается его полной электроотрицательностью. Принимая во внимание эффект Маделунга, параметр твердости в ионном кристалле тесно связан с потенциалом Картледжа (заряд/радиус = z/r). Также были предложены кислотно-основные шкалы, основанные на спектроскопических данных [507], но здесь не будем их подробно обсуждать, поскольку целью является термодинамическое исследование.

Сила кислот и оснований с точки зрения термодинамики

Образование соли из кислоты и основания снижает свободную энергию системы, и величина изменения свободной энергии должна быть мерой разницы в кислотно-основных свойствах реагентов. Таким образом, термодинамические данные дают прямое представление о кислотно-основных реакциях.

Рамберг [508] исследовал закономерности энтальпий образования сложных кислородсодержащих соединений в зависимости от поляризуемости образующих их катионов. Чем больше различается кислотно-основной характер двух компонентов, тем более экзотермична энтальпия образования. Теплоты образования из оксидов различных оксосолей одного и того же металла становятся более экзотермичными в направлении уменьшения полярности ковалентной связи в оксианионе в направлении В, С, N и Si, Р, S и Cl (т. е. бораты, карбонаты, нитраты, ортосиликаты, фосфаты, сульфаты и перхлораты).

Киреев [509] проанализировал периодичность термодинамических свойств оксидов и кислородных солей. Он использовал функции Гиббса реакций образования этих сложных соединений из простых оксидов, причем $\Delta_r G^\circ$ становится тем отрицательнее, чем сильнее различаются по кислотно-основным свойствам составляющие его оксиды. Если выбрать определенный эталонный оксид, то остальные оксиды можно расположить в определенной последовательности относительно выбранного эталона. Киреев выбрал в качестве эталона Na_2O для кислотных оксидов и

SO₃ для основных оксидов. Затем он расположил основные оксиды (по отношению к SO₃) в порядке убывания $\Delta_f G^\circ$ соответствующих сульфатов, а кислые (по отношению к Na₂O) оксиды в порядке возрастания $\Delta_f G^\circ$ их соединений с Na₂O.

Для значительного числа солей и смешанных оксидов металлов имеются данные только о $\Delta_f H^\circ$ реакций их образования из оксидов, но не о $\Delta_f S^\circ$ или $\Delta_f G^\circ$ таких реакций. Анализ данных по соединениям, для которых доступны все термодинамические свойства, показывает следующее. Когда реагенты и продукты являются твердыми телами, энтропия образования, как правило, мала по величине и часто может быть проигнорирована по сравнению с весьма экзотермической энтальпией образования, особенно для взаимодействия сильноосновных и сильнокислотных оксидов. Влияние энтропии увеличивается для реакций с участием газообразных оксидов и может быть доминирующим, когда энтальпия члена мала по величине. Оксиды металлов одного типа, принадлежащие к одной группе Периодической Таблицы, сохраняют ту же последовательность по энтальпии или свободной энергии в соединениях с различными кислотными оксидами. Однако эта закономерность нарушается для менее близких оксидов.

В методе донорных чисел Гутмана [510] последовательность кислот Льюиса также зависит от вещества, взятого в качестве эталона. Если зафиксировать эталонное основание, то кислоты Льюиса можно расположить в ряд на основе теплот нейтрализации между эталонным основанием и кислотой Льюиса. Гутман выбрал SbCl₅ в качестве стандартного вещества для оценки донорной способности. Экспериментально измеряя энтальпию образования только двух аддуктов данной кислоты, можно предсказать энтальпию образования аддуктов с любым другим донорным растворителем, для которого известно донорное число.

Следует отметить, что эти авторы использовали термодинамические данные, полученные разными методами с разной систематикой и случайными ошибками. Как скудность термодинамических данных, так и присущие им несоответствия в данных, полученных разными методами, ограничивают точность проводимых корреляций.

Таким образом, обширный банк надежных и согласованных термодинамических данных может служить основой для проведения множества дальнейших расчетов, сравнений и анализов. Целью данной главы является применение обширного банка калориметрически измеренных энтальпий растворения простых бинарных оксидов в нескольких расплавленных оксидных растворителях при высокой температуре в качестве основы для определения и корреляции их кислотно-основных свойств.

Высокотемпературная калориметрия растворения в оксидном расплаве

Эта калориметрическая методология используется для измерения энтальпий образования и энтальпий превращений в простых и сложных оксидных и других системах [457, 511]. Эксперимент может быть организован таким образом, что образец помещается в платиновом держателе непосредственно над растворителем в калориметре и перемешивается в расплаве, при этом измеряется энтальпия растворения напрямую. Наиболее часто же эксперимент организован так, что гранулу образца, находящуюся при комнатной температуре, сбрасывают в расплавленный в калориметрической ячейке растворитель. Измеренная во втором случае энтальпия, обычно называемая энтальпией сброса-растворения, $\Delta_{ds}H^{\circ}(T)$, состоит из двух членов. Первый член — это энтальпия, связанная с нагреванием образца от комнатной температуры до калориметрической температуры. Второй член — это энтальпия растворения. Таким образом,

$$\Delta_{ds}H^{\circ}(T) = \int_{298}^T C_p dT + \Delta_s H^{\circ}(T)$$

В некоторых случаях в растворителе происходят и другие реакции, такие как выделение газа, окисление или восстановление, и их необходимо включать в термохимические расчеты. В целом, они не имеют прямого отношения к кислотно-основным реакциям, и оксиды, претерпевающие такие процессы при растворении в калориметрическом растворителе, были исключены из анализируемого набора данных.

Два калориметрических растворителя, обычно используемые при 973 и 1073 К, являются наиболее полезными для различных оксидных систем: молибдат натрия состава $3Na_2O \cdot 4MoO_3$ и борат свинца состава $2PbO \cdot B_2O_3$ [457]. Другие щелочные бораты, молибдаты и вольфраматы также использовались, но в меньшей степени [512–514]. Энтальпии сброса-растворения меньшего набора оксидов в расплавленных силикатах при температуре выше 1273 К также были измерены и проанализированы.

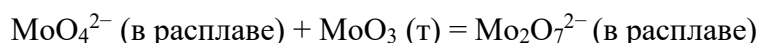
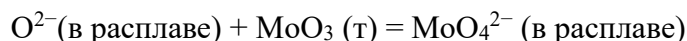
Широкое использование растворителей бората свинца и молибдата натрия на протяжении многих лет привело к формированию большого набора энтальпий сброса-растворения, которые обобщены в Таблице 6.1. Из-за низкой концентрации растворенного оксида эти энтальпии находятся в области применения закона Генри, когда энтальпия растворения не зависит от количества растворенного вещества или присутствия небольших количеств других растворенных веществ в расплаве. Измеренные энтальпии сброса-растворения бинарных оксидов согласовывались на протяжении нескольких лет в разных лабораториях с типичной для таких экспериментов неопределенностью ± 1 –2%. Таким образом, эти калориметрические данные предоставляют уникальную

возможность для термодинамического анализа кислотно-основного характера твердых оксидов и способствуют достижению поставленной цели.

Кислотно-основные свойства расплавленных оксидных растворителей и реакции в них

Прежде чем перейти к обсуждению, необходимо сделать несколько комментариев по поводу кислотно-основной химии самих систем растворителей. Высокотемпературная калориметрия использовалась для прямого измерения энтальпий смешения в ряде оксидных стекол и расплавов, что дало представление об их кислотно-основном равновесии. Изучены такие системы как: PbO–V₂O₅ [524], PbO–B₂O₃ [525], PbO–SiO₂ [526], PbO–GeO₂ [527], Na₂O–MoO₃ [528], Li₂O–B₂O₃, Na₂O–B₂O₃ и K₂O–B₂O₃ [514]. В некоторых случаях интегральные энтальпии смешения измерялись путем объединения больших количеств компонентов; в других случаях измерялись парциальные молярные энтальпии растворения одного или обоих компонентов в бинарных системах в зависимости от состава расплава. Некоторые данные представлены на рисунке 6.1.

В системе Na₂O–MoO₃ оксид Na₂O является сильноосновным оксидом, а MoO₃ — сильной кислотой. Можно записать ряд последовательных стадий кислотно-основного взаимодействия, которые происходят при добавлении MoO₃ к расплаву, изначально богатому Na₂O. Анионы в расплаве с увеличением содержания MoO₃ — это MoO₄^{2–}, Mo₂O₇^{2–} и MoO₃. Их равновесия описываются следующим образом:



Когда расплав содержит смесь нескольких типов молибдатных видов, таких как те, что указаны выше, или их полимеры, это буферная кислотно-основная система (рисунок 6.1(a)). В системе Na₂O–MoO₃ есть несколько буферных областей [528]. Для $0.52 < n(\text{MoO}_3) < 0.63$ и $n(\text{MoO}_3) > 0.7$, где энтальпия раствора MoO₃ изменяется очень медленно с увеличением мольной доли MoO₃, эти буферные области содержат смеси молибдатных видов. Состав, выбранный в качестве калориметрического растворителя (3Na₂O·4MoO₃), представляет собой буфер, содержащий в основном анионы MoO₄^{2–} и Mo₂O₇^{2–}, уравновешенные ионами Na⁺.

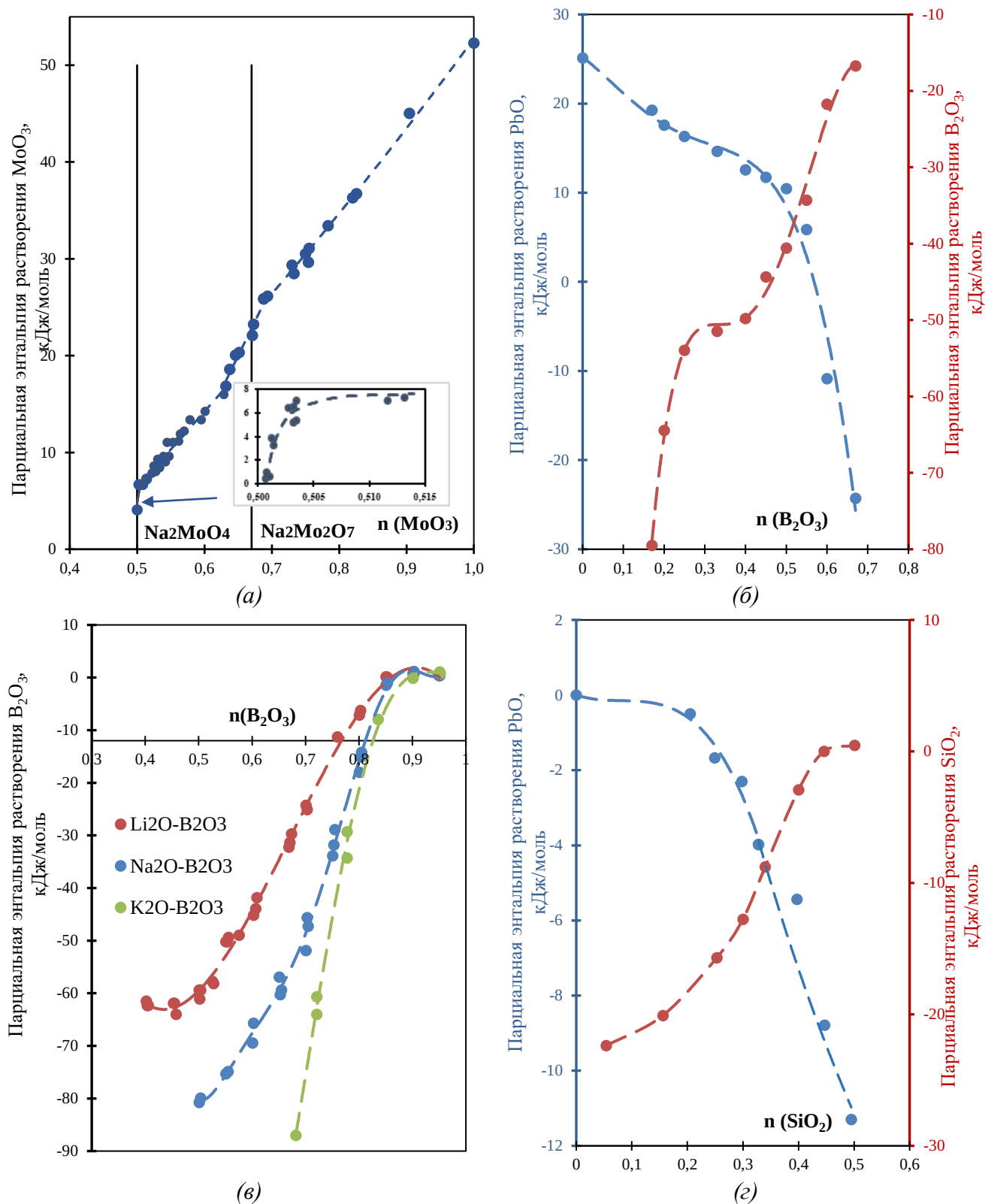
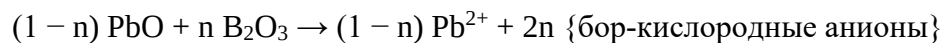


Рисунок 6.1.– Парциальные молярные энтальпии растворения как функция молярной доли (а) MoO_3 в смеси Na_2MoO_4 - MoO_3 (расплав) при 973 К [528]; (б) B_2O_3 (ж) и PbO (тв) в расплавах бората свинца при 1073 К [525]; (в) B_2O_3 в Li, Na, K-боратных расплавах при 940, 985 и 985 К, соответственно [514]; (г) PbO (ж) и SiO_2 (кварц) в расплавах силикатов свинца при 1173 К [526].

Данные для системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (Рисунок 6.1(б)) можно интерпретировать аналогично [525]. В этой системе PbO является умеренно сильным основанием (Pb^{2+} является слабой кислотой), а B_2O_3 является сильной кислотой. Взаимодействие между B_2O_3 и PbO представляет собой сильную кислотно-основную реакцию:



В расплаве $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ существует буферная область в диапазоне составов $0.25 < n(\text{B}_2\text{O}_3) < 0.5$, где парциальные молярные энтальпии растворения изменяются лишь в умеренной степени, а кислотность расплава мало меняется с изменением состава. Поскольку боратные анионы имеют тенденцию к полимеризации, их типы и количества зависят от $n(\text{B}_2\text{O}_3)$. Такое видообразование было подробно проанализировано [525]. Состав, используемый в качестве калориметрического растворителя, $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с $n(\text{B}_2\text{O}_3) = 0.33$, лежит в пределах этой буферной области. Зависимость энтальпии растворения от мольной доли кислотного оксида по внешнему виду похожа на зависимость водной кривой кислотно-основного титрования. Буферные области разделены областями с быстро меняющимися значениями энтальпии, что очень хорошо видно на рисунках 6.1(в),(г). Об относительной силе кислот и оснований можно судить по величине «скачка» энтальпии на кривой (расстоянию между двумя относительно ровными линиями, определяющими буферные области). Например, на рисунке 6.1(г) показано, что скачок энтальпии увеличивается в ряду $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, что указывает на увеличение основных свойств в этом направлении и согласуется с общими тенденциями свойств элементов в Периодической Таблице.

Энтальпии растворения кристаллических бинарных оксидов в расплавленных оксидных растворителях как мера кислотно-основного характера оксидов

В Таблице 6.1 собраны энтальпии растворения кристаллических бинарных оксидов в растворителях борате свинца и молибдате натрия при 973 К и 1073 К. В Таблице 6.2 собраны некоторые данные по растворению оксидов в расплаве литий-натриевого бората при 1073 К и в расплавах алюмосиликатов при 1723 К. Данные приведены в расчете на моль оксидного иона, поскольку этот вид напрямую взаимодействует с другими сложными анионами в расплавах при протекании кислотно-основных реакций.

Таблица 6.1 – $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298\text{K})$, кДж/моль, энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ(T, K)$, кДж/моль) и энтальпии растворения ($\Delta_sH^\circ(T, K)$, кДж/моль атомов кислорода) для бинарных оксидов в борате свинца и молибдате натрия при 973 К и 1073 К.

Оксид	Электро-отрицательность по шкале Полинга ^a	$H^\circ(T)$ - $H^\circ(298\text{ K})$, кДж/моль		Энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ(T, K)$, кДж/моль) и энтальпии растворения ($\Delta_sH^\circ(T, K)$, кДж/моль атомов кислорода)			
				Борат свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$)		Молибдат натрия ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$)	
		973 К	1073 К	$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973\text{ K})^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073\text{ K})^\beta}$	$\frac{\Delta_sH^\circ(973\text{ K})^\gamma}{\Delta_sH^\circ(1073\text{ K})^\gamma}$	$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973\text{ K})^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073\text{ K})^\beta}$	$\frac{\Delta_sH^\circ(973\text{ K})^\gamma}{\Delta_sH^\circ(1073\text{ K})^\gamma}$
K_2O (κ)	0.82	66.70 [415]	78.17 [415]	-193.68 ± 1.10 [457]	-260.38	-318.0 ± 3.1 [457]	-384.7
BaO (κ)	0.89	35.55 [415]	41.20 [415]	-91.5 ± 1.9 [457]	-127.05	-184.61 ± 3.21 [457]	-220.16
Na_2O (κ)	0.9	56.52 [415]	68.76 [415]	-113.10 ± 0.83 [457]	-169.62	-217.56 ± 4.25 [457]	-274.08
SrO (κ)	0.95	34.67 [415]	40.21 [415]	-58.5 ± 2.0 [457]	-93.17	-137.2 ± 3.8 [457]	-171.87
Li_2O (κ)	0.98	50.20 [415]	58.52 [415]	-18.28 ± 2.17 [457]	-68.48	-90.3 ± 2.5 [457]	-140.5
CaO (κ)	1.00	33.55 [415]	38.87 [415]	-21.4 ± 1.9 [457]	-54.95	-90.3 ± 1.8 [457]	-123.85
La_2O_3 (κ , <i>A-тип</i>)	1.10	83.73 [414]	97.43 [414]	-42.3 ± 4.4 [457]	-42.01	-225.1 ± 3.16 [457]	-102.94
CeO_2 (κ , <i>куб.</i>)	1.12	49.19 [386]	57.33 [386]	-30.91 ± 0.61 [457]	-42.78	-221.81 ± 2.25 [457]	-106.41
Nd_2O_3 (κ , <i>A-тип, гекс.</i>)	1.14	88.09 [414]	102.78 [414]			74.37 ± 0.75 [457]	12.59
Sm_2O_3 (κ , <i>B-тип, монокл.</i>)	1.17	91.15 [414]	106.17 [414]	83.34 ± 1.86 [457]	13.00	97.40 ± 0.98 [515]	20.04
				3.04 ± 3.70 [457]	-28.35	-163.36 ± 3.44 [457]	-83.82
				11.82 ± 0.99 [457]	-30.32	-142.20 ± 0.83 [457]	-81.66
				11.5 ± 4.1 [457]	-26.55	-153.62 ± 2.86 [457]	-81.59
				27.3 ± 0.6 [457]	-26.29		

Продолжение Таблицы 6.1

Оксид	Электро-отрицательность по шкале Полинга ^a	H°(T)-H°(298 K), кДж/моль		Энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ(T, K)$, кДж/моль) и энтальпии растворения ($\Delta_s H^\circ(T, K)$, кДж/моль атомов кислорода)			
		973 K	1073 K	Борат свинца (2PbO·B ₂ O ₃)		Молибдат натрия (3Na ₂ O·4MoO ₃)	
				$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973 K)^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073 K)^\beta}$	$\frac{\Delta_s H^\circ(973 K)^\gamma}{\Delta_s H^\circ(1073 K)^\gamma}$	$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973 K)^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073 K)^\beta}$	$\frac{\Delta_s H^\circ(973 K)^\gamma}{\Delta_s H^\circ(1073 K)^\gamma}$
Gd ₂ O ₃ (κ, C-тип, куб.)	1.20	82.58 [414]	95.86 [414]	8.4 ± 3.4 [457]	-24.73	-144.34 ± 1.35 [457]	-75.64
				25.7 ± 0.2 [457]	-23.39	-121.0 ± 3.2 [457]	-72.29
Dy ₂ O ₃ (κ, C-тип, куб.)	1.22	86.70 [414]	100.39 [414]	40.2 ± 1.2 [457]	-15.5	-114.88 ± 2.22 [457]	-67.19
				46.9 ± 0.4 [457]	-17.83		
Y ₂ O ₃ (κ, C-тип, куб.)	1.22	81.19 [414]	94.11 [414]	19.6 ± 1.1 [457]	-20.53	-120.74 ± 0.94 [457]	-67.31
				32.8 ± 0.8 [457]	-20.44	-116.3 ± 1.2 [457]	-70.14
Ho ₂ O ₃ (κ, C-тип, куб.)	1.23	84.13 [414]	97.35 [414]	35.1 ± 5.6 [457]	-16.34	-111.72 ± 3.68 [457]	-65.28
						-109.51 ± 1.84 [457]	-68.95
Er ₂ O ₃ (κ, C-тип, куб.)	1.24	82.91 [414]	96.13 [414]	35.3 ± 1.7 [457]	-15.87	-105.26 ± 2.48 [457]	-62.72
				50.6 ± 0.4 [457]	-15.18	-107.2 ± 1.8 [457]	-67.78
Tm ₂ O ₃ (κ)	1.25	85.71 [414]	99.06 [414]	38.6 ± 2.8 [457]	-15.70	-97.12 ± 2.38 [457]	-60.94
						-97.97 ± 1.10 [457]	-65.68
Lu ₂ O ₃ (κ, C-тип, куб.)	1.27	80.40 [414]	93.61 [414]	46.2 ± 1.2 [457]	-11.4	-96.90 ± 1.90 [457]	-59.10
ThO ₂ (κ)	1.3	49.50 [516]	57.5 ± 1.7 [516]			0.89 ± 0.48 [516]	-24.31
				98.1 ± 1.7 [517]	20.3 ± 2.4		
HfO ₂ (κ, монокл.)	1.3	49.56 [414]	57.78 [414]			20.0 ± 2.2 [518]	-14.78
				61.75 ± 1.38 [457]	1.99		
MgO (κ)	1.31	31.60 [415]	36.71 [415]	36.48 ± 0.50 [457]	4.88	-5.79 ± 0.15 [457]	-37.39
				42.09 ± 0.41 [457]	5.38		
ZrO ₂ (κ)	1.33	47.07 [415]	54.68 [415]	66.93 ± 0.92 [457]	9.93	19.5 ± 0.9 [457]	-13.79
				82.9 ± 0.7 [457]	14.11		
Sc ₂ O ₃ (κ)	1.36	78.25 [414]	91.21 [414]			-57.72 ± 0.98 [457]	-45.32
				77.83 ± 1.89 [457]	-4.46		
Np ₂ O ₅ (κ)	1.36	109.26 [516]				34.22 ± 5.34 [516]	-15.00

Продолжение Таблицы 6.1

Оксид	Электро-отрицательность по шкале Полинга ^a	H°(T)-H°(298 K), кДж/моль		Энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ(T, K)$, кДж/моль) и энтальпии растворения ($\Delta_s H^\circ(T, K)$, кДж/моль атомов кислорода)			
		973 K	1073K	Борат свинца (2PbO·B ₂ O ₃)		Молибдат натрия (3Na ₂ O·4MoO ₃)	
				$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973 K)^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073 K)^\beta}$	$\frac{\Delta_s H^\circ(973 K)^\gamma}{\Delta_s H^\circ(1073 K)^\gamma}$	$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973 K)^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073 K)^\beta}$	$\frac{\Delta_s H^\circ(973 K)^\gamma}{\Delta_s H^\circ(1073 K)^\gamma}$
$\gamma\text{-UO}_3 (\kappa)$	1.38	64.22 [516]				9.49 ± 1.53 [519]	-18.24
				26.67 ± 4.02 [519]			
$\text{Ta}_2\text{O}_5 (\kappa)$	1.5	110.71 [415]	129.29 [415]			95.8 ± 3.6 [520]	-2.98
						111.41 ± 1.61 [515]	-3.58
$\text{TiO}_2 (\kappa, \text{рутил})$	1.54	46.26 [415]	53.70 [415]	55.4 ± 1.2 [521]	4.57	60.81 ± 0.11 [457]	7.28
						73.37 ± 0.36 [515]	9.84
$\text{Mn}_2\text{O}_3 (\kappa, \text{куб})$	1.55	81.10 [386]	94.75 [386]	146.60 ± 1.6 [457]	21.83	154.70 ± 1.00 [457]	24.53
						175.79 ± 1.38 [515]	27.01
$\text{Nb}_2\text{O}_5 (\kappa)$	1.6	108.00 [415]	125.40 [415]			93.97 ± 1.60 [457]	-2.81
						127.05 ± 0.86 [515]	0.33
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (κ , корунд)	1.61	74.26 [415]	86.68 [415]	107.38 ± 0.15 [457]	11.04		
				120.12 ± 0.17 [457]	11.15	110.08 ± 1.17 [515]	7.80
$\text{V}_2\text{O}_5 (\kappa)$	1.63	$177.19(\text{жс})$ [415]	$196.25(\text{жс})$ [415]	-15.92 ± 0.45 [457]	-38.62	140.0 ± 2.1 [457]	-7.44
						120.46 ± 0.57 [515]	-15.16
$\text{ZnO} (\kappa, \text{гекс.})$	1.65	32.40 [386]	37.66	51.03 ± 0.36 [457]	18.63	19.4 ± 0.7 [457]	-13.00
$\text{CdO} (\kappa)$	1.69	33.64 [39]	39.00 [39]			-4.82 ± 0.28 [457]	-38.46
				47.98 ± 0.81 [457]	8.98		
$\text{In}_2\text{O}_3 (\kappa)$	1.78	81.11 [39]	93.98 [39]			-1.12 ± 0.25 [457]	-27.41
						12.23 ± 1.03 [457]	-27.25
$\text{Ga}_2\text{O}_3 (\kappa)$	1.81	77.45 [414]	90.11 [414]	114.38 ± 1.17 [457]	12.31	130.16 ± 1.66 [457]	17.57
						132.46 ± 1.88 [457]	14.17
$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\kappa)$	1.83	96.43 (II-модиф.) [415]	110.94 (III-модиф.) [415]			95.63 ± 0.50 [457]	-0.27
				182.29 ± 1.34 [457]	23.78	115.92 ± 1.57 [515]	1.66
$\text{CoO} (\kappa)$	1.88	36.25 [415]	41.80 [415]	57.48 ± 0.93 [457]	21.23	15.66 ± 0.59 [457]	-20.59
						21.92 ± 0.36 [515]	-19.88

Продолжение Таблицы 6.1.

Оксид	Электроотрицательность по шкале Полинга ^а	H°(Т)-H°(298 К), кДж/моль		Энтальпии сброса-растворения ($\Delta_{ds}H^\circ(T, K)$, кДж/моль) и энтальпии растворения ($\Delta_sH^\circ(T, K)$, кДж/моль атомов кислорода)			
				Борат свинца (2PbO·B ₂ O ₃)		Молибдат натрия (3Na ₂ O·4MoO ₃)	
		973 К	1073 К	$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973 K)^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073 K)^\beta}$	$\frac{\Delta_sH^\circ(973 K)^\gamma}{\Delta_sH^\circ(1073 K)^\gamma}$	$\frac{\Delta_{ds}H^\circ(973 K)^\beta}{\Delta_{ds}H^\circ(1073 K)^\beta}$	$\frac{\Delta_sH^\circ(973 K)^\gamma}{\Delta_sH^\circ(1073 K)^\gamma}$
CuO (κ)	1.90	34.55 [415]	40.07 [415]	67.9 ± 0.6 [457]	33.35	41.9 ± 0.6 [457]	7.35
						63.05 ± 0.40 [515]	22.98
SiO ₂ (κ, кварц)	1.90	43.46 [415]	50.37 [415]	39.4 ± 0.4 [457]	–2.03		
				47.79 ± 0.32 [457]	–1.29		
NiO (κ)	1.91	36.60 (куб) [386]	42.10 (куб) [386]	71.3 ± 0.8 [457]	34.7	35.73 ± 0.95 [457]	–0.87
				72.08 ± 0.57 [457]	29.98	42.77 ± 0.35 [515]	0.67
SnO ₂ (κ, тетрагон.)	1.96	49.52 [386]	57.78 [386]			50.05 ± 0.21 [457]	0.27
				73.07 ± 0.86 [457]	7.65		
GeO ₂ (κ, стр.кварц)	2.01	44.76 [414]	52.29 [414]	25.06 ± 0.29 [457]	–9.85		
				36.7 ± 0.3 [457]	–7.80	82.11 ± 0.86 [457]	14.91
Bi ₂ O ₃ (κ)	2.02	84.23 (κ) [386]	96.89 (κ) [386]			5.21 ± 0.53 [457]	–26.34
B ₂ O ₃	2.04	94.06 (жс) [415]	107.03(жс) [415]	46.75 ± 1.52 [351]	–15.77		
TeO ₂	2.1	48.84 (κ) [39]	88.37 (жс) [39]			90.89 ± 1.67 [523]	1.26
						76.21 ± 1.47 [457]	5.08
MoO ₃ (κ)	2.16	60.96 (κ) [415]	71.56 (κ) [415]				
				–326.48 ± 1.21 [457]	–88.30	–164.60 ± 0.85 [457]	–55.92
PbO (красный, тетр.)	2.33	36.86 [415]	42.88 [415]			–15.39 ± 1.14 [457]	–52.25
				52.07 ± 0.43 [457]	9.19		
WO ₃ (κ)	2.36	62.15 (ортормб.) [415]	73.61 (тетр.) [415]			91.68 ± 1.34 [457]	9.84
						105.78 ± 0.87 [515]	10.73
						–203.7 ± 4.091 [457]	–83.04
SO ₃ (г)	2.58	45.43 [415]	53.11 [415]	–211.95 ± 3.55 [457]	–88.35		

^а — электроотрицательность элемента, образующего бинарный оксид, по шкале Полинга [491]. ^β — количество десятичных знаков уменьшено до одного для обеспечения согласованности данных из разных литературных источников. ^γ — данные на моль атомов кислорода в бинарном оксиде.

Таблица 6.2. – Энтальпии растворения оксидов (на 1 моль кислородных атомов) в литий-натриевом борате при 1073 К и в системах CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) при 1723 К

Оксид	Электро-отрицательность (по Полингу) [491]	Энтальпия растворения в литий-натриевом борате (LiBO ₂ -NaBO ₂ эвтектика)* (1073 К)	Энтальпия растворения в CMAS** с 35 мол.% SiO ₂ (1723 К) [389]	Энтальпия растворения в CMAS*** с 42 мол.% SiO ₂ (1723 К) [529]
BaO	0.89	-87.94 [530]		
SrO	0.95	-59.15 [530]		
CaO	1	-23.39 [530]	-4.30	-185.48
Gd ₂ O ₃	1.2			-20.12
Y ₂ O ₃	1.22			-3.03
MgO	1.31	25.94 [531]	56.70	-2.07
ZrO ₂	1.33	22.47 [530]		-6.07
TiO ₂	1.54	19.595 [530]		
Al ₂ O ₃	1.61	17.53 [532]	13.87	-11.9
CdO	1.69	36.99 [530]		
SiO ₂	1.90	-6.065 [531]	-10.20	-6.27

* $H^\circ(T) - H^\circ(298\text{ K})$, кДж/моль для соответствующих оксидов для расчетов энтальпий растворения из энтальпий сброса-растворения были взяты из Таблицы 6.1.

** (CaO - 45.9 мол. %, MgO - 10.7 мол. %, Al₂O₃ - 8.3 мол. %, SiO₂ - 35.1 мол. %).

*** (CaO - 30.0 мол. %, MgO - 5.3 мол. %, Al₂O₃ - 11.9 мол. %, SiO₂ - 42.0 мол. %).

Следуя обсужденным выше теоретическим предпосылкам, которые предполагают тесную связь между твердостью/мягкостью, электроотрицательностью и кислотно-основным характером вещества, были построены графические зависимости энтальпий растворения оксидов в зависимости от электроотрицательности элемент образующего оксида по системе Полинга [491] (рисунки 6.2 и 6.3). Хотя виден разброс данных, но можно сказать, что они следуют некоторым четко определенным тенденциям. Во-первых, зависимость энтальпий растворения от электроотрицательности не является монотонной. Более отрицательные энтальпии растворения наблюдаются для оксидов элементов с низкой и высокой электроотрицательностью, чем для оксидов элементов с электроотрицательностями, находящимися в промежуточном диапазоне. Взятые по отдельности для конкретных систем растворителей (рисунок 6.2) или вместе для всех систем (рисунок 6.3), данные об энтальпиях растворения показывают примерно параболические тенденции в зависимости от электроотрицательности.

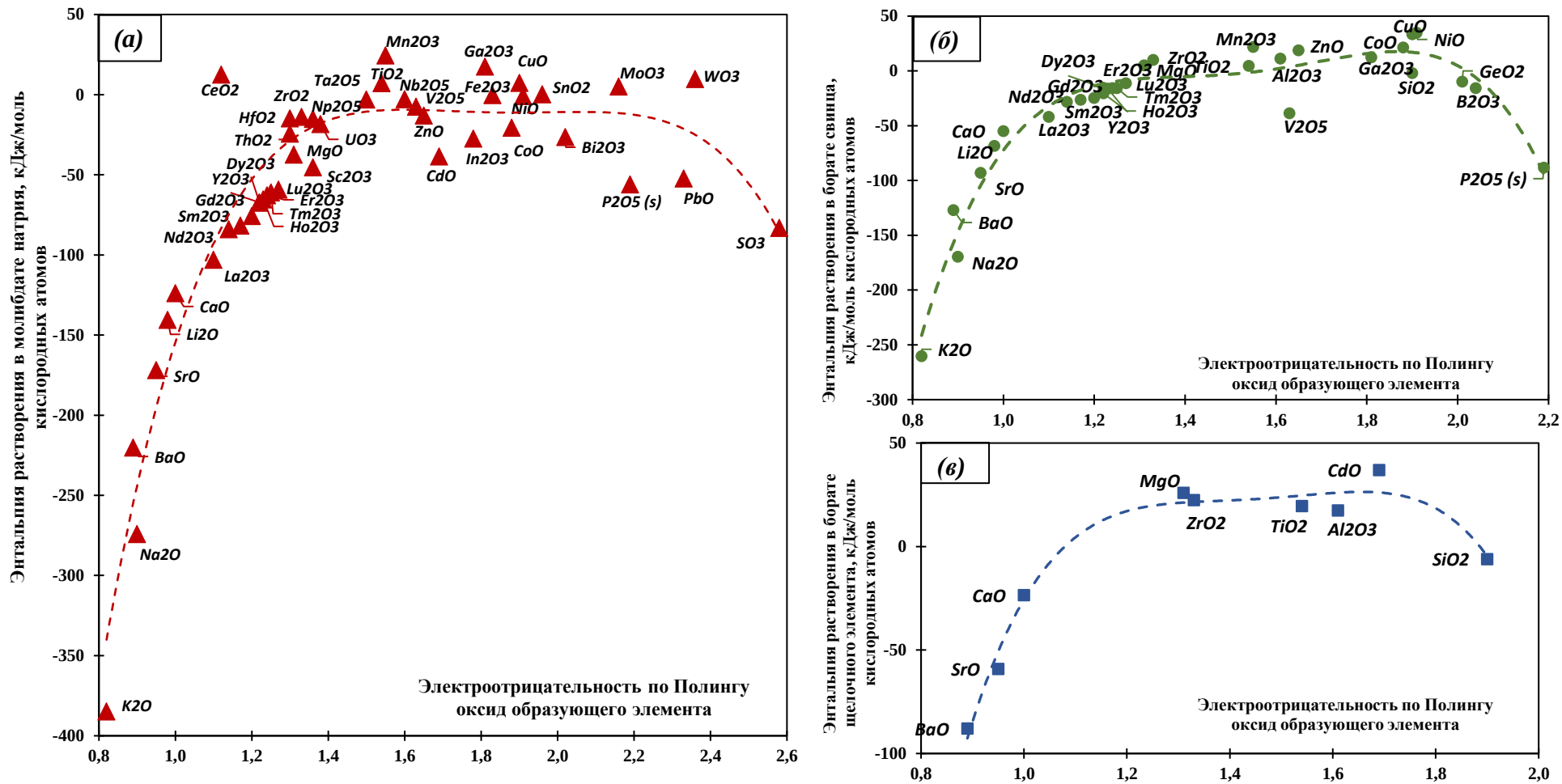


Рисунок 6.2.– Энthalпии растворения бинарных оксидов в зависимости от электроотрицательности по Полингу: (а) – зависимость для молибдате натрия при 973К; (б) – зависимость для бората свинца при 1073К; (в) – зависимость для бората щелочных элементов 1073К.

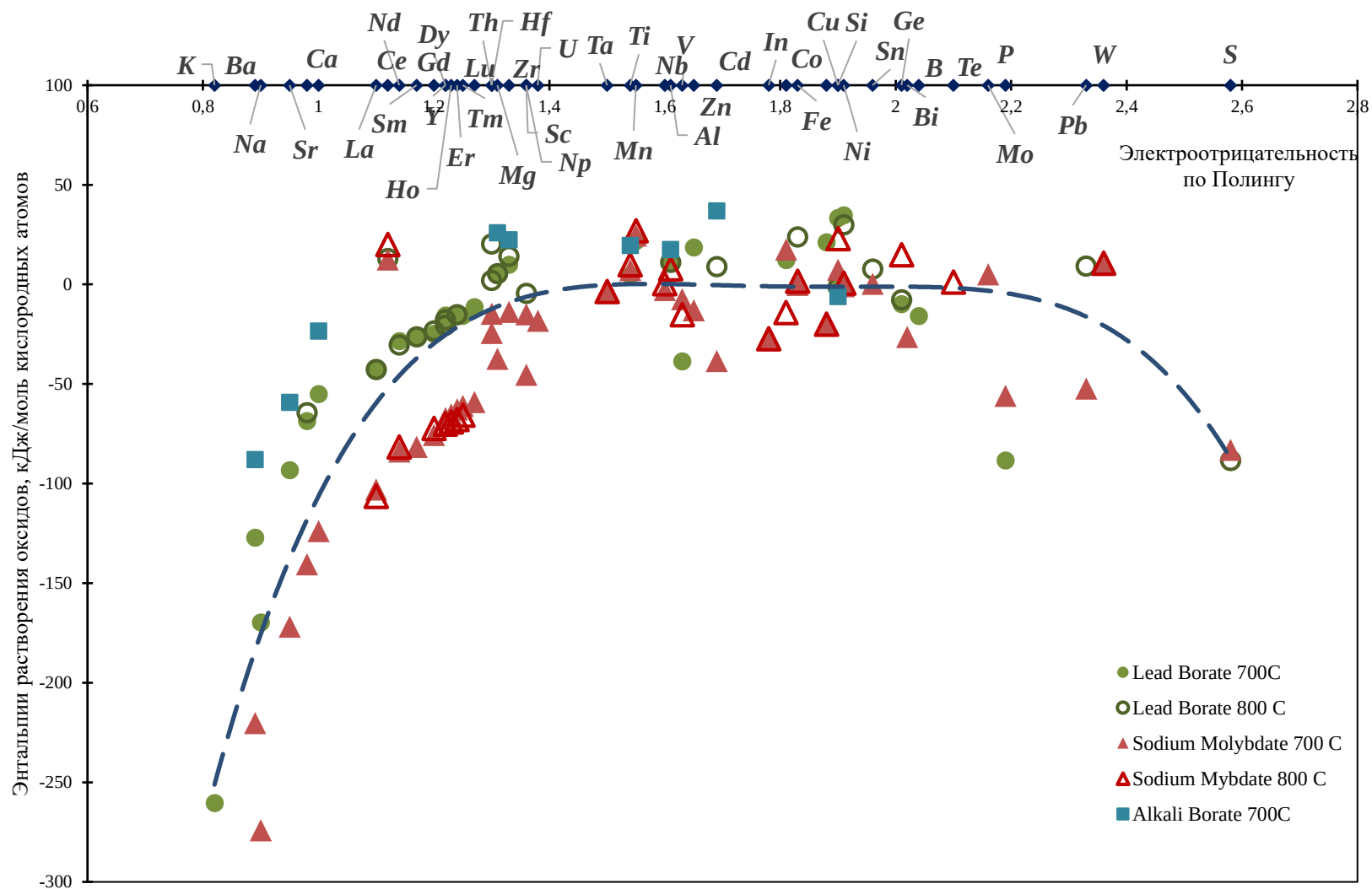


Рисунок 6.3. – Энтальпии растворения бинарных оксидов в зависимости от электроотрицательности по Полингу для разных калориметрических растворителей.

Мы полагаем, что этот полином (или другой полином более высокого порядка, который бы лучше описывал данные с точки зрения математики) не имеет физического значения, это вспомогательное средство для визуальной оценки данных. Вместе с тем, с помощью этого полинома, вероятно, можно провести первичную оценку энтальпий растворения оксидов, для которых не измерены энтальпии сброса-растворения по тем или иным причинам или же они не могут быть измерены, например, из-за их летучести.

С несколько иной точки зрения зависимость энтальпий растворения от электроотрицательности элементов можно разделить на три участка, а оксиды на три группы. Первую группу образуют оксиды элементов с низкой электроотрицательностью (менее 1.3), которые являются сильными донорами оксидных ионов и, следовательно, сильными основаниями, имеют энтальпии растворения с более отрицательными значениями чем -100 кДж/моль. К ним относятся щелочные и щелочноземельные оксиды, для которых энтальпия растворения становится более отрицательной с уменьшением электроотрицательности в порядке Li, Na, K и Mg, Ca, Sr, Ba в обоих растворителях (рисунок 6.3). Значения в молибдате натрия несколько более отрицательны, чем в борате свинца, что согласуется с тем, что первый является несколько более кислотным растворителем.

Вторая группа (рисунок 6.3) — это оксиды с высокой электроотрицательностью (>2.1), включая P_2O_5 , SiO_2 , GeO_2 и другие кислотные оксиды. Эти акцепторы оксидных ионов (кислоты) явно конкурируют с комплексными анионами в растворителе за связывание с кислородом. Они растворяются более экзотермично в менее кислотном растворителе (борате свинца). Остальные оксиды, большая группа с электроотрицательностью от 1.3 до 2.1 (рисунок 6.3), имеют энтальпии растворения от $+50$ до -100 кДж/моль, причем многие из них близки к нулю. Они соответствуют оксидам, которые часто называют амфотерными.

При выборе электроотрицательности (ЭО) была использована шкала Полинга, поскольку в ней приведены электроотрицательности почти всех элементов. Более того, все шкалы ЭО хорошо согласуются друг с другом. Для сравнения на рисунке 6.4 представлена графическая зависимость энтальпий растворения от ЭО элементов по шкале Малликена [533]. Как видно, полученные результаты аналогичные таковым при использовании шкалы Полинга.

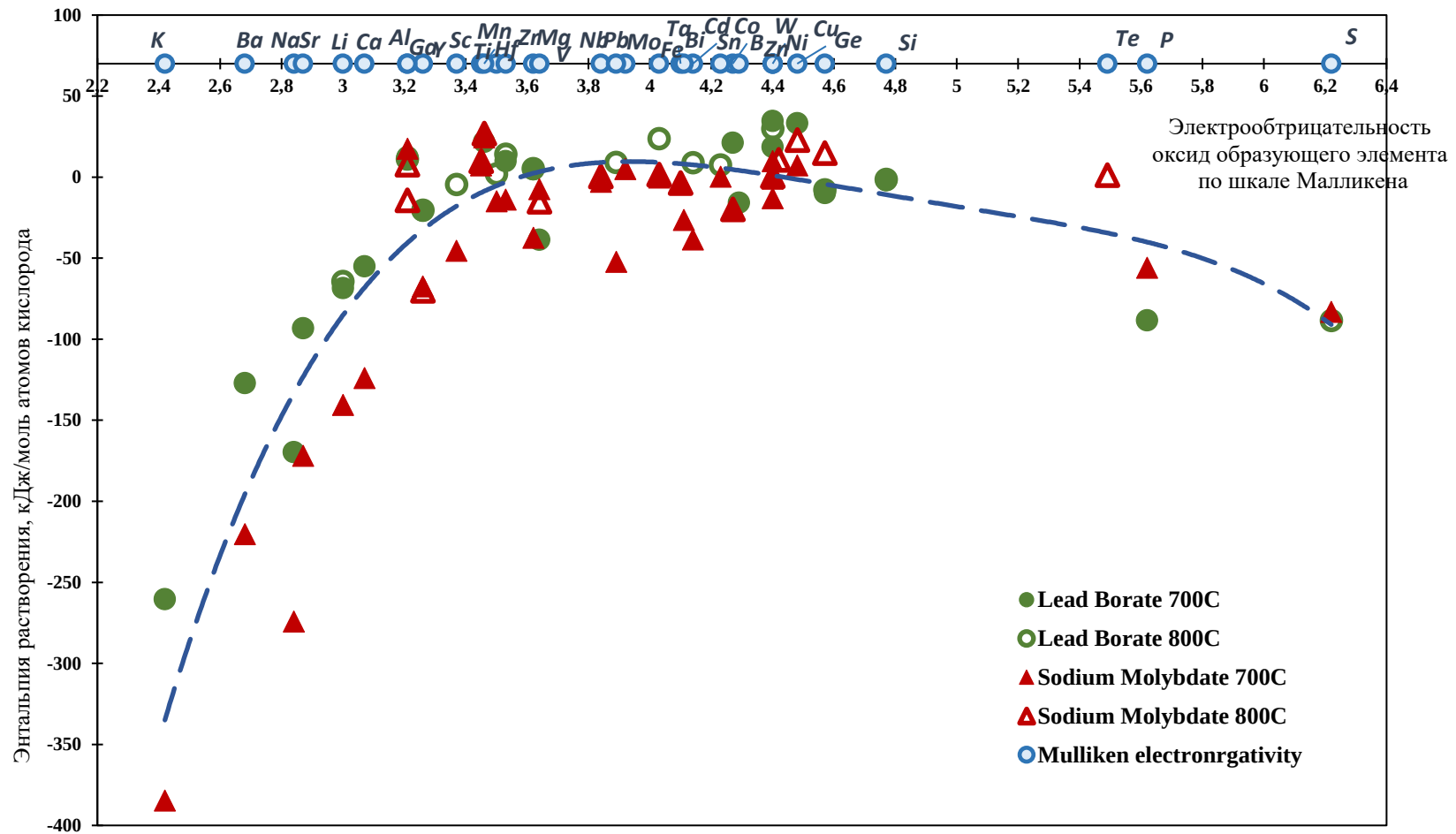


Рисунок 6.4.– Энthalпии растворения бинарных оксидов в различных калориметрических растворителях в зависимости от электроотрицательности оксид образующего элемента по шкале Малликена

Концепция электроотрицательности применима не только к элементам, но и к ионам и соединениям, включая оксиды. Существуют различные подходы к расчету ЭО соединений: среднее арифметическое $EN(M_xO_y) = \frac{x \cdot EN(M) + y \cdot EN(O)}{x+y}$ [534] и среднее геометрическое $EN(M_xO_y) = (EN(M)^x \cdot EN(O)^y)^{1/(x+y)}$ [535] электроотрицательностей элементов, образующих то или иное соединение. Графические зависимости энтальпий растворения в зависимости от электроотрицательностей оксидов имеют схожие тенденции с таковыми, полученными с использованием электроотрицательностей оксид-образующих элементов (рисунок 6.5 (а), (б)).

Для детального изучения полезно классифицировать оксиды и анализировать их свойства в меньших группах на основе расположения оксид образующего элемента в Периодической Таблице, отражая тип валентных электронов и структурные типы, например, флюорит, рутил и каменная соль. Поскольку стехиометрия и ионный радиус являются основными детерминантами структуры и свойств в ионных системах, мы строим графические зависимости энтальпий растворения оксидов от ионного радиуса соответствующего элемента (радиуса, соответствующего координационному окружению и степени окисления элемента в структуре соответствующего оксида [40]), разделяя их на шесть стехиометрических групп: M_2O , MO , M_2O_3 , MO_2 , M_2O_5 и MO_3 . 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. Зависимость хорошо описывается полиномом второго порядка (рисунок 6.6 (а), (б), (в)), 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 данных группах с увеличением их порядкового номера в Периодической Таблице. Для оксидов стехиометрии MO_2 , M_2O_5 и MO_3 (рисунки 6 (г), (д), (е)) зависимость не показывает четко выраженной тенденции. Согласованность результатов для разных систем подтверждает хорошую применимость ионной модели для этого типа взаимодействия.

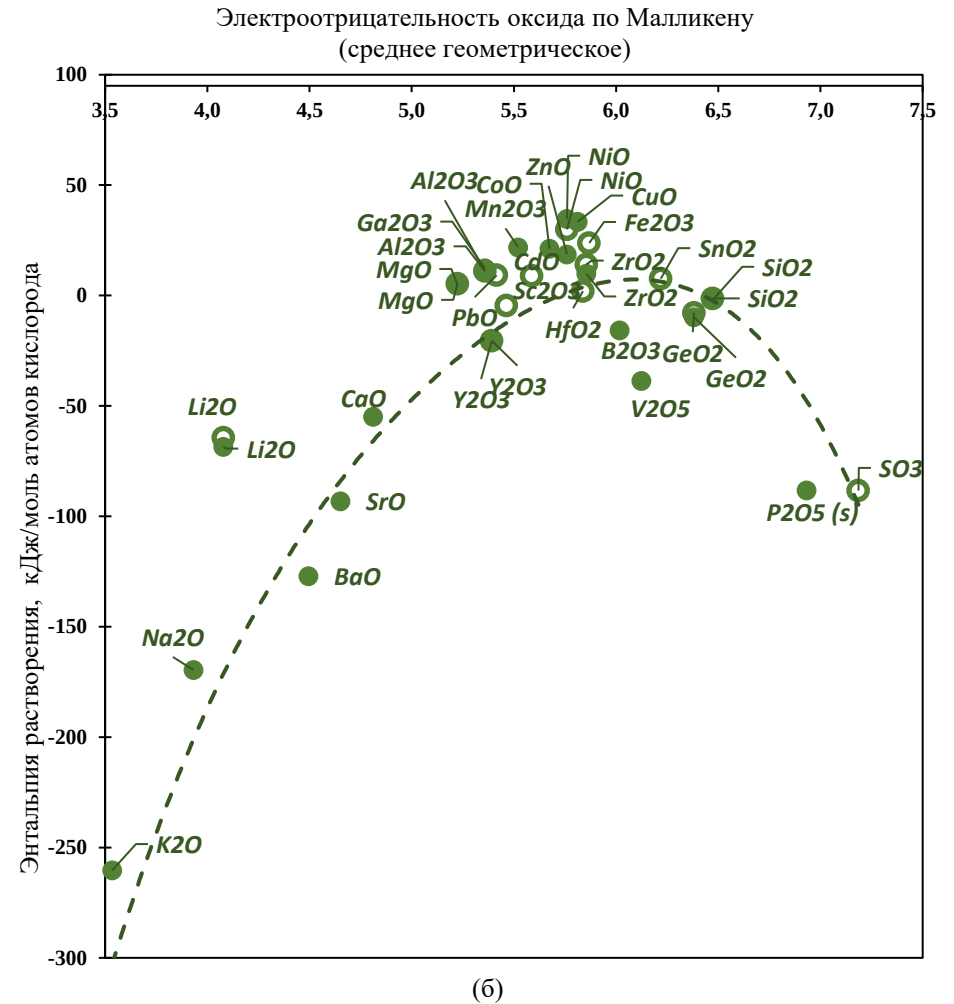
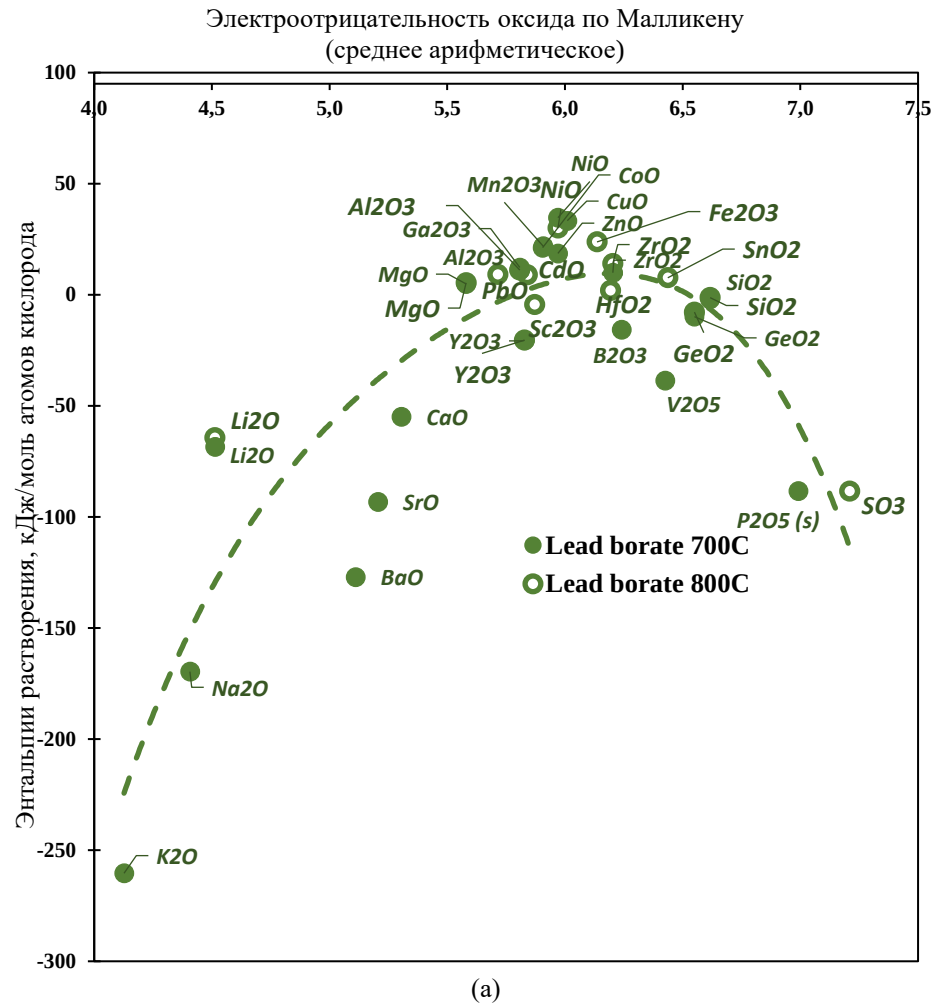


Рисунок 6.5. – Энтальпии растворения бинарных оксидов в борате свинца в зависимости от электроотрицательности оксидов по шкале Малликена, рассчитанной как (а) среднее арифметическое; (б) среднее геометрическое электроотрицательности элементов, образующих оксид.

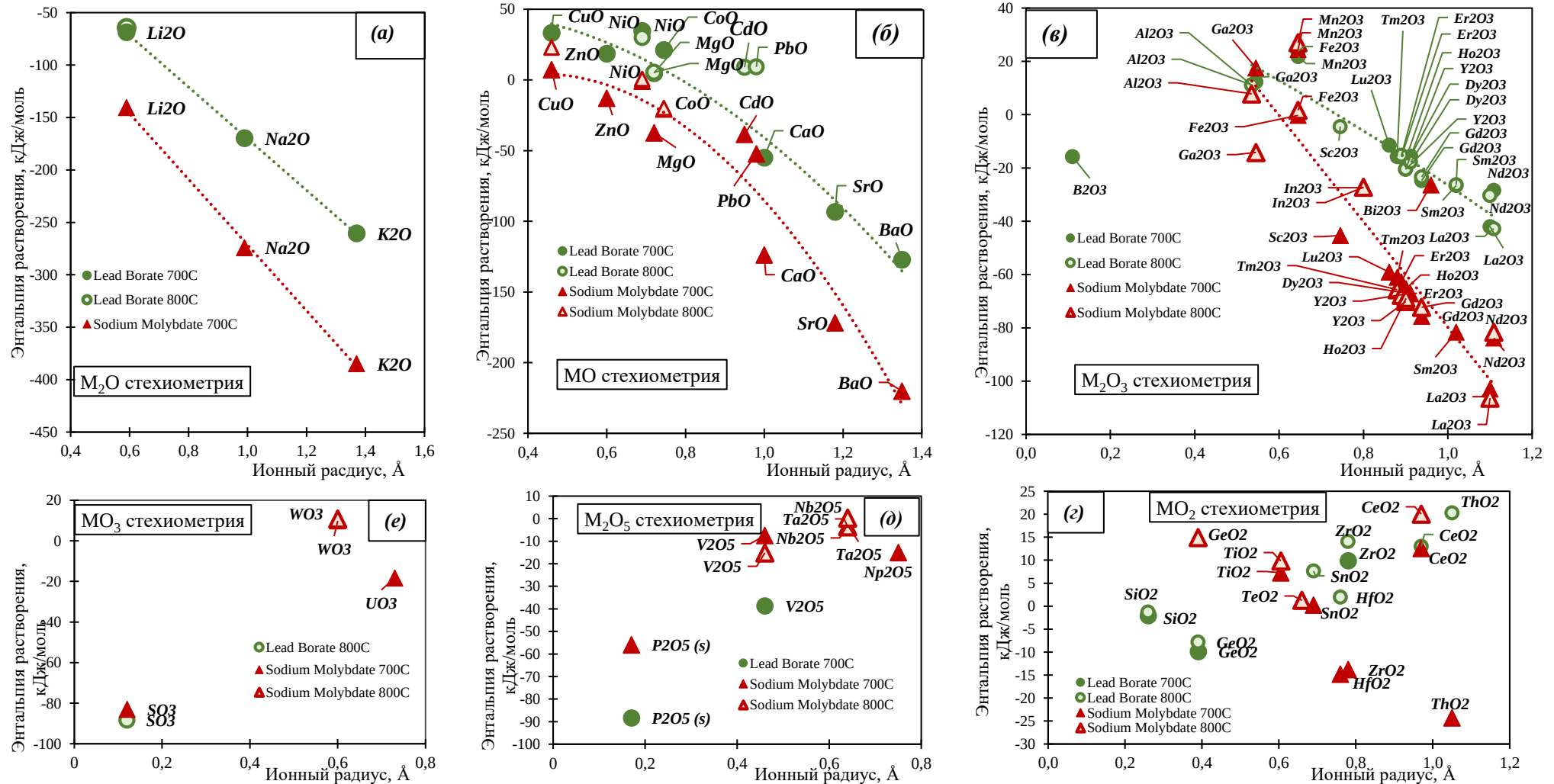


Рисунок 6.6. – Энтальпии растворения оксидов в борате свинца и молибдате натрия в зависимости от ионного радиуса оксид образующего элемента, сгруппированных по группам в соответствии со стехиометрией по наивысшей степени окисления оксид образующего элемента. (а) – M_2O стехиометрия; (б) – MO стехиометрия; (в) – M_2O_3 стехиометрия; (г) – M_2O_5 стехиометрия; (е) – MO_3 стехиометрия.

Проведенная систематизация энтальпий растворения оксидов в различных расплавленных оксидных растворителях (таблица 6.1.) полезна для дальнейших калориметрических исследований термодинамики образования сложных оксидов. В настоящее время на основе сложных оксидов разных структурных типов разрабатываются новые материалы для применений в энергетике, включая батареи, топливные элементы. Они представляют собой, многокомпонентные системы, содержащие как незначительные количества легирующих элементов (или оксидов) для управления свойствами, так и системы, содержащие сопоставимые количества нескольких оксидов, которые иногда называют высокоэнтропийными материалами. Многие лаборатории проводят эксперименты по калориметрии растворения в оксидных расплавах, поэтому в них важно использовать согласованный справочный набор энтальпий растворения бинарных 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 роста кристаллов.

Применение кислотно-основной теории к сложным алюмосиликатным расплавам

С точки зрения геологии и материаловедения, растворение оксидов в силикатных расплавах имеет большое значение. Природные силикатные расплавы (магмы в недрах планет и лавы на их поверхности) в основном представляют собой расплавленные алюмосиликаты при температурах от 1173 до 1773 К. Родительские расплавы с основными компонентами в системе оксидов $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) также содержат значительные количества оксида железа и оксида титана и незначительные следовые количества всех других элементов. Процессы растворения, кристаллизации, разделения фаз и уравнивания 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 типа «кристалл – расплав» и, таким образом, контролируются кислотно-основными свойствами этих расплавов. Велика роль расплавов и в процессах получения новых керамических материалов. Так флюсы, т. е. смеси оксидов или фторидов с низкой температурой плавления, используются для выращивания кристаллов технологически важных соединений. При получении керамик часто образуется стеклообразная фаза, которая может быть желательным или нежелательным продуктом, поскольку огнеупоры ограничены плавлением. Во всех этих случаях фазовые равновесия и реакции тесно связаны с кислотно-основными свойствами расплавов и оксидов, которые растворяются в

них. Поэтому целесообразно рассмотреть вопрос о том, будут ли зависимости, полученные выше для кислотно-основной химии в простых низкоплавких оксидных растворителях, следовать аналогичным тенденциям в том случае, когда растворитель представляет собой многокомпонентный алюмосиликатный расплав при более высокой температуре.

Было проведено несколько калориметрических исследований энтальпий растворения оксидов в алюмосиликатных расплавах. В частности, на рисунке 6.7 представлены энтальпии растворения (на моль оксидного иона) оксида кремния SiO_2 в зависимости от его мольной доли (или $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) для различных силикатных расплавов, собранные по данным работ [531, 460], а также полученные в данной работе (глава 4, [389]) для шлака. Шлаки представляют не только практический, но и научный интерес. Они относятся к основной, деполимеризованной и бедной кремнеземом области непрерывности составов в системах оксидов металлов и кремнезема. Понимание эволюции термодинамических свойств в зависимости от состава дает представление о формировании форм (в основном, полимеризации кремнеземной сетки, которая является прямым показателем кислотно-основных свойств) [536] и взаимодействиях на молекулярном уровне. Хотя геологически образованные силикатные расплавы (лавы на поверхности Земли и магмы на глубине) обычно более богаты кремнеземом, чем шлаки, эти два класса расплавов вместе образуют континуум составов и обладают сложностью, присущей многокомпонентным системам. Таким образом, их термодинамическое описание находит широкое применение в науках о Земле и планетах, а также в фундаментальной высокотемпературной химии и физике.

Энтальпия растворения становится более отрицательной с уменьшением кислотности, отражая уменьшение термодинамической активности кремнезема по мере уменьшения его концентрации. Хотя виден некоторый разброс данных для различных составов, общая тенденция ясна.

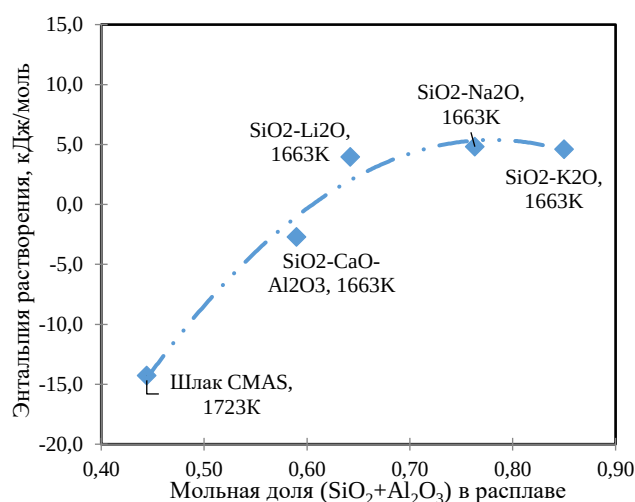


Рисунок 6.7.— Энтальпия растворения SiO_2 в зависимости от мольной фракции ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) для разных силикатных расплавов при разных температурах.

Энтальпии растворения оксидов в расплавах типа CMAS определены в работе [529], что было сделано в ходе исследований процессов коррозии поверхностей реактивных двигателей нагретой силикатной пылью. На рисунке 6.8(а) показаны энтальпии растворения некоторых оксидов в системах CMAS, которые отличаются содержанием кислотного компонента (SiO_2) примерно на 7 мольных %. С увеличением электроотрицательности элемент образующего оксида разница в энтальпиях растворения оксидов (рисунок 6.8(б)) уменьшается и практически исчезает. Наибольшую разницу имеет CaO , самый основной оксид, и его энтальпия растворения наиболее отрицательна в более кислом расплаве. Для MgO эта разница уже меньше, хотя его энтальпия растворения также более отрицательна в более кислом расплаве. Для SiO_2 практически нет различий в энтальпиях растворения в этих двух расплавах.

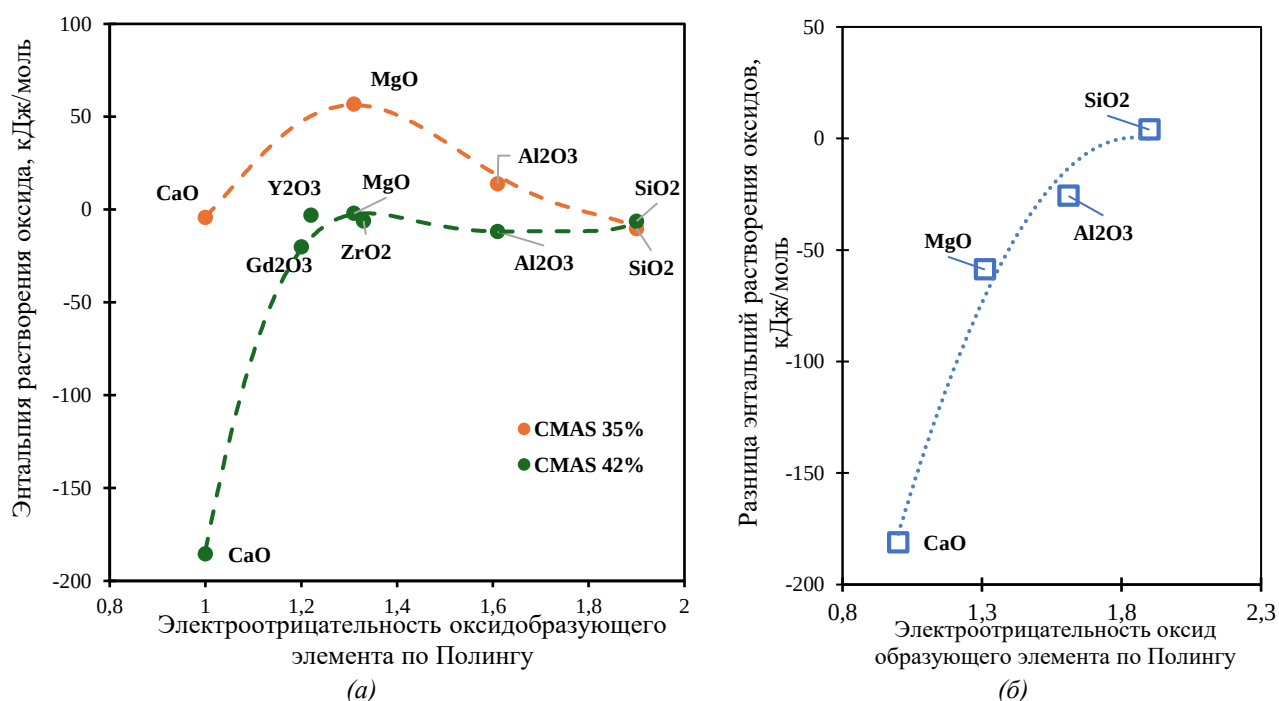
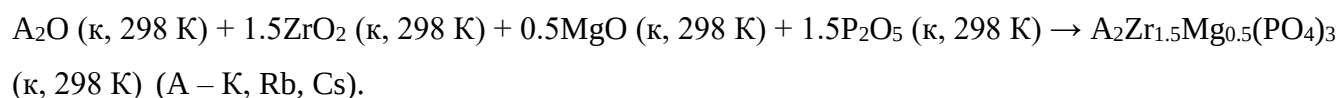


Рисунок 6.8. – Энтальпии растворения бинарных оксидов (кДж/моль атомов кислорода) (а) и разница энтальпий растворения бинарных оксидов в системах CMAS с содержанием 35 и 42 мол.% SiO_2 (б).

Таким образом, калориметрия растворения оксида в силикатном расплаве представляет собой кислотно-основную реакцию между растворяемым оксидом и расплавом. Аналогично этому, образование тройной оксидной фазы из ее бинарных оксидных компонентов можно рассматривать как кислотно-основную реакцию между ними. В таком случае, чем больше разница в кислотно-основных свойствах компонентов, тем более отрицательна будет энтальпия реакции образования тройной фазы из оксидов. А если в такой кислотно-основной реакции не участвуют газы

и ее энтропия близка к нулю (при отсутствии сильного разупорядочения в кристаллических решетках веществ), то можно считать, что функция Гиббса будет следовать той же тенденции, что и энтальпия этой реакции и, следовательно, энергетически более стабильно такое тройное соединение, которое образовано из компонентов сильно отличающихся по кислотно-основным свойствам. Так, например, энергетическая стабильность щелочных силикатов выше, чем у щелочно-земельных силикатов, и у обоих выше, чем у редкоземельных силикатов (на сопоставимой мольной основе, например, 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 для соединений, полученных в главе 4, в рамках кислотно-основной теории. Образование фосфатов сложного катионного состава можно представить как кислотно-основное взаимодействие между образующими его оксидами и записать такую реакцию следующим образом:



Энтальпия этой реакции представляет собой энтальпию реакции образования фосфатов $\text{A}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (к, 298К) (A – K, Rb, Cs) из оксидов $\Delta_r H^\circ$ (таблица 4.1.7.3). Кислотность/основность оксида выразим 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 6.9. показана зависимость $\Delta_r H^\circ$ от ионного потенциала щелочного катиона для изучаемых фосфатов со структурой лангбейнита, а также для других кислородных соединений разных структурных типов и составов, содержащих щелочные элементы. Среди них силикаты (титаносиликаты, цеолиты, соединения структурного типа вадеит); фосфаты (соединения структурных типов NASICON, глазерит); ниобаты (соединения структурного типа перовскит). Значения ионных радиусов щелочных катионов использовали по системе Шеннона [40] с учетом их координационного окружения по структурным данным соединений (таблица 6.9). Энтальпии реакций образования из оксидов для фосфатов структурного типа NASICON были рассчитаны на основании литературных данных по их энтальпиям образования из элементов [107] и энтальпиям образования соответствующих оксидов.

Несмотря на разнообразие представленных на рисунке 6.9 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 $\Delta_f H^\circ$ его производных становятся более экзотермичными в направлении Li–Na–K–Rb–Cs с ростом ионного радиуса щелочного катиона, т.е. с ростом его основности.

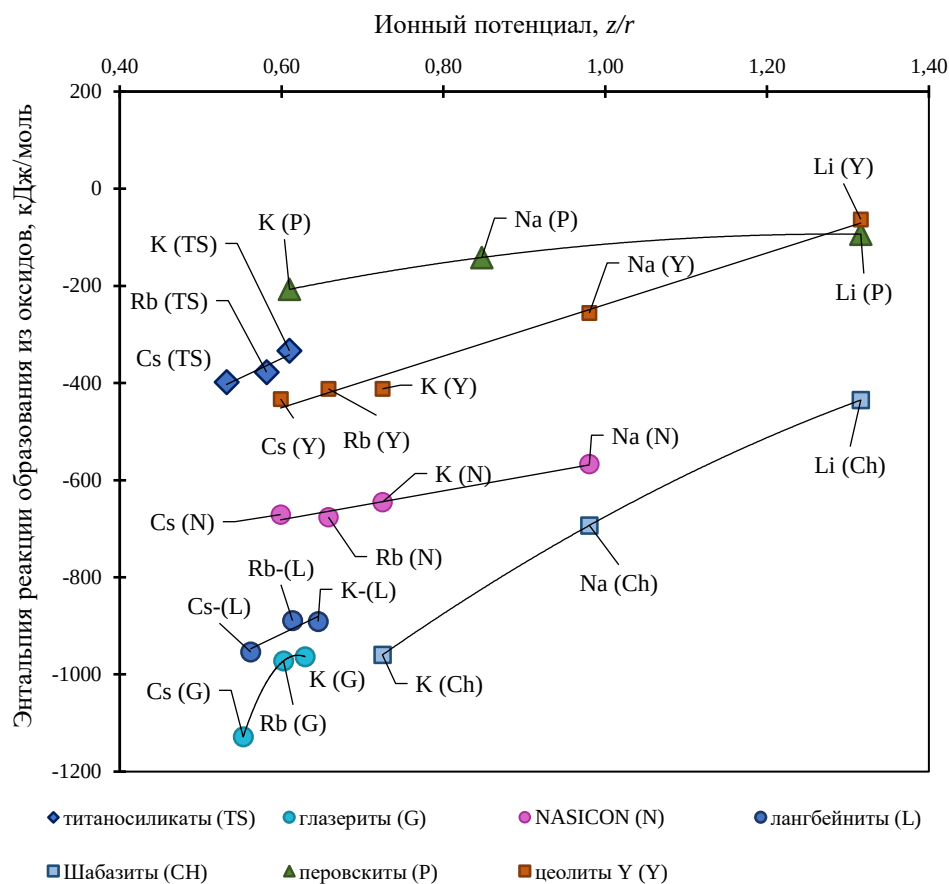


Рисунок 6.9. — Энтальпии реакций образования из оксидов $\Delta_f H^\circ$ при 298.15K для соединений разных структурных типов в зависимости от ионного потенциала щелочного катиона в их составах

Наблюдаемая тенденция носит качественный характер и ее можно интерпретировать с некоторой осторожностью. Во-первых, некоторые структуры цеолитов содержат молекулы воды, поэтому различия в энергии гидратации могут вызвать вариации в энтальпиях образования порядка 10 кДж/моль H_2O . Во-вторых, значения приведены из литературных данных в расчете на моль формульной единицы, каждая из которых содержит разное количество молей щелочного

катиона, фосфатного (силикатного) и других каркасообразующих элементов структуры. Поэтому возможно только качественное сравнение внутри конкретного структурного ряда.

Таблица 6.9. – Энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) и энтальпии реакций образования из оксидов ($\Delta_r H^\circ$) при 298.15K для кислородных соединений разных структурных типов, содержащих щелочные элементы.

Состав	Структура	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	Литература
$K_2TiSi_6O_{15}$	собственный стр. тип	-333.5 ± 3.8	-7114.2 ± 7.4	[537]
$Rb_2TiSi_6O_{15}$	собственный стр. тип	-377.6 ± 4.9	-7118.9 ± 7.7	[537]
$Cs_2TiSi_6O_{15}$	собственный стр. тип	-398.2 ± 4.4	-7150.2 ± 7.6	[537]
$K_2ZrSi_3O_9$	вадеит	-374.3 ± 3.3	-4569.9 ± 5.0	[538]
$Cs_2ZrSi_3O_9$	вадеит	-396.6 ± 4.4	-4575.0 ± 5.5	[538]
$Li_{2,54}Na_{1,12}Ca_{0,01}Al_{3,50}Si_{8,50}O_{24}$	цеолит Y	-62.88 ± 0.46	-971.32 ± 0.46	[539]
$Na_{3,31}Al_{3,41}Si_{8,59}O_{24}$	цеолит Y	-2985.84 ± 0.59	-968.66 ± 0.59	[539]
$K_{3,02}Na_{0,15}Al_{3,45}Si_{8,55}O_{24}$	цеолит Y	-411.84 ± 0.44	-971.98 ± 0.44	[539]
$Rb_{2,35}Na_{0,82}K_{0,05}Al_{3,44}Si_{8,56}O_{24}$	цеолит Y	-412.08 ± 0.54	-973.32 ± 0.54	[539]
$Cs_{2,50}Na_{0,84}Ca_{0,02}Al_{3,46}Si_{8,54}O_{24}$	цеолит Y	-433.08 ± 0.46	-977.57 ± 0.46	[539]
$Li_{4,70}Na_{0,24}K_{0,11}Al_{4,96}Si_{7,04}O_{24} \cdot 14,52H_2O$	шабазит	-435.1 ± 16.0	-16608.7 ± 18.5	[540]
$Na_{4,40}K_{0,01}Zn_{0,02}Al_{4,86}Si_{7,14}O_{24} \cdot 13,36H_2O$	шабазит	-693.1 ± 16.0	-16018.1 ± 17.9	[540]
$K_{4,79}Al_{4,89}Si_{7,11}O_{24} \cdot 10,63H_2O$	шабазит	-959.7 ± 16.5	-15439.8 ± 19.0	[540]
$K_3Lu(PO_4)_2$	глазерит	-963.2 ± 5.7	-3952.1 ± 7.5	[541]
$Rb_3Lu(PO_4)_2$	глазерит	-972.2 ± 13.7	-3923 ± 19	[541]
$Cs_3Lu(PO_4)_2$	глазерит	-1128.4 ± 4.8	-4091.3 ± 5.2	[541]
$NaZr_2(PO_4)_3$	NASICON	-566 ± 5	-5231 ± 5	[107]
$KZr_2(PO_4)_3$	NASICON	-645 ± 6	-5284 ± 5	[107]
$RbZr_2(PO_4)_3$	NASICON	-676 ± 10	-5303 ± 6	[107]
$CsZr_2(PO_4)_3$	NASICON	-671 ± 9	-5301 ± 9	[107]
$K_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	лангбейнит	-891.0 ± 5.4	-5461.9 ± 5.9	эта работа
$Rb_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	лангбейнит	-889.1 ± 10.5	-5435.7 ± 13.5	эта работа
$Cs_2Zr_{1.5}Mg_{0.5}(PO_4)_3$	лангбейнит	-953.6 ± 6.5	-5507.3 ± 6.7	эта работа
$LiNbO_3$	перовскит	-93.44 ± 1.48	-1342.16 ± 1.72	[542]
$NaNbO_3$	перовскит	-141.63 ± 2.27	-1298.80 ± 2.52	[542]
$KNbO_3$	перовскит	-207.12 ± 1.74	-1335.90 ± 2.73	[542]

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Концепции кислотно-основных взаимодействий очень полезны для систематизации энергетики оксидов. Обширный набор данных по энтальпиям растворения бинарных оксидов в расплавленном борате свинца, молибдате натрия и других расплавленных оксидах, используемых в качестве калориметрических растворителей, позволяет выявить тенденции энергетики в зависимости от кислотно-основных свойств оксидов, включая их электроотрицательность. 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.
2. 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.
3. Эти идеи распространяются на многокомпонентные силикатные расплавы. Анализ взаимосвязи между кислотно-основными взаимодействиями в многокомпонентных алюмосиликатных расплавах и их термодинамическими свойствами при температурах выше $1273K$ показал, 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.

7. 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; $0 \leq x \leq 1$), $T^{II}_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $Na_2T^{III}_{1.5}T^V_{0.5}(PO_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^V – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$), $T^I_2T^{III}_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (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), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (3), $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (4). Показано, что натрийсодержащие фосфаты (1), (2), (3) для $0 \leq x \leq 0.4$ кристаллизуются в структурном типе NZP, а калийсодержащие фосфаты (3) для $0.9 \leq x \leq 1$ и (4) кристаллизуются в структурном типе лангбейнита.

2. Впервые по результатам термохимических исследований определены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) различных фаз:
 - методом калориметрии сброса-растворения в молибдате натрия определены $\Delta_f H^0$ при 298.15 К для фосфатов $Na_xFe_{0.5+0.5x}Nb_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (ряд 1), $Na_{2x}K_{2-2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (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 $\Delta_f H^0$ 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 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$);
 - 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 $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале 79 - 1140 К методом прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена теплоемкость $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, CsMgPO_4 в интервале 320-940 К. По полученным данным впервые рассчитаны стандартные термодинамические функции для $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур 0 - 1140 К, для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 К фосфатов $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Fe; $0 \leq x \leq 1$), от 293 до 900 К фосфатов $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ (T^{II} – Ca, Sr, Ba), $\text{Na}_2\text{T}^{\text{III}}_{1.5}\text{T}^{\text{V}}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (T^{III} – Al, Cr, Fe; T^{V} – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 1$). 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 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ с относительной плотностью более 99%.
 5. Методами гидролиза мочевины и осаждения из раствора получены аморфные прекурсоры (предшественники) кристаллических фаз в системе $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (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:

- 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.

8. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что независимо от структурного типа каркасы всех фаз $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (3), $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (4) образованы октаэдрами $(\text{Fe}, \text{Dy/Nb}, \text{Ta})\text{O}_6$ и тетраэдрами PO_4 . Некаркасные позиции остаются вакантными в случае (1), частично занятыми в случае (2) и (3) для $0 \leq x \leq 0.4$, $x = 0.9$ и полностью занятыми в случае (3) для $x = 1$ и (4).
2. Показано, что энтальпии образования фосфатов переменного состава $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (ряд 1), $\text{Na}_{2x}\text{K}_{2-2x}\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (ряд 2), $\text{T}^{\text{I}}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{I}} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (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 (изоморфизм), характеризуются положительными отклонениями.
3. При нагревании фосфатов $\text{Na}_x\text{T}^{\text{III}}_{0.5+0.5x}\text{Nb}_{1.5-0.5x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Fe}; 0 \leq x \leq 1$), от 293 до 1073 К и $\text{T}^{\text{II}}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{II}} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Na}_2\text{T}_{1.5}\text{T}'_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T}^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}; \text{T} - \text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 1$) от 293 до 900 К 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 образцов, 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 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{RE} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и их аморфных предшественников становятся более отрицательными в ряду $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{LaO}(\text{OH})$

→ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ → La-прекурсор → $2(\text{LaOHCO}_3)$ (гекс.) → $2(\text{LaOHCO}_3)$ (ортормб.) → $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{NdO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ → Nd-прекурсоры → $2(\text{NdOHCO}_3)$ (гекс.) → $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Dy}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{DyO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Dy-прекурсор} \rightarrow \text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{DyOHCO}_3)$ (орто.); $\text{Yb}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Yb}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Yb-прекурсор} \rightarrow \text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 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 формирова́телем 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 К показал, 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hong H.Y-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ // Mat. Res. Bull. 1976. Vol.11. P. 173-182. DOI:10.1016/0025-5408(76)90073-8.
2. Goodenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures // Mat. Res. Bull. 1976. Vol.11. P. 203-220. DOI:10.1016/0025-5408(76)90077-5.
3. Oota T., Yamai I. Thermal expansion behavior of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -type compounds // J. Amer. Ceram. Soc. 1986. Vol. 69. P. 1 – 6. DOI:10.1111/j.1151-2916.1986.tb04682.x
4. Agrawal D.K., Huang C.Y., McKinstry H.A. NZP: A new family of low-thermal expansion materials // Int. J. Thermophys. 1991. Vol. 12. Issue 7. P. 697-710. DOI:10.1007/BF00534225
5. Govindan Kutty K.V., Asuvathraman R., Sridharan R., Thermal expansion studies on the sodium zirconium phosphate family of compounds $\text{A}_{1/2}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: effect of interstitial and framework cations // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. P. 4007-4013. DOI:10.1023/A:1004661132398
6. Orlova A.I., Kazantsev G.N., Samoilov S.G., Ultra low thermal expansion in the Cs-Ln-Zr and M-Hf phosphates (Ln=Pr, Sm, Gd; M=Na, K, Rb, Cs) // High Temperatures – High Pressures. 1999. Vol.31. P. 105-111.
7. Scheetz R.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. Sodium zirconium phosphate (NZP) as a host structure for nuclear waste immobilization: A review// Waste Manag. 1994. Vol. 14. Issue 6. P. 489–505. DOI:10.1016/0956-053X(94)90133-3.
8. Орлова А. И. Изоморфизм в кристаллических фосфатах структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и радиохимические проблемы // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 5. С. 385–403.
9. Brownfield M.E., Foord E., Sutley S.J., Botinelly T. Kosnarite, $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, a new mineral from Mount Mica and Black Mountain, Oxford County, Maine // American Mineralogist,. 1993. Vol. 78. № 5-6. P. 653-656.
10. Сизова Р.Г., Блинов В.А., Воронков А.А. и др. Уточненная структура $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ и ее место в ряду смешанных каркасов с общей формулой $\text{M}_2(\text{TO}_4)_3$ // Кристаллография. 1981. Т.26. Вып.2. С.293-300.
11. Masse R., Durif A., Guitel J.C., Tordjman I. Structure cristalline du monophosphate lacunaire $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Monophosphates lacunaires $\text{NbGe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{M}^{+5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ pour $\text{M}^{+5} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$. // Bull. Soc. Franc. Mineral. Et Cristallogr. 1972. Vol. 95. №1. P.47-55. DOI:10.3406/bulmi.1972.6643
12. Berry F.J., Greaves C., Marco J.F. The structural characterization of $\text{Sn}_{0.5}\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_{0.33}\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ // J. Solid State Chem. 1992. Vol. 96. Issue 2. P. 408-414. DOI:10.1016/S0022-4596(05)80275-0.
13. Agaskar P.A., Grasselli R.K., Buttrey D.J., White B. P.A. Structural and catalytic aspects of some NASICON - based mixed metal phosphates, Ed.: R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons // Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (3-rd Congress on oxidation catalysis). Elsevier, 1997. Vol. 110. P. 219-226. DOI:10.1016/S0167-2991(97)80982-2

14. Taylor D. Thermal expansion data XIV. Complex oxides with the sodalite and nasicon framework structures // *British Ceram. Trans. Journal*. 1991. V.90. №2. P.64-69.
15. Govindan Kutty K.V., Asuvathraman R., Mathews S.K., Varadaraju U.V. Effect of variation in frame work composition on the thermal expansivity of NZP phases. // *Mater. Res. Bull.* 1994. V.29. №10. P.1009-1016. DOI:10.1016/0025-5408(94)90081-7.
16. Naramudayan A.D., Kashinath C.P. Combustion synthesis and properties of the NASICON family of materials // *J. Mater. Chem.* 1995. V.5. Issue 9. P.1463-1468. DOI:10.1039/JM9950501463
17. Leclaire A., Borel M.-M., Grandin A., Raveau B. A mixed-valence niobium phosphate with an empty nasicon structure: $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Acta Cryst.* 1989. V.C45. Part 5. P. 699 - 701. DOI:10.1107/S0108270188013708
18. Стратийчук Д.А., Лесняк В.В., Слободяник М.С., Стусь Н.В. Интеркаляция Li, Na, K, Rb и Cs в незаполненную структуру $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Журн. неорг. химии*. 2001. Т.46. №9. С. 1449-1452.
19. Kasthuri R. K., Gopalakrishnan J. $\text{AM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$: New Mixed-Metal Phosphates Having NASICON and Related Structures // *Inorg. Chem.* 1995. V.34. №7. P.1969-1972. DOI:10.1021/ic00111a055
20. Manickam M. Lithium-free transition metal phosphate cathode for Li secondary batteries, // *J. Power Sources*. 2003. V.113. P.179-183. DOI:10.1016/S0378-7753(02)00476-7.
21. Jouanneaux A., Fitch A.N., Oyetola S. et al. The $(\text{M}^{\text{III}}_{1/2}\text{M}^{\text{V}}_{3/2})(\text{PO}_4)_3$ compounds, $\text{M}=\text{Sb, Nd, Eu, Bi}$; $\text{M}'=\text{Sb, Nb, Ta}$. Preparation and structure // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1993. Vol.30. №1-2. P.125-137.
22. Jouanneaux A., Verbaere A., Guyomard D. et al. $\text{Sb}_2(\text{PO}_4)_3$, a new mixed-valence antimony phosphate. Preparation and crystal structure // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1991. V.28. P.755-765.
23. Oyetola S., Verbaere A., Guyomard D., Piffard Y. $\text{Bi}^{\text{III}}_{1/2}\text{Sb}^{\text{V}}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$: A new type of $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ framework related to garnet and Nasicon // *J. Solid State Chem.* 1988. V.77. P.102-111. DOI:10.1016/0022-4596(88)90096-5.
24. Vithal M., Srinivasulu B., Rao K.K., Rao Ch.M. Preparation, characterization, ESR and PAS studies of $\text{Cu}_{0.5}\text{NbAlP}_3\text{O}_{12}$ and $\text{HNbAlP}_3\text{O}_{12}$ // *Mater. Lett.* 2000. V.45. P. 58-62. DOI:10.1016/S0167-577X(00)00075-6.
25. Srinivasulu B., Vithal M. Preparation of a new family of NASICON type phosphates $\text{Ca}_{0.5}\text{NbMP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe, Al, Ga and In}$) and characterization of the iron systems by Mossbauer spectroscopy. // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999. V.18. Issue 11. P. 1771-1773. DOI:10.1023/A:1006683312303
26. Thangadurai V., Shukla A.K., Gopalakrishnan J. New lithium-ion conductors based on the NASICON structure // *J. Mater. Chem.* 1999. V.9. Issue 3. P.739-741. DOI:10.1039/a807007e
27. Znaidi L., Launay S., Quarton M. Crystal chemistry and electrical properties of $\text{Na}_{1+x}\text{ScNb}(\text{PO}_4)_3$ phases // *Solid State Ionics*. 1997. V.93. №3-4. P. 273-277. DOI:10.1016/S0167-2738(96)00558-9

28. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C., Goodenough J.B. Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. № 8. P. 2581-2586. DOI:10.1149/1.1837868
29. Tillement O., Couturier J.S., Angenault J., Quarton M. Crystal chemistry and electrical study of $\text{Na}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ // *Solid State Ionics*. 1991. Vol. 48. Issues 3–4. P. 249-255. DOI:10.1016/0167-2738(91)90039-E.
30. Bennouna L., Arsalane S., Brochu R. et al. Spécificités des ions Nb^{IV} et Mo^{IV} dans les monophosphates de type Nasicon // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 114. № 1. P. 224-229. DOI:10.1006/jssc.1995.1032.
31. Subba Rao G.V., Varadaraju U.V., Thomas K.A., Sivasankar B., Metal atom incorporation studies on the phases with NZP structure: $\square\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 70, Issue 1. P. 101-107. DOI:10.1016/0022-4596(87)90183-6.
32. Nemnonov S.N., Shumilov V.V., Cherkashenko V.M., Kurmaev É.Z. Investigation of the electronic structure of the compounds $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y(\text{PO}_4)_3$ // *J. Struct. Chem.* 1991. Vol. 32. Issue 1. P. 135-138. DOI:10.1007/BF00744956.
33. El Jazouli A., Serghini A., Brochu R. et al. Sur de nouveaux phosphates de cuivre de structure Nasicon // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*. 1985. Vol. 300. № 11. P. 493-496.
34. Marco J.F., Gancedo J.R., Berry F.J. The oxidation states of titanium and niobium in compounds of composition $\text{Sn}_x\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.50$): an XPS study // *Polyhedron*. 1997. Vol. 16. № 17. P. 2957-2961. DOI:10.1016/S0277-5387(97)00055-7
35. Bennouna L., Lee M.-R., Brochu R., Quarton M. Nouveaux orthophosphates $\text{NaM}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ de structure Nasicon // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*. 1990. T. 310. Serie II. № 6. P. 727-731.
36. Aoustin S., Tillement O., Quarton M. Study of the mixed valence NASICON: $\text{Na}_x(\text{Nb}^{\text{IV}}\text{Nb}^{\text{V}})_{1-x/3}\text{Cr}_{2x/3}(\text{PO}_4)_3$ // *Mat. Res. Bull.* 1992. Vol. 27. Issue 9. P. 1015-1022. DOI:10.1016/0025-5408(92)90239-V.
37. Jazouli A.El., Bouari A. El., Fakrane H. et al. Crystallochemistry and structural study of some nasicon-like phosphates // *J. Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 262-263. P. 49-53. DOI:10.1016/S0925-8388(97)00466-0.
38. Housni A., Mansouri I., Jazouli A.El. et al. Crystal structure, magnetic and Mössbauer investigation of a new Nasicon-type phosphate $\text{Ba}_{0.5}\text{FeNb}(\text{PO}_4)_3$ // *Ann. Chim. Sci. Mat.* 1998. Vol. 23. Issue 1-2. P. 73-76. DOI:10.1016/S0151-9107(98)80026-3.
39. Cieren X., Jaulmes S., Angenault J. et al. La Phase Monoclinique $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 1996. Vol. 52. Issue 12. P. 2967-2969. DOI:10.1107/S0108270196008153.
40. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. A32. Issue 5. P. 751-767. DOI:10.1107/S0567739476001551.
41. Alamo J. Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton. // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 63-65. P. 547-561. DOI:10.1016/0167-2738(93)90158-Y.

42. Sedrau F., Petit D., Boilot J.P. Dimorphism, phase transitions, and transport properties in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Solid State Chem. 1989. Vol.-83. Issue 1. P.-78-90.
DOI:10.1016/0022-4596(89)90056-X.
43. Piffard Y., Verbaere A., Kinoshita M., $\beta\text{-Zr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$: A zirconium phosphato-sulfate with a $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ structure. A comparison between garnet, nasicon, and $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ structure types // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 71. Issue 1. P. 121-130. DOI:10.1016/0022-4596(87)90150-2.
44. Jouanneaux A., Verbaere A., Piffard Y. et al. How to distinguish between monoclinic distortions of Nasicon and $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ structure types from X-ray powder patterns? Crystal structure of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. Vol.28. Issue 3-4. P. 683-699.
45. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Вып. 65. № 4. С. 307-325.
46. Orlova A.I., Kemenov D.V., Samoilov S.G. et al. Thermal expansion of NZP-family alkali-metal (Na, K) zirconium phosphates. // Inorg. Mater. 2000. Vol. 36. Issue 8. P. 830-834. DOI:10.1007/BF02758606
47. Yamai I., Ota T., Jin P. Low-Thermal-Expansion Ceramics of $\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ System // J. Ceram. Soc. Jap. 1988. Vol. 96. №. 1118. P. 1019-1024.
48. Breval E., McKinsty H.A., Agrawal D.K. New [NZP] materials for protection coatings. Tailoring of thermal expansion. // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 3359-3364. DOI:10.1023/A:1004828917908.
49. Zhao D., Zhang H., Huang S.-P. et al. Crystal and band structure of $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite-type structure // J. Alloys Comp. 2009. Vol. 477. Issues 1-2. P. 795-799. DOI:10.1016/j.jallcom.2008.10.124.
50. Isasi J., Daidouh A., Synthesis, structure and conductivity study of new monovalent phosphates with the langbeinite structure // Solid State Ionics. 2000. Vol. 133. Issues 3-4. P. 303-313. DOI:10.1016/S0167-2738(00)00677-9.
51. Asabina E.A. Pet'kov V.I. Gobechiya E.R. et al. Synthesis and crystal structure of phosphates $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Rb}$). // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 53. Issue 1. P. 40- 47. DOI:10.1134/S0036023608010075
52. Ogorodnyk I.V., Zatonvsky I.V., Baumer V.N. et al. $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.5}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.0}(\text{PO}_4)_3$: Preparation and Characterization of a Langbeinite-related Phosphate Containing Iron(III) and Mixed-valent Titanium // Z. Naturforsch. 2008. Vol. 63b. P. 261-266.
53. Perret R. Etudes cristallographiques des monophosphates triples $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} \equiv \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}^{\text{III}} \equiv \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Rh}$; $\text{M}^{\text{IV}} \equiv \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$) // J. Less Common Metals. 1988. Vol. 144. Issue 2. P. 195-200. DOI:10.1016/0022-5088(88)90131-2.
54. Norberg S.T. New phosphate langbeinites, $\text{K}_2\text{MTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$), and an alternative description of the langbeinite framework. // Acta Crystallogr. Sec. B. 2002. Vol. 58. № 5. P. 743-749. DOI:10.1107/S0108768102013782.
55. Boudjada A., Perret R. Crystal data for the two triple monophosphates $\text{K}_2\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ba}_2\text{MgCr}(\text{PO}_4)_3$. // J. Appl. Crystallography. 1977. Vol. 10. P. 129. DOI:10.1107/S0021889877013053.

56. Leclaire A., Benmoussa A., Borel M.M. et al. $K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$ with $0 \leq x \leq 0.5$: A mixed-valence nonstoichiometric titanophosphate with the langbeinite structure // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 78. Issue 2. P. 227-231. DOI:10.1016/0022-4596(89)90101-1.
57. Лунежева Е. С., Максимов Б. А., Мельников О. К., Мурадян Л.А. Кристаллическая структура и гидротермальный синтез фосфатов титана // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. № 3. С. 611– 614.
58. Kasthuri Rangan K, Gopalakrishnan J. New Titanium-Vanadium Phosphates of Nasicon and Langbeinite Structures, and Differences between the Two Structures toward Deintercalation of Alkali Metal // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 109. Issue 1. P. 116-121. DOI:10.1006/jssc.1994.1080.
59. Fu Y.-L., Xu Z.-W., Ren J.-L., Ng S.W. Langbeinite-type mixed-valence $(NH_4)(H_3O)Ti^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$ // *Acta Crystallogr. Sec. E.* 2005. Vol. 61. Issue 8. P.i158-i159. DOI:10.1107/S1600536805021392.
60. Norberg S., Svensson G., Albertsson J. New langbeinite phosphates, $K_2MTi(PO_4)_3$ (M = Er, Yb or Y). // *Acta Crystallogr. Sec. A: Foundations and Advances.* 2002. Vol. A58(suppl). P. 342-342. DOI: 10.1107/S0108767302098641.
61. Gustafsson J.C.M., Norberg S.T., Svensson G. The langbeinite type $Rb_2TiY(PO_4)_3$ // *Acta Crystallogr. Sec. E.* 2006. Vol. 62. Issue 7. P. i160-i162. DOI:10.1107/S1600536806021635.
62. Carvajal J.J., Aznar A., Solé R. et al. Growth and Structural Characterization of $Rb_2Ti_{1.01}Er_{0.99}(PO_4)_3$ // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. № 1. P. 204-211. DOI:10.1021/cm020806t.
63. Gustafsson J.C.M., Norberg S.T., Svensson G., Albertsson J. Two new phosphate langbeinites, $Rb_2YbTi(PO_4)_3$ and $Rb_2Yb_{0.32}Ti_{1.68}(PO_4)_3$, investigated at 293 and 150 K // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2005. Vol. 61. P. i9–i13. DOI:10.1107/S0108270104030525.
64. Orlova A.I., Trubach I.G., Kurazhkovskaya V.S. et al. Synthesis, characterization, and structural study of $K_2FeZrP_3O_{12}$ with the langbeinite structure. // *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 173. Issue 2. P. 314-318. DOI:10.1016/S0022-4596(03)00101-4.
65. Trubach I. G. Beskrovnyi A. I., Orlova A. I., et al. Synthesis and structural study of $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ phosphate with langbeinite structure // *Crystallography Rep.* 2004. Vol. 49. Issue 6. P. 895- 898. DOI:10.1134/1.1828132.
66. Orlova A. I., Orlova, V. A. Buchirin, A. V. et al. Cesium and Its Analogs, Rubidium and Potassium, in Rhombohedral $[NaZr_2(PO_4)_3]$ -Type and Cubic (Langbeinite Type) Phosphates: 1. Crystal-Chemical Studies // *Radiochemistry.* 2005. Vol. 47. Issue. 3. P. 225-234. DOI:10.1007/s11137-005-0078-6.
67. Трубач И. Г. Фазообразование и новые соединения в системе сложных ортофосфатов калия, циркония и элементов в степени окисления +1, +2 и +3: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 — Неорганическая химия. Н. Новгород: ННГУ, 2003. 24 с.
68. Орлова А.И., Трубач И.Г., Петьков В.И., Куражковская В.С. Синтез и фазообразование сложных фосфатов циркония с калием и щелочноземельными элементами // *Ж. неорг. химии.* 2003. Т. 48. № 4. С. 568-575.

- 69.Trubach I.G., Beskrovnyi A.I., Orlova A.I. et al. Synthesis and investigation of the new phosphates $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Ce-Yb, Y$) with langbeinite structure // *Crystallography Rep.* 2004. Vol. 49. Issue 4. P. 614-618. DOI:10.1134/1.1780625.
- 70.Орлова В. А. Закономерности образования, строение и свойства каркасных фосфатов октаэдро-тетраэдрического типа кубического строения (тип лангбейнита): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 - Неорганическая химия. Н. Новгород: ННГУ, 2005. 26 с.
- 71.Wulff H., Guth U., Loescher B. The Crystal Structure of $K_2REZr(PO_4)_3$ ($RE = Y, Gd$) Isotypic with Langbeinite. // *Powder Diffraction.* 1992. Vol. 7. Issue 2. P.103-106. DOI:10.1017/S0885715600018339.
- 72.Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer, V.N. et al. Synthesis and crystal structure of langbeinite related mixed-metal phosphates $K_{1.822}Nd_{0.822}Zr_{1.178}(PO_4)_3$ and $K_2LuZr(PO_4)_3$. // *Cryst. Res. Technol.* 2007. Vol. 42. Issue 11. P. 1076-1081. DOI:10.1002/crat.200710961.
- 73.Liang W., Wang Yu. Visible quantum cutting through downconversion in Eu^{3+} -doped $K_2GdZr(PO_4)_3$ phosphor // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 119. Issues 1-2. P. 214-217. DOI:10.1016/j.matchemphys.2009.08.058.
- 74.Асабина Е. А. Синтез, строение и свойства каркасных фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа: автореферат дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 - Неорганическая химия. Н. Новгород: ННГУ, 2006. 23 с.
- 75.Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N. S. Rietveld refinement of langbeinite-type $K_2YHf(PO_4)_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2009. Vol. 65. № 8. P. i63–i64. DOI:10.1107/S1600536809027573.
- 76.Zatovsky I.V., Yatskin M.M., Baumer V.N. et al. Langbeinite-related $K_2FeSn(PO_4)_3$ from single-crystal data // *Acta Crystallogr. Sec. E.* 2007. Vol. 63. Issue 12. P. i199. DOI:10.1107/S1600536807058588.
- 77.Aatiq A., Haggouch B., Bakri R. et al. Structural characterization of two $K_2SnX(PO_4)_3$ ($X = Fe, Yb$) with langbeinite structure. // *Powder Diffraction.* 2006. Vol. 21. Issue 3. P. 214-219. DOI:10.1154/1.2246229.
- 78.Zatovskii I.V., Slobodyanik N.S. Ushchapivskaya T.I. et al. Synthesis of complex phosphates with a langbeinite structure from melts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. Vol. 79. Issue 1. P. 10-15. DOI:10.1134/S1070427206010034.
- 79.Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $K_2Mn_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ and $K_2Co_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ with the langbeinite structure // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. Issue 11. P. 3461-3466. DOI:10.1016/j.jssc.2006.07.015.
- 80.Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N. S. Phase formation of complex phosphate $K_4Ti_3Ni(PO_4)_6$ in $K_2O-P_2O_5-TiO_2-NiO$ melt solutions. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. Issue 1. P. 121-125. DOI:10.1134/S0036023607010214.
- 81.Orlova A.I., Orlova V.A., Beskrovnyi A.I. et al. Synthesis and structural study of phosphates $K_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Rb_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, and $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ with langbeinite structure // *Crystallography Rep.* 2005. Vol. 50. Issue 5. P. 759-765. DOI:10.1134/1.2049392.

82. Zaripov A.R., Orlova V.A., Pet'kov V.I. et al. Synthesis and study of the phosphate $\text{Cs}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. Issue 1. P. 45-51. DOI:10.1134/S0036023609010112.
83. Boudjada A., Perret R. Contribution to the study of langbeinite-type monophosphates // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1977. Vol. 284. Issue 1. P. 41-44.
84. Masse R., Durif A., Guitel J. C., Tordjman I. Structure cristalline du monophosphate lacunaire $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Monophosphates lacunaires $\text{NbGe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{M}^{+5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ pour $\text{M}^{+5} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$. // Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr. 1972. Vol. 95. №1. P. 47-55.
85. Battle P.D., Cheetham A.K., Harrison W.T.A., Long G.J. The crystal structure and magnetic properties of the synthetic langbeinite $\text{KBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 62. Issue 1. P. 16-25. DOI:10.1016/0022-4596(86)90211-2.
86. Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S., Harrison W.T.A. The magnetic properties of the synthetic langbeinite $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 75. Issue 1. P. 21-29. DOI:10.1016/0022-4596(88)90299-X.
87. Hidouri M., Ben Amara H.J.M. The iron phosphate $\text{NaBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ // Acta Crystallogr. Sect. E. 2008. Vol. 64. Issue 8. P. i51. DOI:10.1107/S1600536808023040.
88. Louër D., Moise V., Liégeois-Duyckaerts M., Rulmout A. A powder diffraction study of $\text{M}^{\text{I}}\text{BaIn}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) with a langbeinite-type structure // Powder Diffraction. 2002. Vol. 17. Issue 1. P. 1-6. DOI:10.1154/1.1407250.
89. Orlova A.I. Chemistry and structural chemistry of anhydrous tri- and tetravalent actinide orthophosphates // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 315-339. DOI:10.1016/B978-044452111-8/50009-0.
90. Орлова М. П. Минералоподобные фосфаты, содержащие актиниды и лантаниды, как материалы для иммобилизации ВАО: синтез, структура, устойчивость в экстремальных условиях: автореф. дис. ... канд. хим. наук. 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, Н. Новгород: ННГУ, 2006. 18 с.
91. Slobodyanik N.S., Stus' N.V., Nagornyi P.G., Kapshuk A.A. A potassium titanium double phosphate with the langbeinite structure. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. Vol. 36. № 11. P. 1554-1556.
92. Ono A. Phase Relations in the System $\text{NH}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ – $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. Vol. 58. № 1. P. 381–382. DOI:10.1246/bcsj.58.381.
93. Ono A., Yajima Y. Preparation of Cubic $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and Related Compounds // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. Vol. 59. № 9. P. 2761-2765. DOI:10.1246/bcsj.59.2761.
94. Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al. Mn^{3+} stabilization in complex phosphate–fluoride fluxes and its incorporation into langbeinite framework. // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. Issue 10. P. 2838–2844. DOI:10.1016/j.jssc.2007.07.022.

95. Ogorodnyk I.V., Baumer V., Zatonovsky I.V. et al. Equilibrium langbeinite-related phosphates $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Ln = Sm-Lu) in the melted systems $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3-\text{ZrF}_4$ // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2007. Vol. 63. Issue 6. P. 819-827. DOI:10.1107/S0108768107049385.
96. Pet'kov V.I., Shchelokov I.A., Asabina E.A. et al. Synthesis and phase formation in $\text{M}_{0.5(1+x)}^{2+}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phosphate series // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 51. Issue 12. P. 1855-1863. DOI:10.1134/S0036023606120035.
97. Droß T., Claum R. The langbeinite-type barium vanadium(III) orthophosphate, $\text{Ba}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ // *Acta Crystallogr. Sec. E*. 2004. Vol. 60. Issue 4. P. i58-i60. DOI:10.1107/S1600536804005689.
98. Shpanchenko R.V., Lapshina O.A., Antipov E.V. et al. New lead vanadium phosphate with langbeinite-type structure: $\text{Pb}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Mat. Res. Bull.* 2005. Vol. 40. Issue 9. P. 1569-1576. DOI:10.1016/j.materresbull.2005.04.037.
99. Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В. и др. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических [тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$] и кубических [тип лангбейнита] фосфатах. Свойства: поведение при нагревании, в водных растворах и расплавах солей. // *Радиохимия*. 2005. Том. 47. № 3. С. 213-218.
100. Орлова А.И., Орлова В.А., Орлова М.П. и др. Кристаллохимический принцип при проектировании минералоподобных фосфатных керамик для иммобилизации радиоактивных отходов // *Радиохимия*. 2006. Т. 48. № 4. С. 297-304.
101. Орлова А. И., Логинова Е. Е., Логачева А. А. и др. Кристаллохимический подход при разработке фосфатных материалов для формирования экологически безопасных химических форм утилизации Cs-содержащих отработанных ферроцианидных сорбентов // *Радиохимия*. 2010. Т. 52. № 5. С. 391-396.
102. Лизин А.А., Томилин С.В., Гневашов О.Е. и др. Ортофосфаты со структурой лангбейнита для иммобилизации щелочных катионов солевых отходов пирохимических процессов // *Радиохимия*. 2012. Т.54. № 6. С. 527-533.
103. Патент РФ №2284067. Цезий содержащее радиоактивное вещество / Орлова А. И., Орлова В. А., Алдошин А. И., и др.; заявитель и патентообладатель ПО «Маяк». № 2004129379/06: заявл. 05.10.2004, опубл. 20.09.2006.
104. Zhang S.-J., Yuan J.-L., Chen H.-H. et al. Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of rare earth (RE) (RE = Eu, Tb, Dy, Sm, Tm)-doped $\text{K}_2\text{GdZr}(\text{PO}_4)_3$ phosphate // *Solid State Sci.* 2009. Vol. 11. № 2. P. 549-555. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.008.
105. Torandi C.C., Miao C.R., Li J. Efficient UV-emitting X-ray phosphors: octahedral $\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ luminescence centers in potassium hafnium-zirconium phosphates $\text{K}_2\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2$ and $\text{KHf}_{2(1-x)}\text{Zr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ // *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 170. Issue 2. P. 289-293. DOI:10.1016/S0022-4596(02)00087-7.
106. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V., Smirnova N.N. Synthesis, characterization and thermodynamic data of compounds with NZP structure. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 91. P.155-161. DOI:10.1007/s10973-007-8370-7.
107. Pet'kov V.I., Kir'yanov K.V., Orlova A.I., Kitaev D.B. Thermodynamic properties of the $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Na, K, Rb or Cs) compounds // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. Vol. 65. Issue 8. P.381-389. DOI:10.1023/A:1017960531525.

108. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A. V. et al. Thermodynamic data of the NZP compounds family // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. Vol. 80. Issue 3. P. 695–700.
DOI: 10.1007/s10973-005-0716-4.
109. Asabina E.A., Pet'kov V.I., Smirnova N.N., Markin A.V. Synthesis and thermodynamic properties of $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. T. 50. № 10. C. 1496-1500.
110. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Kir'yanov K.V. et al. Thermodynamic properties of trizirconium tetraphosphate // *J. Chem. Thermodynamics.* 2005. Vol. 37. Issue 5. P. 467-476.
DOI: 10.1016/j.jct.2004.11.002
111. Warhus U., Maier J., Rabenau A. Thermodynamics of NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 72. Issue 1. P. 113-125. DOI:10.1016/0022-4596(88)90014-X.
112. Abramchuk M., Voskanyan A.A., Arinicheva Yu. et al. Energetic Stability and Its Role in the Mechanism of Ionic Transport in NASICON-Type Solid-State Electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. Vol. 12. Issue 18. P. 4400-4406. DOI:10.1021/acs.jpcclett.1c00925.
113. Glukhova I.O., Asabina E.A., Pet'kov V.I. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of the NZP-structured phosphates $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – Ni, Zn) // *Thermochim. Acta.* 2020. Vol. 686. P. 178575. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178575.
114. Pet'kov V.I., Markin A.V., Shchelokov I.A. et al. The heat capacity and standard thermodynamic functions of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphate over the temperature range from $T \rightarrow 0$ to 664 K // *Russ. J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 81. P. 1728-1733. DOI:10.1134/S0036024407110027
115. Pet'kov V.I., Markin A.V., Shchelokov I.A. et al. The Heat Capacity and Thermodynamic Functions of $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ Crystalline Phosphate from $T \rightarrow 0$ to 650 K // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 84. № 4. P. 541-547. DOI: 10.1134/S0036024410040047
116. Pet'kov V.I., Markin A.V., Bykova T.A. et al. The thermodynamic properties of crystalline $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphate from $T \rightarrow 0$ to 665 K // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 81. № 8. P. 1185-1191. DOI:10.1134/S0036024407080018.
117. Pet'kov V.I., Shchelokov I.A., Markin A.V. et al. Thermodynamic properties of crystalline phosphate $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ over the temperature range from $T \rightarrow 0$ to 610 K // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. Vol. 102. P. 1147-1154. DOI:10.1007/s10973-010-0909-3.
118. Krishnaiah M.V., Joseph J., Seenivasan G., Govindan Kutty K.V. Calorimetric study of selected NZP-type of ceramic materials // *J. Alloys. Compd.* 2003. Vol. 351. P. 212-216. DOI:10.1016/S0925-8388(02)01032-0.
119. Abello L., Chhor K., Barj M. et al. Heat capacity and Na^+ ion disorder in Nasicon-type solid electrolytes $\text{Na}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}_2 = \text{Fe}_2, \text{Cr}_2, \text{ZrMg}$) in the temperature range 10 to 300 K. // *J. Mater. Sci.* 1989. Vol. 24. P. 3380-3386. DOI:10.1007/BF01139069.
120. Maiorov P.A., Asabina E.A., Pet'kov V.I. et al. $\text{Pb}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5$) Phosphates: Structure and Thermodynamic Properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. № 5. P. 711-719. DOI:10.1134/S0036023620050137.
121. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V. et al. Thermodynamic investigation of the langbeinite structure phosphate $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. Vol. 124. № 3. P. 1535-1544. DOI: 10.1007/s10973-016-5319-8.

122. Pet'kov V.I., Markin A.V., Alekseev A.A. Smirnova N.N. Heat capacity measurements on $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and its thermodynamic functions. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. Vol. 132. № 1. P.353-364. DOI:10.1007/s10973-017-6925-9.
123. Pet'kov V.I., Lavrenov D.A., Kulikova E.V. et al. Structural Characteristics, Heat Capacity, and Thermal Expansion of $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Chem. Eng. Data. 2021. Vol. 66. № 8. P. 3020-3027. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00074.
124. Scarlett N.V.Y., Pownceby M.I., Madsen I.C., Christensen A.N. Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum in iron ore sinter // Metallurg. Mater. Trans. B. 2004. Vol.35. Issue 5. P.929-936. DOI:10.1007/s11663-004-0087-4.
125. Hsieh L.-H., Whiteman J.A. Effect of Oxygen Potential on Mineral Formation in Lime-fluxed Iron Ore Sinter // ISIJ International. 1989. Vol. 29. Issue 8. P. 625-634. DOI:10.2355/isijinternational.29.625.
126. Hsieh L.-H., Whiteman J.A. Sintering Conditions for Simulating the Formation of Mineral Phases in Industrial Iron Ore Sinter // ISIJ International. 1989. Vol. 29. Issue 1. P. 24-32. DOI:10.2355/isijinternational.29.24.
127. Patrick T.R.C., Lovel R.R. Leaching Dicalcium Silicates from Iron Ore Sinter to Remove Phosphorus and Other Contaminants // ISIJ International. 2001. Vol. 41. Issue 2. P. 128-135. DOI:10.2355/isijinternational.41.128.
128. Mukherjee T., Whiteman J.A. Mineralogy and microtexture of Australian iron ore sinters // Ironmaking Steelmaking. 1985. Vol. 12. P. 151-155.
129. Ostwald J. Some observations on the mineralogy and genesis of silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA) phases // BHP Tech. Bull. 1981. Vol. 25. P.13-20.
130. Bristow N. J., Waters A. G. Role of SFCA in promoting high-temperature reduction properties of iron ore sinters. // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C. 1991. Vol. 100. P. C1-C10.
131. Shigaki I., Sawada M., Gennai N. Increase in Low-temperature Reduction of Iron Ore Sinter due to Hematite-alumina Solid Solution and Columnar Calcium Ferrite // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1986. Vol. 26. Issue 6. P. 503-511. DOI:10.2355/isijinternational1966.26.503.
132. Loo C.E., Wan K.T., Howes V.R. Mechanical properties of natural and synthetic mineral phases in sinters having varying reduction degradation indices // Ironmaking Steelmaking. 1988. Vol. 15. P. 279-285.
133. Webster N. A. S., Pownceby M. I., Madsen I. C., Kimpton J. A. Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) Iron Ore Sinter Bonding Phases: New Insights into their Formation during Heating and Cooling // Metall. Mater. Trans. B. 2012. Vol. 43. P. 1344-1357. DOI: 10.1007/s11663-012-9740-5.
134. Mumme W.G., Clout J.M.F., Gable R.W. The Crystal Structure of SFCA-I, $\text{Ca}_{3.18}\text{Fe}^{3+}_{14.66}\text{Al}_{1.34}\text{Fe}^{2+}_{0.82}\text{O}_{28}$, a Homologue of the Aenigmatite Structure Type, and New Crystal Structure Refinements of β -CFF, $\text{Ca}_{2.99}\text{Fe}^{3+}_{14.30}\text{Fe}^{2+}_{0.55}\text{O}_{25}$ and Mg-Free SFCA, $\text{Ca}_{2.45}\text{Fe}^{3+}_{9.04}\text{Al}_{1.74}\text{Fe}^{2+}_{0.16}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{20}$ // Neues Jahrb. Miner. Abh. 1998. Vol. 173. P. 93-117. DOI: 10.1127/njma/173/1998/93.

- 135.Hancart J., Leroy V., Bragard A. A study of the phases present in blast furnace sinter. Some considerations on the mechanism of their formation. // CNRM Metall. Rep. 1967. Vol. 11. P. 3-7.
- 136.Ahsan S.N., Mukherjee T., Whiteman J.A. Structure of fluxed sinter // Ironmaking Steelmaking. 1983. Vol. 10. Issue 2. P. 54-64.
- 137.Yang L.X., Loo C.E. Structure of Sinters Formed from Complex Chinese Iron Ores // ISIJ International. 1997. Vol. 37. Issue 5. P. 449-457. DOI:10.2355/isijinternational.37.449.
- 138.Dawson P.R., Ostwald J., Hayes K.M. Influence of alumina on development of complex calcium ferrites in iron ore sinters // Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Processing Extr. Metall.) 1985. Vol. 94. P.C71-C78.
- 139.Nicol S., Chen J., Pownceby M., Webster N.A.S. A Review of the Chemistry, Structure and Formation Conditions of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum ('SFCA') Phases // ISIJ International. 2018. Vol. 58. № 12. P. 2157-2172. DOI:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-203.
- 140.Inoue K., Ikeda T. The solid solution state and the crystal structure of calcium ferrite formed in lime-fluxed iron ores. // Tetsu-to-Hagané. 1982. Vol.68. Issue15. P.2190-2199. (in Japanese)
- 141.Hamilton J.D.G., Hoskins B.F., Mumme W.G., et al. The crystal structure and crystal chemistry of $\text{Ca}_{2.3}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.1}\text{Fe}_{8.3}\text{O}_{20}$ (SFCA): solid solution limits and selected phase relationships of SFCA in the $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO (-Al}_2\text{O}_3)$ system. // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen. 1989. Vol. 161. P.1-26.
- 142.Patrick T.R.C., Pownceby M. I. Stability of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) in Air-Solid Solution Limits between 1240 °C and 1390 °C and Phase Relationships within the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (FCAS) System // Metall. Mater. Trans. B. 2002. Vol. 33. P.79-89. DOI:10.1007/s11663-002-0088-0.
- 143.Grew E.S., Hålenius U., Pasero M., Barbier J. Recommended nomenclature for the sapphirine and surinamite groups (sapphirine supergroup) // Mineral. Mag. 2008. Vol. 72. Issue 4. P. 839-876. DOI:10.1180/minmag.2008.072.4.839.
- 144.Mills S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals // Eur. J. Mineral. 2009. Vol. 21. Issue 5. P.1073-1080. DOI:10.1127/0935-1221/2009/0021-1994.
- 145.Liles D.C., de Villiers J.P.R., Kahlenberg V. Refinement of iron ore sinter phases: a silico-ferrite of calcium and aluminium (SFCA) and an Al-free SFC, and the effect on phase quantification by X-ray diffraction. // Miner. Petrol. 2016. Vol. 110. P. 141-147. DOI:10.1007/s00710-015-0411-5.
- 146.Ding X., Guo X.M. The Formation Process of Silico-Ferrite of Calcium (SFC) from Binary Calcium Ferrite. // Metall. Mater. Trans. B. 2014. Vol. 45. P. 1221-1231. DOI:10.1007/s11663-014-0041-z.
- 147.Chesnokov B., Vilisov V., Bazhenova L., et al. New minerals from burned spoil-heaps of the Chelyabinsk coal basin (communication No. 5). // Ural Mineralogical Collection. 1993. Vol. 2. P. 3-8.
- 148.Galuskina I.O., Galuskin E.V., Pakhomova A.S. et al. Khesinite, $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_4[(\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Si}_2)\text{O}_{36}]$, a new rhonite-group (sapphirine supergroup) mineral from the

Negev Desert, Israel, natural analogue of the SFCA phase // *Eur. J. Miner.* 2017. Vol.29. №1. P. 101-116. DOI:10.1127/ejm/2017/0029-2589.

149.Sugiyama K., Monkawa A., Sugiyama T. Crystal Structure of the SFCAM Phase $\text{Ca}_2(\text{Ca},\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Fe},\text{Al},\text{Si})_6\text{O}_{20}$ // *ISIJ International*. 2005. Vol. 45. Issue 4. P. 560-568. DOI:10.2355/isijinternational.45.560.

150.Kim H.S., Park J.H., Cho Y.C. Crystal structure of calcium and aluminium silicoferrite in iron ore sinter. // *Ironmaking Steelmaking*. 2002. Vol. 29. Issue 4. P. 266-270. DOI:10.1179/030192302225004511.

151.Arakcheeva A.V., Karpinskii O.G., Lyadova V.Y. Crystal structure of a $\text{CaFe}_3\text{AlO}_7$ aluminium-calcium ferrite of variable composition // *Soviet Physics. Crystallography*. 1991. Vol. 36. P. 332.

152.Zöll K., Manninger T., Kahlenberg V. et al. Investigations on the Crystal Structure and the Stability Field of FCAM-I ($\text{Ca}_3\text{MgAl}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{28}$), an Iso-structure to SFCA-I // *Metall. Mater. Trans. B*. 2017. Vol. 48. P. 2207-2221. DOI:10.1007/s11663-017-0988-7.

153.Mumme W.G. The crystal structure of SFCA-II, $\text{Ca}_{5.1}\text{Al}_{9.3}\text{Fe}^{3+}_{18.7}\text{Fe}^{2+}_{0.9}\text{O}_{48}$ a new homologue of the aenigmatite structure-type, and structure refinement of SFCA-type, $\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Fe}_7\text{O}_{20}$. Implications for the nature of the "ternary-phase solid-solution" previously reported in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -iron oxide system // *Neues Jarbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 2003. Vol. 178. № 3. P. 307-335. DOI:10.1127/0077-7757/2003/0178-0307.

154.Lister D.H., Glasser F.P. Phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -iron oxide // *Brit. Ceram. Soc. Trans.* 1967. Vol. 66. Issue 7. P. 293-305.

155.Webster N.A.S., Pownceby M. I., Madsen I. C., Kimpton J. A. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Formation Mechanisms of Complex Ca-rich Ferrites // *ISIJ Int.* 2013. Vol. 53. Issue 5. P. 774-781. DOI:10.2355/isijinternational.53.774.

156.Webster N.A.S., Pownceby M.I. Madsen, I.C. et al. Fundamentals of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) and SFCA-I Iron Ore Sinter Bonding Phase Formation: Effects of CaO:SiO_2 Ratio // *Metall. Mater. Trans B*. 2014. Vol. 45. P. 2097-2105. DOI:10.1007/s11663-014-0137-5.

157.Zöll K., Benisek A., Dachs E., et al. Stability and calorimetric studies of silico-ferrites of calcium aluminum and magnesium. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 4193-4202. DOI:10.1111/jace.15567.

158. Patent USA 2556616. Method of Making Electrically Conducting Glass and Articles Made Therefrom / Ellis R. Assignee Corning Glass Works, Corning, N.Y., № 16954. application 25.03.1948. publication 12.06.1951.

159.Pantano C.G., Singh A.K., Zhang H.X. Silicon Oxycarbide Glasses // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1999. Vol. 14. P. 7-25. DOI:10.1023/A:1008765829012.

160.Renlund G.M., Prochazka S., Doremus R.H. Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties // *J. Mat. Res.* 1991. Vol.6. Issue 12. P. 2723-2734. DOI:10.1557/JMR.1991.2723.

161.Patent USA 5128494 Hydridosiloxanes as precursors to ceramic products / Blum Y.D., Assignee SRI International, Menlo Park, № 341722. application 21.04.1989. publication 07.07.1992.

162. Bois L., Maquet J., Babonneau F. et al. Structural Characterization of Sol–Gel Derived Oxycarbide Glasses. 1. Study of Pyrolysis Process // *Chem. Mater.* 1994. Vol.6. Issue 6. P.796-802. DOI:10.1021/cm00042a016.
163. Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P.H., Vioux A. Preparation and structure of silicon oxycarbide glasses derived from polysiloxane precursors. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. Vol. 8. P. 327-330. DOI:10.1007/BF02436860.
164. Sorarù G.D., D'Andrea G., Campostrini R., Babonneau F. Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78. P. 379-387. DOI:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08811.x.
165. Saha A., Raj R., Williamson D.L. A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiCO // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89. P. 2188-2195. DOI:10.1111/j.1551-2916.2006.00920.x.
166. Bois L., Maquet J., Babonneau F. et al. Structural Characterization of Sol–Gel Derived Oxycarbide Glasses. 1. Study of the Thermal Stability of the Silicon Oxycarbide Phase // *Chem. Mater.* 1995. Vol.7. Issue 5. P. 975-981. DOI:10.1021/cm00053a025.
167. Saha A., Raj R. Crystallization Maps for SiCO Amorphous Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 578-583. DOI:10.1111/j.1551-2916.2006.01423.x.
168. Ainslie N.G., Morelock C.R., Turnbull D. Devitrification Kinetics of Fused Silica // *Symp. Nucleation Cryst. Glasses Melts.* 1962. Vol. 18. P. 97-107.
169. Turnbull D., Fisher J.C. Rate of Nucleation in Condensed Systems // *J. Chem. Phys.*, 1949. Vol. 17. P. 71–73. DOI:10.1063/1.1747055.
170. Scarmi A., Soraru G.D., Raj R. The Role of Carbon in Unexpected Visco(an)elastic Behavior of Amorphous Silicon Oxycarbide above 1273 K. // *J. Non Cryst. Solids.* 2005. Vol. 351. Issue 27-29. P. 2238-2243. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.008.
171. Han L.M., Pan J.-S., Chen S.-M. et al. Characterization of Carbon-Doped SiO₂ Low k Thin Films: Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. Issue 7. P. F148-F153. DOI:10.1149/1.1375797.
172. Gallis S., Nikas V., Eisenbraun E., et al. On the Effects of Thermal Treatment on the Composition, Structure, Morphology, and Optical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Oxycarbide // *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. Issue 8. P. 2561-2573. DOI:10.1557/jmr.2009.0308.
173. Moysan C., Riedel R., Harshe R. et al Mechanical Characterization of a Polysiloxane-Derived SiOC Glass // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 27. Issue 1. P. 397-403. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.01.016.
174. Nastasi M., Su Q., Price L. et al. Superior Radiation Tolerant Materials: Amorphous Silicon Oxycarbide // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 461. P.200-205. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.02.039.
175. Zhuo R., Colombo P., Pantano C., Vogler E.A. Silicon Oxycarbide Glasses for Blood-Contact Applications // *Acta Biomater.* 2005. Vol. 1. Issue 5. P. 583-589. DOI:10.1016/j.actbio.2005.05.005.

- 176.Varga T., Navrotsky A., Moats J.L. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ Polymer-Like Amorphous Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90. Issue 10. P. 3213-3219. DOI:10.1111/j.1551-2916.2007.01874.x
- 177.Tavakoli A.H., Armentrout M.M., Narisawa M., et al. White Si–O–C Ceramic: Structure and Thermodynamic Stability // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. 98. Issue 1. P. 242-246. DOI:10.1111/jace.13233.
- 178.Tavakoli A. H., Armentrout M. M., Sen S., Navrotsky A. Hydrogenated Si–O–C Nanoparticles: Synthesis, Structure, and Thermodynamic Stability // J. Mater. Res. 2015. Vol. 30. Issue 2. P. 295-303. DOI:10.1557/jmr.2014.376.
- 179.Tangeman J.A., Phillips B.L., Navrotsky A. et al. Vitreous Forsterite (Mg_2SiO_4): Synthesis, Structure, and Thermochemistry // Geophys. Res. Lett. 2001. Vol. 28. P. 2517-2520. DOI:10.1029/2000GL012222.
- 180.Navrotsky A., Hon R., Weill D.F., Henry D.J. Thermochemistry of Glasses and Liquids in the Systems $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, SiO_2 – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, and SiO_2 – Al_2O_3 – CaO – Na_2O // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. Issue 10. P.1409-1423. DOI:10.1016/0016-7037(80)90107-6.
- 181.Peker A., Johnson W.K. A Highly Processable Metallic Glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 63. P. 2342-2344. DOI:10.1063/1.110520.
- 182.Narisawa M., Terauds K., Raj R. et al. Oxidation Process of White Si–O–C(–H) Ceramics with Various Hydrogen Contents // Scripta Mater. 2013. Vol. 69. Issue 8. P. 602-6055. DOI:10.1016/j.scriptamat.2013.07.009.
- 183.Grill A., Gates S.M., Ryan T.E. et al. Progress in the Development and Understanding of Advanced Low k and Ultralow k Dielectrics for Very Large-Scale Integrated Interconnects—State of the Art // Appl. Phys. Rev. 2014. Vol. 1. Issue 1. Article 011306. 17p. DOI:10.1063/1.4861876.
- 184.Gallis S., Nikas V., Huang M. et al. Comparative Study of the Effects of Thermal Treatment on the Optical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Oxycarbide // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. Issue 2. Article 024302. 9p. DOI:10.1063/1.2753572.
- 185.Grill A., Patel V. Ultralow-k Dielectrics Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. Issue 6. P. 803-805. DOI:10.1063/1.1392976.
- 186.Wrobel A.M., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A. et al. Silicon Oxycarbide Thin Films by Remote Microwave Hydrogen Plasma CVD Using a Tetramethyldisiloxane Precursor // Chem. Vap. Deposition. 2015. Vol. 21. Issue 4-5-6. P. 88-93. DOI:10.1002/cvde.201504330.
- 187.Rouessac V., Favennec L., Remiat B. et al. Precursor Chemistry for ULK CVD // Microelectron. Eng. 2005. Vol. 82. Issue 3-4. P. 333-340. DOI:10.1016/j.mee.2005.07.071.
- 188.Maex K., Baklanov M.R.,Shamiryan D. et al. Low dielectric constant materials for microelectronics. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. Issue 11. P. 8793-8841. DOI:10.1063/1.1567460.
- 189.Ryan E.T., McKerrow A.J., Leu J. et al. Materials Issues and Characterization of Low-k Dielectric Materials. // Mat. Res. Bull. 1997. Vol. 22. P. 49-54. DOI:10.1557/S0883769400034205.

- 190.Hasegawa S., Tsukaoka T., Inokuma T., Kurata Y, Dielectric properties of fluorinated silicon dioxide films // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 240. Issues 1-3. P. 154-165. DOI:10.1016/S0022-3093(98)00712-1.
- 191.Simpson J.O., Clair A.K.St. Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides // *Thin Solid Film*. 1997. Vol. 308-309. P. 480-485.
DOI:10.1016/S0040-6090(97)00481-1.
- 192.Pantouvaki M., Huffman G., Zhao L. et al. Advanced Organic Polymer for the Aggressive Scaling of Low-*k* Materials // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 50. № 4S. Article 04DB01. DOI:10.1143/JJAP.50.04DB01.
- 193.Maier G. Low dielectric constant polymers for microelectronics // *Progress in polymer science*. 2001. Vol. 26. №. 1. P. 3-65.
- 194.Wang Z., Wang H., Mitra A. et al. Pure-Silica Zeolite Low-*k* Dielectric Thin Films. // *Adv. Mater*. 2001. Vol. 13. P. 746-749.
DOI:10.1002/1521-4095(200105)13:10<746::AID-ADMA746>3.0.CO;2-J
- 195.Li Z., Johnson M.C., Sun M., et al. Mechanical and Dielectric Properties of Pure-Silica-Zeolite Low-*k* Materials. // *Angewandte Chemie Inter. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 6329-6332. DOI:10.1002/anie.200602036.
- 196.Umeda S., Yuki T., Sugiyama T., Sugino T. Boron carbon nitride film with low dielectric constant as passivation film for high speed electronic devices // *Diamond and Related Materials*. 2004. Vol. 13. Issues 4-8. P. 1135-1138. DOI:10.1016/j.diamond.2003.12.013.
- 197.Nordell B.J., Nguyen T.D., Caruso A.N. et al. Carbon-Enriched Amorphous Hydrogenated Boron Carbide Films for Very-Low-*k* Interlayer Dielectrics // *Adv. Electron. Mater*. 2017. Vol. 3. Article 1700116. DOI:10.1002/aelm.201700116.
- 198.Zagorodniy K., Seifert G., Hermann H. Metal-organic frameworks as promising candidates for future ultralow-*k* dielectrics. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. Issue 25. Article 251905. DOI:10.1063/1.3529461.
- 199.Eslava S., Zhang L., Esconjauregui S. et al. Metal-Organic Framework ZIF-8 Films As Low- κ Dielectrics in Microelectronics // *Chem. Mater*. 2013. Vol. 25. Issue 1. P. 27-33. DOI:10.1021/cm302610z.
- 200.Baklanov M.R., Adelmann Ch.Zh., Larry De Gendt S. Advanced Interconnects: Materials, Processing, and Reliability. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2014. Vol. 4. Issue 1. P. Y1. DOI:10.1149/2.0271501jss/
201. Baklanov M.R., Jousseume V., Rakhimova T.V. et al. Impact of VUV photons on SiO₂ and organosilicate low-*k* dielectrics: General behavior, practical applications, and atomic models. // *Appl. Phys. Rev.* 2019. Vol. 6. Issue 1. Article 011301. DOI:10.1063/1.5054304.
- 202.Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Shamiryan D. et al. Plasma Processing of Low-*k* Dielectrics // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. Issue 4. Article 041101. 41p. DOI:10.1063/1.4765297.
- 203.Furusawa T., Ryuzaki D, Yoneyama R., et al. Heat and Moisture Resistance of Siloxane-Based Low-Dielectric-Constant Materials // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. Issue 9. P. F175-F179. DOI:10.1149/1.1386916.

204. Albrecht M.G., Blanchette C. Materials Issues with Thin Film Hydrogen Silsesquioxane Low K Dielectrics // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. Issue 11. P. 4019-4025. DOI:10.1149/1.1838907.
205. Grill A. PECVD Low and Ultralow Dielectric Constant Materials: From Invention and Research to Products // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016. Vol. 34. Issue 2. Article 020801. 9p. DOI:10.1116/1.4943049.
206. Iacopi F., Brongersma S.H., Vandeveld B. et al. Challenges for Structural Stability of Ultra-Low-k-Based Interconnects // Microelectron. Eng. 2004. Vol. 75. Issue 1. P. 54-62. DOI:10.1016/j.mee.2003.09.011.
207. Moore D., Carter R., Cui H. et al. Process Integration Compatibility of Low-k and Ultra-Low-k Dielectrics // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2005. Vol. 23. Issue 1. P. 332-335. DOI:10.1116/1.1835315.
208. Mera G., Navrotsky A., Sen S. et al. Polymer-Derived SiCN and SiOC Ceramics—Structure and Energetics at the Nanoscale // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1. Issue 12. P. 3826-3836. DOI:10.1039/c2ta00727d.
209. Wang X., Wu J., Li Y. et al. Pyrolysis Kinetics and Pathway of Polysiloxane Conversion to an Amorphous SiOC Ceramic // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 115. Issue 1. P. 55-62. DOI:10.1111/jace.13233.
210. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Ю. Пушкина и др. М.: Наука, 1984. 235 с.
211. Целик И.Н., Дейнека Г.Ф., Федоренко В.Д., Шварцман В.Я. О взаимодействии хлоридов редкоземельных элементов с карбонатом аммония. // Ж. неорг. химии. 1969. Т.14. С. 2356-2361.
212. Целик И.Н., Дейнека Г.Ф., Федоренко В.Д. О взаимодействии хлоридов редкоземельных элементов с карбонатом натрия в растворе. // Ж. неорг. химии. 1970. Т.15. С. 2257-2261.
213. Kozo N., Wakita H., Mochizuki A. The synthesis of crystalline rare earth carbonates // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. Vol. 46. P. 152-156.
214. Амброзий М.Н., Карпова К.Ф. Сравнительная характеристика методов получения карбонатов лантана, церия, празеодима, неодима, самария // Учен. зап. Сарат. ун-та. Вып. Хим. 1962. Т. 75. С.9-11.
215. Павлюченко М.М., Продан Е.А., Самускевич В.В., Влияние температуры на скорость термического разложения диоксомонокарбоната лантана в вакууме // Ж. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2917-2919.
216. Head E.L. Preparation of the carbonates of the rare earth from some of their organic acid salts. // Inorg Nucl. Chem.Lett. 1966. Vol. 2. P. 33-37.
217. Coutures J.-P., Caro P. Nouvelle method d'obtention des carbonates $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}; 2 < n < 3$) // C.R. Acad. Sci. C. 1974. Vol. 278. P. 861-863.
218. Caro P., Lemaitre-Blasé M. Hydroxycarbonates de terres rares $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(3-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}; 2 < n < 3$) // C.R. Acad. Sci. C. 1969. Vol. 269. P. 687-690.

219. Turcotte R.P., Sayer J.O., Eyring L.R. On the rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. // *Inorg chem.* 1969. Vol. 8. P. 238-246.
220. Амброзий М.Н., Лучникова Е.Ф., Сидорова М.Н. Термическое разложение карбонатов редкоземельных элементов цериевой подгруппы // *Ж. неорг. химии.* 1960. Т. 5. С. 366-371.
221. Haschke J.M., Eyring L.R. Hydrothermal equilibria and crystal growth of rare earth oxides, hydroxides, hydroxynitrates and Hydroxycarbonates. // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10. P. 2267-2274.
222. Christensen A.N. Hydrothermal preparation and magnetic properties of $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ // *Acta Chem. Scand.* 1973. Vol. 27. P. 1835-1837.
223. Логинова В.Е., Дворникова И.М., Логинов В.И., Большаков А.Ф. О продуктах термического разложения формиатов РЗЭ // *Изв. вузов. Химия и хим.технология.* 1972. Т. 15. С. 1441-1447.
224. Christensen A.N. Hydrothermal preparation of neodymium oxide carbonate. The Location of the Carbonate Ion in the Structure of $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ // *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24. Issue 7. P. 2440-2446. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.24-2440.
225. Kaczmarek A.M., Van Hecke K., Van Deun R. Nano- and micro-sized rare-earth carbonates and their use as precursors and sacrificial templates for the synthesis of new innovative materials. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. Issue 8. P. 2032-2059. DOI:10.1039/c4cs00433g.
226. Shinn D.B., Eick H.A. The Crystal Structure of Lanthanum Carbonate Octahydrate // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7. Issue 7. P. 1340-1345.
227. Волошин А.В. Опыт систематики карбонатов Y и REE // *Вестник МГТУ.* 2000. Т. 3 Вып. 2. С. 245-252.
228. Michiba K., Tahara T., Nakai I. et al. Crystal structure of hexagonal $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ // *Z. Kristallogr. - Crystalline Materials.* 2011. Vol. 226. № 6. P. 518-530. DOI:10.1524/zkri.2011.1222.
229. Tahara T., Nakai I., Miyawaki R., Matsubara S. Crystal chemistry of $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ // *Z. Kristallogr. - Crystalline Materials.* 2007. Vol. 222. № 7. P. 326-334. DOI:10.1524/zkri.2007.222.7.326.
230. Карапетьянц М.Х., Майер А.И., Баськова Н.А. Стандартные теплоты образования карбонатов редкоземельных элементов и иттрия // *Неорг. матер.* 1977. Т. 13. № 7. С. 1279-1281.
231. Карапетьянц М.Х., Майер А.И., Баськова Н.А. Стандартные энергии Гиббса образования карбонатов редкоземельных элементов и иттрия и их энтропии // *Неорг. матер.* 1977. Т. 13. № 6. С. 1055-1058.
232. Agbanga G.A., Scharrer M., White C.G. et al. Thermodynamics of hydroxylbastnaesite // *J. Chem. Thermodyn.* 2025. Vol. 209. Article 107529. DOI:10.1016/j.jct.2025.107529.
233. Shivaramaiah R., Anderko A., Riman R.E., Navrotsky A. Thermodynamics of bastnaesite: A major rare earth ore mineral // *Amer. Mineralogist.* 2016. Vol. 101. № 5. P. 1129-1134. DOI:10.2138/am-2016-5565.
234. Rorif F., Fuger J., Desreux J.F. Thermochemistry of selected trivalent lanthanide and americium compounds: orthorhombic and hexagonal Hydroxycarbonates // *Radiochimica Acta.* 2005. Vol. 93. № 2. P. 103-110. DOI:10.1524/ract.93.2.103.59419.

235. Goncharov V.G., Nisbet H., Strzelecki A. et al. Energetics of hydroxylbastnäsite solid solutions, $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CO}_3\text{OH}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022. Vol. 330. P. 47-66. DOI:10.1016/j.gca.2022.04.002.
236. Gysi A.P., Williams-Jones A.E., The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce) // *Chem. Geology*. 2015. Vol. 392. P. 87-101. DOI:10.1016/j.chemgeo.2014.11.001.
237. Rowland R.L., Lavina B, Vander Kaaden K.E. et al. Thermal Analysis, Compressibility, and Decomposition of Synthetic Bastnäsite-(La) to Lanthanum Oxyfluoride. // *Minerals*. 2020. Vol. 10. №. 3. P. 212. DOI:10.3390/min10030212.
238. Olafsen Sjøstad A., Fjellvåg H., Helean K.B., Navrotsky A. Enthalpy of formation of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ II (Ln=La, Nd, Eu) and thermodynamics of decomposition equilibria // *Thermochim. Acta*. 2012. Vol. 550. P. 76-82. DOI:10.1016/j.tca.2012.09.036.
239. Olafsen A., Fjellvåg H., Sølén S. et al. Heat capacities and entropies of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ from T= (12 to 300) K and of $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ from T= (12 to 930) K, and their interpretation // *J. Chem. Thermodyn.* 1999. Vol. 31. Issue 4. P. 433-449. DOI:10.1006/jcht.1998.0455.
240. Chakhmouradian A.R., Wall F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) // *Elements*. 2012. Vol. 8. № 5. P. 333-340. DOI:10.2113/gselements.8.5.333.
241. Чантурия В.Ф., Николаев А.И., Александрова Т.Н. Инновационные экологически безопасные процессы извлечения редких и редкоземельных элементов из комплексных руд сложного вещественного состава // *Геология рудных месторождений*. 2023. Т. 65. № 5. С. 402-415. DOI: 10.31857/S0016777023050040.
242. Литвинова Т.Е., Олейник И.Л. Кинетика растворения фосфатов редкоземельных металлов растворами карбонатов щелочных металлов // *Зап. Горного института*. 2021. Т. 251. С. 712-722. DOI:10.31897/PMI.2021.5.10.
243. Митрофанова Г.В., Козлов Е.Н., Фомина Е.Н. и др. Оценка обогатимости анкилитовой руды флотационным способом // *Зап. Горного института*. 2025. Т. 274. С. 117-128.
244. Quill L., Salutsky H., Separation of praseodymium from lanthanum by fractional carbonate precipitation in trichloroacetate solution // *Anal. Chem.* 1952. Vol. 24. P. 1453-1455.
245. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. №. 6. С. 4-23. DOI:10.17073/0021-3438-2020-6-4-23.
246. Витязь П., Федосюк В., Макоед И., Янушкевич К. Применение редкоземельных элементов в технических изделиях // *Наука и инновации*. 2023. Т.6. С.58-65.
247. Серов П. А., Екимова Н. А. Возможности Sm-Nd датирования рудных процессов с использованием сульфидов // *Вестник МГТУ*. 2009. Том 12. №3. С 456-460.
248. Evans J., Zalasiewicz J. U/Pb, Pb/Pb and Sm/Nd dating of authigenic monazite: implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1996. Vol. 144. № 3. P. 421-433.

- 249.Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Прокопьев А.В. и др. Нодулярный монацит из россыпей куларского кряжа (Арктическая Сибирь, Россия) – состав, оценки возраста // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 10. С. 1658-1679. DOI: 10.15372/GiG20181010.
- 250.Jin Y., Liu J., Zheng Q. et al. One-pot synthesis of water-stable gadolinium-doped Yb(OH)CO₃ nanoprobes for *in vivo* dual MR and CT imaging // New J. Chem. 2013. Vol. 37. №10. P. 3024-3029. DOI:10.1039/c3nj00536d.
- 251.Meng J., Cui Y., Wang Y. Rare earth-doped nanocrystals for bioimaging in the near-infrared region // J. Mater. Chem. B. 2022. Vol. 10. Issue 42. P. 8596-8615. DOI:10.1039/d2tb01731h.
- 252.Сорокина К. Н., Тулупов А. А., Толстикова Т. Г., Усов В. Ю. Современные подходы к созданию контрастных препаратов для магнитно-резонансной томографической диагностики // Бюллетень сибирской медицины. 2011. № 6. С.79-86
- 253.Rakhimol K.R., Thomas S., Kalarikkal N. Rare Earth-Based Nanostructures for Medical Bio-imaging. In: Kalarikkal N., Bhadrappriya B.C., Anne Bose B. et al. (Eds.) Multimodal Biomedical Imaging Techniques. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. Springer. Singapore. 2025. DOI:10.1007/978-981-96-1124-9_4.
- 254.Vallina B., Rodriguez-Blanco J.D., Brown A.P. et al. The role of amorphous precursors in the crystallization of La and Nd carbonates // Nanoscale. 2015. Vol. 28. Issue 7. P. 12166-12179. DOI:10.1039/c5nr01497b.
255. Vallina B., Rodriguez-Blanco J.D., Brown A.P. et al. Amorphous dysprosium carbonate: characterization, stability, and crystallization pathways // J. Nanopart. Res. 2013. Vol.15. Issue 2. P.1438-1450. DOI:10.1007/s11051-013-1438-3.
- 256.Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином. Лаборатория знаний., 2009. 309 с.
- 257.Голубев Е. А. Микро- и наноструктуры твердого минерального рентгеноаморфного вещества: автореферат дис. ... доктора геолого-минералогических наук: 25.00.05 / Ин-т геологии Коми науч. центра УрО РАН. Сыктывкар, 2010. 40 с.
- 258.Zyman Z.Z., Rokhmistrov D.V., Glushko V.I. Structural and compositional features of amorphous calcium phosphate at the early stage of precipitation // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2010. Vol. 21. P. 123-130. DOI:10.1007/s10856-009-3856-4.
- 259.Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials // Acta Biomater. 2010. Vol. 6. P. 3362-3378. DOI:10.1016/j.actbio.2010.02.017.
- 260.Radha A.V., Forbes T.Z., Killian C.E. et al. Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. Vol. 107. P. 16438-16443. DOI:10.1073/pnas.1009959107.
- 261.Goodwin A.L., Michel F.M., Phillips B.L. et al. Nanoporous structure and medium-range order in synthetic amorphous calcium carbonate // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3197-3205. DOI:10.1021/cm100294d.
- 262.Rodriguez-Blanco J.D., Shaw S., Benning L.G. A route for the direct crystallization of dolomite // Am. Mineral. 2015. Vol. 100. P.1172-1181. DOI:10.2138/am-2015-4963.

263. Ozlem S., Radha A.V., Dideriksen K., Navrotsky A. Amorphous iron (II) carbonate: crystallization energetics and comparison to other carbonate minerals related to CO₂ sequestration, *Geochim // Cosmochim. Acta*. 2012. Vol. 87. P. 61-68. DOI:10.1016/j.gca.2012.03.011.
264. Radha A.V., Navrotsky A. Direct experimental measurement of water interaction energetics in amorphous carbonates MCO₃ (M = Ca, Mn, and Mg) and implications for carbonate crystal growth // *Cryst. Growth Des.* 2015. Vol. 15. P. 70-78. DOI:10.1021/cg500878w.
265. П.И.Федоров Бораты неорганические // *Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 580-582.*
266. Глинка Н.Л. *Общая химия. М., Л.: Госхимиздат, 1954. 760 с.*
267. *Стекла для радиоактивных отходов // И. А. Соболев, М. И. Ожован, Т. Д. Щербатова, О. Г. Батюхнова. Москва : Энергоатомиздат, 1999. 238 с.*
268. Chen C., Wu B., Jiang A. et al. A new-type ultraviolet SHG crystal — β -BaB₂O₄ // *Sci. Sinica*. 1985. Vol. B28. № 3. P. 235-243. DOI:10.1360/yb1985-28-3-235.
269. Chen C., Wu Y., Jiang A. et al. New nonlinear-optical crystal, lithium borate, LiB₃O₅ // *J. Opt. Soc. Amer.* 1989. Vol. B6. Issue 4. P. 616-621.
270. Wu Y., Sasaki T., Nakai S. et al. CsB₃O₅: A new nonlinear optical crystal // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. Issue 21. P. 2614-2615. DOI:10.1063/1.109262.
271. Iwai M., Kobayashi T., Furuya H et al. Crystal Growth and Optical Characterization of Rare-Earth (Re) Calcium Oxyborate ReCa₄O(BO₃)₃ (Re = Y or Gd) as New Nonlinear Optical Material // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes. Vol. 36. Part 2. № 3A. P. L276-L279. DOI: 10.1143/JJAP.36.L276.*
272. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Exceptional Large Nonlinear Optical Coefficients in the Monoclinic Bismuth Borate Bi₃O₆ (BIBO) // *Solid State Commun.* 1999. Vol. 109. № 4. P. 249-251. DOI:10.1016/S0038-1098(98)00538-9.
273. Бубнова Р. С, Филатов С. К. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.*
274. König H, Hoppe R. Über Borate der Alkalimetalle. II. Zur Kenntnis von LiB₃O₅ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978. Vol. 439. Issue 1. P.71-79. DOI:10.1002/zaac.19784390107.
275. Kato K. Tunable UV generation to 0.2325 μ m in LiB₃O₅ // *IEEE J. Quantum. Electron.* 1990. Vol. 26. № 7. P. 1173-1175. DOI:10.1109/3.59655.
276. Ukachi T., Lane R.J., Bosenberg W.R., Tang C.L. Phase-matched second-harmonic generation and growth of a LiB₃O₅ crystal // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1992. Vol. 9. Issue 7. P. 1128-1133. DOI:10.1364/JOSAB.9.001128
277. Matyjasik S., Shaldin Y.V. Pyroelectric properties of lithium triborate in the temperature range from 4.2 to 300 K // *Phys. Solid State.* 2001. Vol. 43. Issue 8. P. 1464-1467. DOI:10.1134/1.1395084.

278. Wang Y., Jiang Y.J., Liu Y.L. et al. The elastic and piezoelectric properties of a lithium triborate single crystal // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. Issue 17. P. 2462-2464. DOI:10.1063/1.114608.
279. Ogorodnikov I.N., Isaenko L.I., Kruzhalov A.V., Porotnikov A.V. Thermally stimulated luminescence and lattice defects in crystals of alkali metal borate LiB_3O_5 (LBO) // *Radiat. Meas.* 2001. Vol. 33. Issue 5. P. 577-581. DOI:10.1016/S1350-4487(01)00062-2.
280. Ogorodnikov I.N., Yakovlev V.Y., Isaenko L.I. Transient optical absorption and luminescence of lithium triborate LiB_3O_5 // *Phys. Solid State.* 2003 Vol. 45. Issue 5. P. 845-853. DOI:10.1134/1.1575321.
281. Watanabe M. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV. Fusion bead method —part 1 basic principals. // *Rigaku J.* 2015. Vol. 31. Issue 2. P. 12-17.
282. Tuller H.L., Button D.P., Uhlmann D.R. Fast ion transport in oxide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980. Vol. 40. Issue 1-3. P. 93-118. DOI:10.1016/0022-3093(80)90096-4.
283. Ingram M.D. Ionic conductivity and glass structure // *Philos. Mag. B.* 1989. Vol. 60. Issue 6. P. 729-740. DOI:10.1080/13642818908209739.
284. Hensley D.A., Garofalini S.H. XPS investigation of lithium borate glass and the Li/LiBO₂ interface // *Appl. Surf. Sci.* 1994. Vol. 81. Issue 3. P. 331-339. DOI:10.1016/0169-4332(94)90290-9.
285. Ohta Y., Shimada M., Koizumi M. Structure of lithium borate and strontium borate glasses with high modifier contents // *J. Non-Cryst. Solids.* 1982. Vol. 51. Issue 2. P. 161-173. DOI:10.1016/0022-3093(82)90003-5.
286. Kamitsos E.I., Patsis A.P., Karakassides M.A., Chrysikos G.D. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1990. Vol. 126. Issue 1. P. 52-67. DOI:10.1016/0022-3093(90)91023-K.
287. Swenson J., Börjesson L., Howells W.S. Structure of fast-ion-conducting lithium and sodium borate glasses by neutron diffraction and reverse Monte Carlo simulations // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57. Issue 21. P. 13514-13526. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.13514>.
288. Wright A.C., Roger N.S., Cora E.S. et al. A neutron diffraction study of $2\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ (M= Li, Na, K, Rb, Cs & Ag) and $2\text{MO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ (M= Ca & Ba) glasses // *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* 53. 2012. № 5. P.191-204.
289. Bishop S.G., Bray P.J. NMR Studies of Diffusion in Glassy and Crystalline Lithium Borates // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48. Issue 4. P. 1709-1717. DOI:10.1063/1.1668898.
290. Bray P.J., Feller S.A., Jellison G.E., Yun Y.H. B¹⁰ NMR studies of the structure of borate glasses. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980. Vol. 38-39. Part 1. P. 93-98. DOI:10.1016/0022-3093(80)90400-7.
291. Soppe W., Van Der Marel C., Den Hartog H.W. Structural and dynamical properties of some lithium borate glasses. // *J. Non - Cryst. Solids.* 1988. Vol.101. Issue 1. P.101-110. DOI:10.1016/0022-3093(88)90374-2.

- 292.Sastry B.S.R., Hummel F.A. Studies in Lithium Oxide systems: I, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1958. Vol. 41. Issue 1. P. 7-17. DOI:10.1111/j.1151-2916.1958.tb13496.x.
- 293.Krogh-Moe J. The crystal structure of lithium diborate, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // Acta Crystallogr. 1962. Vol. 15. Issue 3. P. 190-193. DOI:10.1107/S0365110X6200050X.
- 294.Zachariasen W.H. The crystal structure of lithium metaborate // Acta Crystallogr. 1964. Vol.17. Issue 6. P.749-751. DOI:10.1107/S0365110X64001839.
- 295.Shepelev Yu.F., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al. LiB_3O_5 crystal structure at 20, 227 and 377°C // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. Issue 10. P. 2987-2997. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.017.
- 296.Hamze A.K., Reynaud M., Geler-Kremer J., Demkov A. Design rules for strong electro-optic materials. // npj Comput. Mater. 2020. Vol. 6. Article 130. DOI:10.1038/s41524-020-00399-z.
297. Lin S., Sun Z., Wu B., Chen C. The nonlinear optical characteristics of a LiB_3O_5 crystal // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. № 2. P. 634-638. DOI:10.1063/1.345765
- 298.Ukachi T., Lane R.J., Bosenberg W.R., Tang C.L. Measurements of noncritically phase-matched second-harmonic generation in a LiB_3O_5 crystal // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. № 10. P. 980-982.
- 299.Velsko S.P., Webb M., Davis. L., Huang C. Phase-matched harmonic generation in lithium triborate (LBO) // IEEE J. Quantum Electronics. 1991. Vol. 27. № 9. P. 2182-2192. DOI:10.1109/3.135177.
- 300.Chen T.J, Zitter R.N., Tao R. et al. Optical constants of lithium triborate crystals in the 55-71 eV region // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. Issue 19. P. 13703-13706. DOI:10.1103/PhysRevB.52.13703.
- 301.Матыясик С., Шалдин Ю. Пироэлектрические свойства трибората лития в области температур от 4.2 до 300 К // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 8. С. 1405-1408.
- 302.Патент РФ 2617561С1. Применение нелинейного кристалла трибората лития (LBO) для фазосогласованной генерации излучения терагерцового диапазона / Кох А.Е., Кононова Н.Г., Кох К.А., и др. Заявители и патентообладатели ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ФГАОУВО Национальный исследовательский Томский государственный университет. № 2015148804; заявл. 13.11.2015; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 12. 14 с.
- 303.Patent USA 4826283A. LiB_3O_5 crystal and its nonlinear optical devices / Chen Ch., Wu Y., Jiang A., et al. Assignee Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fujian, China. № 205895, filled 13.06.1988; date of patent 02.05.1989.
- 304.Патент РФ 2262556С1. Способ выращивания крупных совершенных кристаллов трибората лития / Пыльнева Н.А., Циркина Н.Л., Пыльнева Л.Л. патентообладатели: Пыльнева Н.А., Циркина Н.Л., Пыльнева Л.Л. № 2004107419/15; заявл. 15.03.2004; опубл. 20.10.2005, Бюл. № 29. 9 с.

305. Nikolov I., Perlov D., Livneh S. et al. Growth and morphology of large LiB_3O_5 single crystals // J. Cryst. Growth. 2011. Vol. 331. Issue 1. P. 1-3. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.07.008.
306. Pylneva N., Kosyakov V., Yurkin A. et al. Real structure of LiB_3O_5 (LBO) crystals grown in $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ system // Cryst. Res. Technol. 2001. Vol. 36. № 12. P. 1377-1384. DOI:10.1002/1521-4079(200112)36:123.O.CO;2-3.
307. Moryc U., Ptak W. S. Infrared spectra of $\text{P-BaB}_2\text{O}_4$ and LiB_3O_5 : new nonlinear optical materials // J. Mol. Struct. 1999. Vol. 511-512. P. 241-249. DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00164-7.
308. Atuchin V.V., Pokrovsky L.D., Kesler V.G. et al. Structure and chemistry of LiB_3O_5 (LBO) optical surfaces // J. Ceram. Proc. Res. 2003. Vol. 4. № 2. P. 84-87.
309. Paufler P., Shakhverdova I.P., Bubnova R.S. et al. About 200 years after Mohs - nanoscratching LiB_3O_5 // Cryst. Res. Technol. 2008. Vol. 43. № 11. P. 1109-1116. DOI:10.1002/crat.200800339.
310. Sennova N., Bubnova R.S., Cordier G. et al. Temperature-dependent Changes of the Crystal Structure of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. Vol. 634. P. 2601-2607. DOI: 10.1002/zaac.200800295.
311. Патент РФ № 2516655C2. Прозрачный тканеэквивалентный детектор излучений на основе $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ для термически или оптически стимулированной люминесцентной дозиметрии и способ его изготовления / Луст А., Данилкин М., Керикмяэ М.; заявитель и патентообладатель Тарту Юликоол (Юниверсити оф Тарту). № 2012133553/05; заявл. 29.01.2010; опубл. 10.03.2014, Бюл. № 7. 9 с.
312. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K. et al. Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ lasers // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 3492-3492. DOI:10.1063/1.119210.
313. Garrett J.D., Natarajan I.M., Greedan J.E. The Czochralsky growth of LiBO_2 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // J. Cryst. Growth. 1977. Vol. 41. № 2. P. 225-227.
314. Nefedov V.A., Zadneprovski B.L. Special features of gas inclusion capture during growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ from melt // Ann. Chim. Sci. Mat. 1997. Vol. 22. P. 703-711.
315. Byrappa K., Rajieev V., Hanumesh V. J. et al. Crystal growth and electrical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // J. Mater. Res. 1996. Vol. 11. P. 2616-2621. DOI:10.1557/JMR.1996.0329.
316. Krogh-Moe J. Refinement of the crystal structure of lithium diborate $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // Acta Crystallogr B. 1968. Vol. 24. Issue 2. P. 179-181. DOI:10.1107/S0567740868001913.
317. Ota R., Yasuda T., Fukunaga J. Structure of alkali borate glasses based on the chemical equilibrium concept // J. Non-Cryst. Solids. 1990. Vol. 116. Issue 1. P. 46-56. DOI:10.1016/0022-3093(90)91044-R.
318. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла: Пер с англ. Е.Ф.Медведева. М.: Мир, 2006. 288 с.
319. Levasseur A., Menetrier M. Borate based lithium conducting glasses // Mater. Chem. Phys. 1989. Vol. 23. Issue 1-2. P. 1-12. DOI:10.1016/0254-0584(89)90013-8.

- 320.Ferreira E.B., Zanutto E.D., Feller S. et al. Critical analysis of glass stability parameters and application to lithium borate glasses // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. Issue 11. P. 3833-3841. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04767.x.
- 321.Lorösch J., Couzi M., Pelous J. et al. Brillouin and Raman scattering study of borate glasses. // J. Non - Cryst. Solids. 1984. Vol. 69. Issue 1. P.1-25. DOI:10.1016/0022-3093(84)90119-4.
- 322.Matsuda Y., Fukawa Y., Kawashima M. et al. Dynamic glass transition and fragility of lithium borate binary glass // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. Issue 40. P. 2424-2427. DOI:10.1016/j.ssi.2008.09.011.
- 323.Ule M., MacKenzie J., Taylor J. et al. Densities, glass transition temperatures, and structural models resulting from extremely modified caesium and rubidium borate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 177. P. 242-248. DOI:10.1016/0022-3093(94)90537-1.
- 324.Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. Теплоемкость кристаллов LiB_3O_5 в интервале температур 80-300К. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 4 С. 624-625.
- 325.Grechin S.G., Zuev A.V., Kokh A.E. et al. Thermophysical parameters of the LBO crystal // Quantum Electronics. 2010. Vol. 40. Issue 6. P. 509-512. DOI:10.1070/QE2010v040n06ABEH014312.
- 326.Maslyuk V.V., Bredow T., Pfnür H. Phonon spectra and heat capacity of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and LiB_3O_5 crystals // Eur. Phys. J. 2004. Vol. B 42. P. 461-466. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00003-1.
- 327.Shartsis L., Capps W. Energy relations in binary alkali borates // J. Am. Ceram. Soc. 1954. Vol. 37. Issue 1. P. 27-32. DOI:10.1111/j.1151-2916.1954.tb13974.x.
- 328.Vedishcheva N., Shakhmatkin B., Shultz M. Calorimetric study of vitreous and crystalline alkali metal borates // J. Therm. Anal. Calorim. 1988. Vol. 33. Issue 3. P. 923-927. DOI:10.1007/BF02138610.
- 329.Shultz M.M., Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.B. Acid-base concept in oxide glasses // Thermochim. Acta. 1987. Vol. 110. P. 443-447. DOI:10.1016/0040-6031(87)88255-2.
- 330.Жаринова М.В., Орлова А.И., Корытцева А.К. и др. Новые фосфаты ниобия. Синтез, кристаллохимические исследования, поведение при нагревании. // Ж. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 174-180.
- 331.Трубач И.Г., Орлова А.И., Бескровный А.И., Корытцева А.К. и др. Новый фосфат $\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с электронейтральным каркасом. Синтез и кристаллическая структура. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 462-466.
- 332.Orlova A.I., Koryttseva A.K., Lipatova Ye.V. et al. New NZP-based phosphates with low and controlled thermal expansion. // J. Mat. Sci. Lett. 2005. V. 40. P. 2741-2743. DOI:10.1007/s10853-005-2120-7.
- 333.Koryttseva A., Navrotsky A., Beskrovnyi A.I., Smetanina K.E. Thermochemical and structural study of sodium, iron, and niobium phosphate NASICON solid solutions // J. Solid State Chem. 2024. Vol. 336. № 8. P. 124742. DOI:10.1016/j.jssc.2024.124742.

334. Bortsova Ye.V., Koryttseva A.K., Orlova A.I. et al. New NZP-phosphates $B_{0.5}FeTa(PO_4)_3$ (where B - Ca, Sr, Ba). Synthesis, crystallochemical investigation and thermal expansion // J. Alloys Comp. 2009. Vol. 475. P. 74-78. DOI:10.1016/j.jallcom.2008.07.062.
335. Орлова А.И., Корытцева А.К., Борцова Е.В. и др. Фосфаты тантала и ниобия каркасного строения. Кристаллохимическое моделирование, синтез и исследование новых соединений // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 3. С. 391-399.
336. Koryttseva A.K., Knyazev A.V., Syrov E.V. et al. Thermochemical and Structural Properties of $K_{2-2x}Na_{2x}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Solid Solutions with NASICON and Langbeinite Structures // Russ. J. Phys. Chem. A. 2025. Vol. 99. № 9. P. 1985-1998. DOI:10.1134/S0036024425701432.
337. Корытцева А.К., Орлова А.И., Нагорнова С.В. и др. 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 // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 4. С. 374-381. DOI: 10.31857/S0002337X22040066.
338. Koryttseva A.K., Knyazev A.V., Popov V.E. et al. 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 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2026. V. 100. № 2. P. 212-219. DOI:10.1134/S003602442570342X.
339. Петьков В.И., Асабина Е.А., Лукутцов А.А. и др. Иммобилизация цезия в минералоподобные матрицы со структурами тридимита, коснарита и монацита // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 6. P. 540-546.
340. Koryttseva A.K., Smirnova N.N., Knyazev A.V. et al. Thermodynamic Studies of Mineral-Like Cesium Compounds as Materials for Radiochemical Technologies // Russ. J. Phys. Chem. A. 2026. Vol. 100. № 5. P. 906-917. DOI:10.1134/S0036024426700305.
341. Орлова А.И., Корытцева А.К., Канунов А.Е., Чувильдеев В.Н. и др. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ // Неорган. матер. 2012. Т. 48. №. 3. С. 372-377.
342. 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 // J. Amer. Ceram. Soc. 2017. Vol.100. №8. P. 3646-3651. DOI: 10.1111/jace.14857.
343. Chen J., King S.W., Muthuswamy E., Koryttseva A., Wu D., Navrotsky A. Thermodynamic Stability of low-k amorphous SiOCH Dielectric Films // J. Amer. Ceram. Soc. 2016. Vol. 99. № 8. P. 2752-2759. DOI: 10.1111/jace.14268.
344. King S.W., French M., Jaehnig M. et al. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of the Schottky barrier at low-k a-SiO(C):H/Cu interfaces // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99. Issue 20. Article 202903. 4p. DOI:10.1063/1.3660248.
345. Matsuda Yu., Kim N., King S.W. et al. Tunable Plasticity in Amorphous Silicon Carbide Films // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. Issue 16. P. 7950-7955. DOI:10.1021/am402046e.

346. Bailey S., Mays E., Michalak D.J. et al. Mechanical properties of high porosity low-k dielectric nano-films determined by Brillouin light scattering // *J. Physics D: Applied Physics*. 2012. Vol. 46. № 4. Article 045308. DOI:10.1088/0022-3727/46/4/045308.
347. Cordill M.J., Fischer F.D., Rammerstorfer F.G., Dehm G. Adhesion energies of Cr thin films on polyimide determined from buckling: Experiment and model // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. Issue 16. P. 5520-5531. DOI:10.1016/j.actamat.2010.06.032.
348. Koryttseva A., Navrotsky A. Energetic insights into the crystallization of lanthanum amorphous precursors // *Thermochim. Acta*. 2020. Vol. 688. P. 178605. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178605.
349. Rodriguez-Blanco J.D., Shaw S., Benning L.G. How to make 'stable' ACC: protocol and preliminary structural characterization // *Mineral. Mag.* 2008. Vol. 72. Issue 1. P. 283-286. DOI:10.1180/minmag.2008.072.1.283.
350. Koryttseva A., Navrotsky A. Formation and energetics of amorphous rare earth (RE) carbonates in the RE_2O_3 - CO_2 - H_2O system // *Thermochim. Acta*. 2020. Vol. 692. P. 178753. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178753.
351. Wu L., Koryttseva A., Groß Ch.B.M., Navrotsky A. Thermochemical investigation of lithium borate glasses and crystals // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2019. V.102. Issue 8. P. 4538-4545. DOI: 10.1111/jace.16323.
352. Omori M., Hirai T. Discharge Plasma Sintering // *Jpn. Nyu Seramikkusu*. 1994. Vol. 7. P. 23-25.
353. Tokita M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology // *Jpn. J. Soc. Powder Technol.* 1993. V. 30. № 11. P. 790-804. DOI:10.4164/sptj.30.11_790.
354. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 763-777. DOI:10.1007/s10853-006-6555-2.
355. Гаузнер С.И., Кивилис С.С, Осокина А.П., Павловский А.Н. Измерение массы, объема и плотности. М.: Издательство стандартов, 1972. 623 с.
356. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. М.: Издательство стандартов, 1987. 31 с.
357. King S.W., French M., Bielefeld J., Lanford W.A. Fourier transform infrared spectroscopy investigation of chemical bonding in low-k a-SiC:H thin films // *J. Non-Crystall. Solids*. 2011. Vol. 357. Issue 15. P. 2970-2983. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.001.
358. Карлова З.К., Немодрук А.А. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 286 с.
359. Balagurov A.M., Beskrovnyy A.I., Zhuravlev V.V. et al. Neutron Diffractometer for Real-Time Studies of Transient Processes at the IBR-2 Pulsed Reactor // *J. Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2016. Vol. 10. № 3. P. 467-479. DOI:10.1134/S1027451016030046.
360. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. MRJA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // *J. Appl. Crystallogr.* 1992. Vol. 25. № 3. P. 447-451. DOI:10.1107/S0021889891013122.

361. PDF-2: Powder Diffraction File. Newtown Square, Pennsylvania, USA : International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2000-2024.
362. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. Vol. 29. Issue 3. P.301-303. DOI:10.1107/s0021889895014920
363. Doebelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // J. Appl. Cryst. 2015. Vol. 48. P.1573-1580. DOI:10.1107/S1600576715014685.
364. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Cryst. 2011. Vol. 44. P. 1272-1276. DOI:10.1107/S0021889811038970.
365. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. Oxford: Oxford University Press, 2006. 278p.
366. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B: Condensed Matter. 1993. Vol. 192. Issue 1-2. P. 55-69. DOI:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
367. Baur W.H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group // Acta Crystallogr. Sec. B. 1974. Vol. 30. № 5. P. 1195-1215. DOI:10.1107/S0567740874004560.
368. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сerezкин В.Н. Автоматизация кристаллохимического анализа – комплекс компьютерных программ Topos // Координац. химия. 1999. Т. 25. №7. С. 483-497.
369. Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов // Ж. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036-2077.
370. PANalytical. X'Pert HighScore Plus V4.1, Almelo, The Netherlands, 2014.
371. Pawley G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans // J. Appl. Cryst. 1981. Vol. 14. P. 357-361.
372. Bruker AXS. TOPAS V5: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe: Bruker AXS, 2014.
373. JADE 6.0; Materials Data: Livermore, CA, 2006.
374. Самойлов С.Г., Орлова А.И., Казанцев Г.Н., Банкрашков А.В. Методика определения термических коэффициентов линейного расширения кристаллов кубической, тетрагональной, гексагональной и орторомбической сингоний // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 3. С. 519-522.
375. Egami T., Billinge S.J. Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials. Amsterdam: Elsevier, 2012. 404p.
376. Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L. PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data // J. Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 678-678. DOI:10.1107/S0021889804011744.

377. Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W. et al. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. Vol. 19. Article 335219. 7p. DOI:10.1088/0953-8984/19/33/335219.
378. King S.W., French M., Bielefeld J., Lanford W.A. Fourier transform infrared spectroscopy investigation of chemical bonding in low-k a-SiC:H thin films // *J. Non-Crystall. Solids*. 2011. Vol. 357. Issue 15. P. 2970-2983. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.001.
379. King S.W., Milosevic M. A Method to Extract Absorption Coefficient of Thin Films from Transmission Spectra of the Films on Thick Substrates // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. Issue 7. Article 073109. 9p. DOI:10.1063/1.3700178.
380. Milosevic M., King S.W. Analysis of Low-k Dielectric Thin Films on Thick Substrates by Transmission FTIR Spectroscopy // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015. Vol. 4. Issue 1. P. N3146–N3152. DOI:10.1149/2.0231501jss.
381. Navrotsky A. Progress and new directions in high temperature calorimetry // *Phys. Chem. Miner.* 1977. Vol. 2. P. 89-104. DOI:10.1007/BF00307526.
382. Scharrer M., Bonatti L., Geraci T. et al. The joys and jitters of high-temperature calorimetry // *J. Am. Ceram. Soc.* 2025. Vol. 108. Issue 2. Article e20381. DOI:10.1111/jace.20381.
383. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Иностранная литература, 1963. 477с.
384. Navrotsky A., Rapp R.P., Smelik E. et al. The behavior of H₂O and CO₂ in high-temperature lead borate solution calorimetry of volatile-bearing phases // *Amer. Mineral.* 1994. Vol. 79. Issue 11-12. P. 1099-1109.
385. G. Uriano, Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃), National Bureau of Standards Certificate. 1982.
386. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperature. - U.S.G.S. Bull. 2131, 1995. 461 p.
387. Olofsson G., Angus S., Armstrong G.T., Kornilov A.N. A report of IUPAC Commission 1.2 on Thermodynamics. Assignment and presentation of uncertainties of the numerical results of thermodynamic measurements // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. Vol. 13. Issue 7. P. 603-622. DOI:10.1016/0021-9614(81)90031-8.
388. Hayun S., Lilova K., Salhov S., Navrotsky A. Enthalpies of formation of high entropy and multicomponent alloys using oxide melt solution calorimetry // *Intermetallics*. 2020. Vol. 125. Article 106897. DOI:10.1016/j.intermet.2020.106897
389. Koryttseva A., Navrotsky A. High-temperature calorimetric study of oxide component dissolution in a CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ slag at 1450°C // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. № 3. P. 1172-1177. DOI: 10.1111/jace.14656.
390. Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. № 6. С.195-197.
391. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. Vol. 29. Issue 6. P. 623-637. DOI: 10.1006/jcht.1996.0173.

392. Smirnova N.N., Pyaterikov E.A., Pet'kov V.I. et al. Thermodynamics of $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ with garnet structure // J. Chem. Thermodyn. 2025. Vol. 200. P. 107364. DOI: 10.1016/j.jct.2024.107364.
393. Орлова А.И., Корытцева А.К. Фосфаты пентавалентных элементов: строение и свойства // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 811-819.
394. 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.
395. Ota T., Jin P., Yamai I. Low thermal expansion and low thermal expansion anisotropy ceramic of $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ system // J. Mater. Sci. 1989. Vol. 24. P. 4239-4245. DOI:10.1007/BF00544493.
396. Heintz J.M., Rabardel L., Al Qaraoui M. et al. New low thermal expansion ceramics: Sintering and thermal behavior of $\text{Ln}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ -based composites // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 250. Issues 1-2. P. 515-519. DOI:10.1016/S0925-8388(96)02631-X.
397. Barre M., Crosnier-Lopez M.P., Le Berre F. et al. Room Temperature Crystal Structure of $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, a NASICON-type Compound // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 6605-6610. DOI: 10.1021/cm0515045.
398. Barre M., Le Berre M. P., Crosnier-Lopez M. P. et al. La^{3+} Diffusion in the NASICON-Type Compound $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: X-ray Thermodiffraction, ^{31}P NMR, and Ionic Conductivity Investigations // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. Issue 23. P. 5486-5491. DOI:10.1021/cm061610m.
399. Bykov D.M., Gobechia E.R., Kabalov Yu.K. et al. Crystal structures of lanthanide and zirconium phosphates with general formula $\text{Ln}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, where $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$ // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. № 10. P. 3101-3106. DOI:10.1016/j.jssc.2006.06.002.
400. Bykov D.M., Konings R.J., Orlova A.I. High-temperature investigations of the rare earth NZP phosphates $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$) by drop calorimetry // J. Alloys Comp. 2007. Vol. 439. № 1-2. P. 376-379. DOI:10.1016/j.jallcom.2006.11.120.
401. Masui T., Koyabu K., Tamura S., Imanaka N. Synthesis of a new NASICON-type blue luminescent material // J. Alloys Comp. 2006. Vol. 418. P. 73-76. DOI:10.1016/j.jallcom.2005.08.097.
402. Miyajima Y., Miyoshi T., Tamaki M. et al. Solubility range and ionic conductivity of large trivalent ion doped $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}: \text{In}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$) solid electrolytes // Solid State Ionics. 1999. Vol. 124. P. 201-211. DOI:10.1016/S0167-2738(99)00116-2.
403. Orlova A.I., Kitaev D.B., Kemenov D.V. et al. Synthesis and Crystal-Chemical Properties of Phosphates $\text{B}^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ Containing f , d , and Alkaline-Earth Elements // Radiochemistry. 2003. Vol. 45. P. 103-109. DOI:10.1023/A:1023889720492.
404. Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И. и др. Синтез и исследование сложных ортофосфатов циркония, щелочноземельных и редкоземельных элементов // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 6. С. 491-495.
405. Орлова А.И., Китаев Д.Б. Безводные ортофосфаты $\text{Me}_T(\text{PO}_4)_P$ лантаноидов и актиноидов (III) и (IV). Получение, кристаллизация, строение, свойства // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 15-30.

406. Орлова А.И., Кеменов Д.В., Егорькова О.В., Петьков В.И. Синтез и структура сложных фосфатов щелочно-земельных элементов, лантаноидов (неодима, самария) и циркония: кристаллохимических аналогов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Ж. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1237-1241.
407. Быков Д.М., Орлова А.И., Томилин С.В. и др. Америций и плутоний в фосфатах тригонального строения (тип NZP) $\text{Am}_{1/3}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ и $\text{Pu}_{1/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 3. С. 211–216.
408. Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Castro G.R. et al. Synthesis and Crystal Structure of NZP-Type Thorium–Zirconium Phosphate // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 9046-9047. DOI:10.1021/ic9013812.
409. d'Yvoire F., Pintard-Scrépel M., Bretey E., de la Rochère M. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: A = Li, Na, Ag, K ; M = Cr, Fe // Solid State Ionics. 1983. Vol. 9-10. P. 851-857. DOI:10.1016/0167-2738(83)90101-7.
410. Hatert F. $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, a new synthetic NASICON-type phosphate // Acta Crystallogr. Sec. E, 2009. Vol. 65. P. i30. DOI:10.1107/S1600536809009210.
411. Longo J. M., Kierkegaard P. The Crystal Structure of NbOPO_4 // Acta Chem. Scand. 1966. Vol. 20. Issue 1. P. 72-78. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.20-0072.
412. Sugantha M., Varadaraju U.V., Subba Rao G.V. Synthesis and Characterization of NZP Phases, $\text{AM}^{3+}\text{M}^{4+}\text{P}_3\text{O}_{12}$ // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 111. Issue 1. P. 33-40. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1195>.
413. Orlova A.I., Pet'kov V.I., Zharinova M.V. et al. Synthesis and Thermal Expansion of Complex Niobium (V) Phosphates with Bivalent Elements // Russ. J. Appl. Chem. 2003. Vol. 76. Issue 1. P.12-16. DOI:10.1023/A:1023367127394.
414. Robie R., Hemingway B., Fisher J. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15K and 1 bar (105Pascals) pressure and at higher temperatures, U.S. Geol.Surv.Bull. 1452. 1978. 456p.
415. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables // J. Physical and Chemical Reference Data. 1998. № 9. ACS/AIP/NIST.
416. Navrotsky A., Koryttseva A. Acid-base properties of oxides derived from oxide melt solution calorimetry // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 4623. DOI:10.3390/molecules28124623.
417. Термические константы веществ: справочник : в 10 вып. / под ред. В. П. Глушко. – Москва : ВИНТИ, 1965–1982.
418. Iyer R.G., Delacourt C., Masquelier C. et al. Energetics of LiFePO_4 and polymorphs of its delithiated form, FePO_4 // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. Vol. 9. P. A46-A48. DOI:10.1149/1.2140496.
419. Lilova K.I., Xu F., Rosso K.M. et al. Oxide melt solution calorimetry of Fe^{2+} -bearing oxides and application to the magnetite–maghemite (Fe_3O_4 – $\text{Fe}_8/3\text{O}_4$) system // Amer. Mineral. 2012. Vol. 97. P. 164-175.
420. Guo X., Szenknect S., Mesbah A. et al. Energetics of a uranothorite ($\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$) solid solution // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 7117-7124. DOI:10.1021/acs.chemmater.6b03346.

421. Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы: пер с англ./ под ред. Кармайка И., Ойгстера Х. М.: Мир, 1992. 534с.
422. Woodcock D.A., Lightfoot P., Ritter C. Mechanism of low thermal expansion in the cation-ordered Nasicon structure // Chem. Commun. 1998. Vol. 34. Issue 1. P. 107-108. DOI:10.1039/a706928f.
423. Pet'kov V.I., Kurazhkovskaya V.S., Orlova A.I. et al. Synthesis and crystal chemical characteristics of the structure of $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ phosphates // Crystallogr. Rep. 2002. Vol. 47. Issue 9. P. 736-743. DOI:10.1134/1.1509386.
424. Brochu R., El-Yacoubi M., Louër M. et al. Crystal chemistry and thermal expansion of $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ and $Cd_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ ceramics // Mat. Res. Bull. 1997. Vol. 32. Issue 1. P. 5-23. DOI:10.1016/S0025-5408(96)00162-6.
425. Tarte P., Rulmont A., Merckaert-Ansay C. Vibrational spectrum of nasicon-like, rhombohedral orthophosphates $M^I M^{IV}_2(PO_4)_3$ // Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1986. Vol. 42. Issue 9. P. 1009-1016. DOI:10.1016/0584-8539(86)80012-5.
426. Barth S., Olazcuaga R., Gravereau P. et al. $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ - a new member of the NASICON family with low thermal expansion // Mater. Lett. 1993. Vol. 16. Issues 2-3. P. 96-101. DOI:10.1016/0167-577X(93)90031-R.
427. Senbhagaraman S., Guru Row T.N., Umarji A.M. Structural Refinement using High-resolution Powder X-Ray Diffraction Data of $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, a Low-thermal-expansion Material // J. Mater. Chem. 1993. Vol. 3. Issue 3. P. 309-314. DOI:10.1039/JM9930300309.
428. Woodcock D.A., Lightfoot P., Smith R.I. Powder neutron diffraction studies of three low thermal expansion phases in the NZP family: $K_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$, $Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ and $Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. Issue 10. P. 2631-2636. DOI:10.1039/a903489g.
429. Орлова А.И., Артемьева Г.Ю., Коршунов И.А., Егоров Н.П. Двойные фосфаты гафния и щелочноземельных элементов [Mg, Ca, Sr, Ba] // Ж. неорг. химии. 1990. Т. 35. Вып. 5. С. 1091-1094.
430. Huang C.Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A. Thermal expansion behaviour of $M'Ti_2P_3O_{12}$ ($M'=Li, Na, K, Cs$) and $M''Ti_4P_6O_{24}$ ($M''=Mg, Ca, Sr, Ba$) compounds // J. Mater. Sci. 1995. Vol. 30. P. 3509-3514. DOI:10.1007/BF00349902.
431. Breval E., Agrawal D. K. Thermal expansion characteristics of [NZP], $NaZr_2P_3O_{12}$ -type materials: a review // British ceramic transactions. 1995. T. 94. №. 1. C. 27-32.
432. Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // Acta Cryst. 1957. Vol. 10. P. 409-413. DOI:10.1107/S0365110X57001346.
433. Kurazhkovskaya V.S., Orlova A.I., Petkov V.I. et al. IR study of the structure of rhombohedral zirconium and alkali metal orthophosphates // J. Struct. Chem. 2000. Vol. 41. Issue 1. P. 61-66.
434. Zatonovsky I.V., Strutynska N.Yu., Hizhnyi Yu.A. et al. Partial Substitution of Potassium with Sodium in the $K_2Ti_2(PO_4)_3$ Langbeinite-Type Framework: Synthesis and Crystalline Structure of $K_{1.75}Na_{0.25}Ti_2(PO_4)_3$ // Chemistry Open. 2018. Vol. 7. Issue 7. P. 504-512. DOI:10.1002/open.201800059.

435. Zatonvsky I.V., Strutynska N.Yu., Ogorodnyk I.V. et al. Mixed-metal phosphates $K_{1.64}Na_{0.36}TiFe(PO_4)_3$ and $K_{0.97}Na_{1.03}Ti_{1.26}Fe_{0.74}(PO_4)_3$ with a langbeinite framework // *Acta Crystallogr. Sec. E: Crystallogr. Commun.* 2021. Vol. 77. Issue 12. P.1299-1302.
DOI: 10.1107/s2056989021011877.
436. Driscoll L.L., Driscoll E.H., Slater P.R. Investigation into the ability of langbeinite-type $K_2M_2(SO_4)_3$ ($M = Mn, Fe, Co$ and Ni) materials to accommodate Na: The importance of the electronegativity of the framework cation // *J. Solid State Chem.* 2020. Vol. 287. P. 121363.
DOI:10.1016/j.jssc.2020.121363.
437. Trussov I.A., Driscoll L.L., Male L.L. et al. Synthesis and structures of sodium containing $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$ langbeinite phases // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 276. P. 37-46.
DOI:10.1016/j.jssc.2019.04.036.
438. Strutynska N., Bondarenko M., Slobodyanik N. et al. Phase formation in molten system $(Na/K)_2O-TiO_2-P_2O_5$. Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates $(K/Na)_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0$ and 0.357) // *Cryst. Res. Technol.* 2016. Vol. 51. Issue 10. P. 627-633.
DOI:10.1002/crat.201600207.
439. Pet'kov V.I., Alekseev A.A., Asabina E.A. et al. Synthesis and characterization of complex phosphates of alkaline elements, magnesium and zirconium as potential ceramics for nuclear waste immobilization // *Solid State Sci.* 2024. Vol. 149. Article 107481.
DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2024.107481.
440. Yang S., Anderko A., Riman R.E., Navrotsky A. Thermochemistry of Sodium Rare Earth Ternary Fluorides $NaREF_4$ // *Acta Mater.* 2021. Vol. 220. Article 117289.
DOI:10.1016/j.actamat.2021.117289.
441. Gibson L.D., Jayanthi K., Yang S. et al. Characterization of Lanthanum Monazite Surface Chemistry and Crystal Morphology through Density Functional Theory and Experimental Approaches // *J. Phys. Chem. C.* 2022. Vol. 126. P. 18952-18962. DOI:10.1021/acs.jpcc.2c06308.
442. McCormack S.J., Navrotsky A. Thermodynamics of high entropy oxides // *Acta Mater.* 2021. Vol. 202. P. 1-21. DOI:10.1016/j.actamat.2020.10.043.
443. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 21-26. DOI:10.2138/am-1995-1-203.
444. Zhang S., Zhao D., Dai Sh. et al. Energy Transfer, Superior Thermal Stability and Multi-Color Emitting Properties of Langbeinite-Type Solid-Solution Phosphor $K_2Dy_{1.5-x}Eu_xTa_{0.5}(PO_4)_3$ // *J. Rare Earths.* 2021. Vol. 39. № 8. P. 921-929. DOI:10.1016/j.jre.2020.07.003.
445. Xue Y.-L., Zhao D., Zhang S.-R. et al. A New Disordered Langbeinite-Type Compound, $K_2Tb_{1.5}Ta_{0.5}P_3O_{12}$, and Eu^{3+} -Doped Multicolour Light-Emitting Properties // *Acta Cryst.* 2019. Vol. 75. P. 213-220. DOI:10.1107/S2053229619000998.
446. Sears V.F. Neutron Scattering Lengths and Cross Sections // *Neutron News.* 1992. Vol. 3. № 3. P. 26-27. DOI:10.1080/10448639208218770.
447. Guo G.-C., Zhuang J.-N., Wang Y.-G. et al. Dysprosium Tantalum Oxide, $DyTa_7O_{19}$ // *Acta Cryst.* 1996. Vol. 52. P. 5-7. DOI:10.1107/S0108270195010353.

448. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. Вып. 10. Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Ч.1. Таблицы принятых значений / АН СССР, ВИНТИ, Ин-т высоких температур; [авт. вып.: В.А. Медведев и др.]; подгот. под науч. рук. В. П. Глушко. М. : [б. и.], 1981. 299 с.
449. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A. et al. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, kosnarite, and langbeinite structure // *Radiochemistry*. 2015. Vol. 57. P. 632-639. DOI:10.1134/S1066362215060119.
450. Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. A New Method for Extrapolating Specific Heat Curves of Organic Compounds below the Temperatures of Liquid Air // *J. Phys. Chem.* 1929. Vol. 33. Issue 11. P. 1802-1805. DOI:10.1021/j150305a012.
451. Robie R.A., Russell-Robinson S., Hemingway B.S. Heat capacities and entropies from 8 to 1000 K of langbeinite ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), anhydrite ($CaSO_4$) and of gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ to 325 K // *Thermochim. Acta*. 1989. Vol. 139. P. 67-81. DOI:10.1016/0040-6031(89)87010-8.
452. Asabina E.A., Zaripov A.R., Pet'kov V.I. et al. Thermodynamic properties of caesium–magnesium monophosphate // *J. Chem. Thermodyn.* 2008. Vol. 40. Issue 4. P. 653-660. DOI:10.1016/j.jct.2007.11.001.
453. Бродский А.А. Аммония фосфаты // *Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 284.*
454. Kosnarite. *Handbook of Mineralogy*. 2005. Mineralogical Society of America / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.mindat.org/min-2259.html> (дата обращения 20.08.2026 г.)
455. Alamo J., Rodrigo J.L. High Temperature Neutron Diffraction Study of $CaZr_4(PO_4)_6$ // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 63-65. P. 678-683. DOI:10.1016/0167-2738(93)90178-6.
456. Chakraborty N., Basu D., Fischer W. Thermal expansion of $Ca_{1-x}Sr_xZr_4(PO_4)_6$ ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. Issue 11. P. 1885-1893. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.019.
457. Navrotsky A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. P. 3349-3359. DOI:10.1111/jace.13278.
458. Wilding M.C., Navrotsky A. The Dissolution of Silica and Alumina in Silicate Melts: *in situ* High Temperature Calorimetric Studies // *Neus Jahrbuch für Mineralogie*. 1998. Vol. 172 Rosenhauer Memorial Volume. P. 177-201.
459. Wilding M.C., Navrotsky A. High Temperature Calorimetric Studies of the Heat of Solution of La_2O_3 in Silicate Liquids // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. Vol. 265. P. 238-251. DOI:10.1016/S0022-3093(00)00007-7.
460. Morishita M., Navrotsky A., Wilding M.C. Direct Measurement of Relative Partial Molar Enthalpy of SiO_2 in $SiO_2 - M_2O$ ($M=Li, Na, K, Cs$) Binary and $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ Ternary Melts // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87. P. 1550-1555. DOI:10.1111/j.1551-2916.2004.01550.x
461. Morcos R.M., Ellis B.G., Navrotsky A. The Energetics of Hematite Dissolution in Iron Oxide Rich Melts: *In Situ* High Temperature Calorimetric Studies // *Amer. Miner.* 2007. Vol. 92. P. 1064-1070. DOI:10.2138/am.2007.2451.

462. Morcos R.M., Navrotsky A. Iron Ore Sintering: Characterization by Calorimetry and Thermal Analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 96. P. 353-341.
DOI:10.1007/s10973-008-8783-y
463. Peacy J.G., Davenport W.G. The Iron Blast Furnace – Theory and Practice/ Sidney: Pergamon Press; 1979. 251p.
464. Gates S.M., Neumayer D.A., Sherwood M.N. et al. Preparation and Structure of Porous Dielectrics by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. Issue 9. Article 094103. 8p. DOI:10.1063/1.2718278.
465. Lucovsky G. Chemical Effects on the Frequencies of Si-H Vibrations in Amorphous Solids // *Solid State Commun.* 1979. Vol. 29. Issue 8. P. 571-576.
DOI:10.1016/0038-1098(79)90666-5.
466. Gat E., El Khakani M.A., Chaker M. et al. A Study of the Effect of Composition on the Microstructural Evolution of $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$: H PECVD Films: IR Absorption and XPS Characterizations // *J. Mater. Res.*, 1992. Vol. 7. Issue 9. P. 2478-2487. DOI:10.1557/JMR.1992.2478.
467. Rakhimova T.V., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A. et al. Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low- k films: I. Fluorination and damage // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. Vol. 48. Issue 17. Article 175203. DOI:10.1088/0022-3727/48/17/175203.
468. Grill A., Neumayer D.A. Structure of Low Dielectric Constant to Extreme Low Dielectric Constant SiCOH Films: Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94. Issue 10. P. 6697-6707. DOI:10.1063/1.1618358.
469. Yu L., Raj R. On the thermodynamically stable amorphous phase of polymer-derived silicon oxycarbide // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Article 14550. DOI:10.1038/srep14550.
470. Das G., Mariotto G., Quaranta A. Vibrational spectroscopy characterization of low-dielectric constant SiOC:H films prepared by PECVD technique // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2004. Vol. 7. Issues 4-6. P. 295-300. DOI:10.1016/j.mssp.2004.09.121.
471. Chen J., Calvin J., Asplund M. et al. Heat Capacities, Entropies, and Gibbs Free Energies of Formation of Low- k Amorphous Si(O)CH Dielectric Films and Implications for Stability during Processing // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. Vol. 128. P.320-335. DOI:10.1016/j.jct.2018.08.026.
472. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A. et al. FactSage thermochemical software and databases // *Calphad.* 2002. Vol. 26. Issue 2. P. 189-228. DOI:10.1016/S0364-5916(02)00035-4.
473. Mabboux P.-Y., Gleason K.K. Chemical Bonding Structure of Low Dielectric Constant Si:O:C:H Films Characterized by Solid-State NMR // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. Issue 1. P. F7-F13. DOI:10.1149/1.1830353.
474. Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., Medhi O. K. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. New York: Pearson Education, 2006. 1052p.
475. Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V. et al. The Mechanism of Low- k SiOCH Film Modification by Oxygen Atoms // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. Issue 7. Article 073303. 10p. DOI:10.1063/1.3486084.
476. Rouxel T., Massouras G., Sorarù G.-D. High Temperature Behavior of a Gel-Derived SiOC Glass: Elasticity and Viscosity // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 1999. Vol. 14. Issue 1. P. 87-94.

DOI: 10.1023/A:1008779915809.

477. Rouxel T., Sanglebœuf J.-C., Guin J.-P. et al. Surface Damage Resistance of Gel-Derived Oxycarbide Glasses: Hardness, Toughness, and Scratchability // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. Issue 10. P. 2220-2224. DOI:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00991.x.

478. Мороз Э.М. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 4. С.315-334.

479. Мороз Э.М. Определение локальной структуры наноматериалов. Сравнение методов EXAFS и PDF // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. С. 163-168.

480. Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A. et al. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates // *J. Mat. Res.* 2001. Vol. 16. P. 2623-2633. DOI:10.1557/JMR.2001.0361.

481. Cheng J.H., Navrotsky A., Zhou X.D., Anderson H.U. Enthalpies of formation of LaMO_3 perovskites (M = Cr, Fe, Co, and Ni) // *J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20. P. 191-200. DOI:10.1557/JMR.2005.0018.

482. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. The enthalpies of formation of lanthanide compounds: III. $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cr})$ // *Thermochim. Acta*. 2001. Vol. 375. P. 65-79. DOI:10.1016/S0040-6031(01)00510-X.

483. Donald I.W., Metcalfe B.L., Bradley D.J. et al. The preparation and properties of some lithium borate based glasses // *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. Issue 24. P. 6379-6396. DOI:10.1007/BF00353994

484. Kodama M., Kojima S., Feller S., Affatigato M. Borate anomaly, anharmonicity and fragility in lithium borate glasses // *Phys. Chem. Glass*. 2005. Vol. 46. P. 190-193.

485. Koritala S., Farooqui K., Affatigato M. et al. The glass transition temperature of lithium-alkali borates // *J. Non-Cryst. Solids*. 1991. Vol. 134. Issue 3. P. 277-286. DOI:10.1016/0022-3093(91)90386-K.

486. Feller S.A., Dell W.J., Bray P.J. ^{10}B NMR studies of lithium borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1982. Vol. 51. Issue 1. P. 21-30 DOI:10.1016/0022-3093(82)90186-7.

487. Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Малахова Л.Ф. и др. Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. // *Кристаллография*. 1989. Т. 34. № 6. P.1400-1407.

488. Radaev S.F., Maximov B.A., Simonov V.I. et al. Deformation density in lithium triborate, LiB_3O_5 . // *Acta Crystallogr. B*. 1992. Vol. 48. Issue 2. P. 154-160. DOI:10.1107/S0108768191013393.

489. Bétourné E., Touboul M. Synthesis of lithium borates ($\text{B/Li} \geq 3$) as LiB_3O_5 by dehydration of hydrated precursors // *J. Alloys Comp.* 1997. Vol. 255. Issue 1. P. 91-97. DOI:10.1016/S0925-8388(96)02819-8.

490. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Subliquidus immiscibility in binary alkali borates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1968. Vol. 51. Issue 7. P. 377-382. DOI:10.1111/j.1151-2916.1968.tb11897.x.

491. Полинг Л. Общая химия / перевод с англ. М.: Мир, 1974. 846 с.

- 492.Хьюи Дж. Е. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность / перевод с англ. М.: Химия, 1987. 695 с.
- 493.Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление катектических линий // Доклады АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383-386.
- 494.Navrotsky A. Thermochemistry of Borosilicate Melts and Glasses - From Pyrex to Pegmatites // Rev. Miner. 1996. Vol. 33. P. 165-180.
- 495.Шульц М.М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стёклам и теория стеклообразного состояния Д. И. Менделеева. // Физика и химия стекла. 1984. Т.10. С. 129
- 496.Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 1993. Vol. 7. P. 1022-1032. DOI:10.1002/rcm.1290071112.
- 497.Stolyarova V.L., Semenov G.A. Vaporization processes and Acid-Base Interactions in Oxide Melts // Mass Spectrometric Study of Vaporization Processes of Oxide Systems / Beynon J.H., ed. Chichester, UK: Wiley & Sons, Ltd., 1994. pp. 320-333.
- 498.Navrotsky A. Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry Revisited // Phys. Chem. Miner. 1997. Vol. 24. P. 222-241. DOI:10.1007/s002690050035.
- 499.Brönsted J.N. Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen [Some observations about the concept of acids and bases] // Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas. 1923. Vol. 42. P. 718-728. DOI:10.1002/recl.19230420815.
- 500.Lowry T.M. The uniqueness of hydrogen // J. Soc. Chem. Ind. 1923. Vol. 42. P. 43-47. DOI:10.1002/jctb.5000420302.
- 501.Flood H., Förland T. The Acidic and Basic Properties of Oxides // Acta Chem. Scand. 1947. Vol. 1. P. 592-604. DOI:10.3891/acta.chem.scand.01-0592.
- 502.Lewis G.N. Valence and the Structure of Atoms and Molecules. New York: The Chem. Catalog Co. Inc., 1923. 184p.
- 503.Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука, 1970. 363 с.
504. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.:Наука, 1975. 335с.
- 505.Jensen W.B. The Lewis acid-base definitions: A status report // Chem. Rev. 1978. Vol. 78. P. 1-22. DOI:10.1021/cr60311a002.
- 506.Klopman G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P.223-234. DOI:10.1021/ja01004a002.
- 507.Laurence C., Gal J.-F. Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. 476p.
- 508.Ramberg H. Some crystal energetic relationships in oxysalts // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. P. 1532-1537. DOI: 10.1063/1.1700210.

509. Киреев В.А. О кислотно-основных свойствах оксидов // Ж. физ. химии. 1964. Том 38. Вып.8. С.1881-1894.
510. Gutmann V., Steininger A., Wyckera E. Donorstärken in 1,2-Dichloräthan // Mon. Für Chem. 1966. Vol. 97. P. 460-467. DOI:10.1007/BF00905266.
511. Kleppa O.J. Evolution and application of high-temperature reaction calorimetry at the University of Chicago from 1951 to 2000 // J. Alloys Comp. 2001. Vol. 321. P. 153-163. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)00964-1.
512. Navrotsky A., Kleppa O.J. Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. Vol. 50. Issue 11. P. 626. DOI:10.1111/j.1151-2916.1967.tb15013.x.
513. Navrotsky A., Kleppa O.J. Enthalpies of Formation of Some Tungstates MWO_4 // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8. P.756-758. DOI:10.1021/ic50074a011.
514. Østvold T., Kleppa O. Thermochemistry of Liquid Borates. II. Partial Enthalpies of Solution of Boron oxide in its liquid mixtures with lithium, sodium and potassium oxides // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. P.1395-1400. DOI:10.1021/ic50088a021.
515. Hayun S., Lilova K., Salhov S., Navrotsky A. Enthalpies of formation of high entropy and multicomponent alloys using oxide melt solution calorimetry // Intermetallics. 2020. Vol. 125. Article 106897. DOI:10.1016/j.intermet.2020.106897.
516. Zhang L., Dzik E.A., Sigmon G.E. et al. Experimental thermochemistry of neptunium oxides: Np_2O_5 and NpO_2 // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 501. P. 398-403. DOI:10.1016/j.jnucmat.2017.10.034.
517. Mazeina L., Ushakov S., Navrotsky A., Boatner L.A. Formation enthalpy of $ThSiO_4$ and enthalpy of the thorite $\rightarrow$ huttonite phase transition // Geochim. Et Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69. P. 4675-4683. DOI:10.1016/j.gca.2005.03.053.
518. Lee T.A., Navrotsky A. Enthalpy of formation of cubic yttria-stabilized hafnia // J. Mat. Res. 2004 Vol.19. P. 1855-1861. DOI:10.1557/JMR.2004.0234.
519. Guo X., Szenknect S., Mesbah A. et al. Thermodynamics of formation of coffinite, $USiO_4$ // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2015. Vol. 112. P. 6551-6555. DOI:10.1073/pnas.1507441112.
520. Lepple M., Ushakov S.V., Lilova K. et al. Thermochemistry and phase stability of the polymorphs of yttrium tantalate, $YTaO_4$ // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41. P. 1629-1638. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.039.
521. Putnam R.L., Navrotsky A., Woodfield B.F. et al. Thermodynamics of formation for zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) from $T = 298.15K$ to $T = 1500K$ // J. Chem. Thermodyn. 1999. Vol. 31. P. 229-243. DOI:10.1006/jcht.1998.0445.
522. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer, 1977. 861p.
523. Abramchuk M., Lilova K., Subramani T. et al. Development of high-temperature oxide melt solution calorimetry for p-block element containing materials // J. Mater. Res. 2020. Vol. 35. P. 2239-2246. DOI:10.1557/s43578-020-00057-6.

524. Yokokawa T., Kleppa O. A calorimetric Study of the lead (II) oxide-vanadium (V) oxide system at 680°C // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. P. 954-957. DOI:10.1021/ic50017a006.
525. Holm J., Kleppa O. Thermochemistry of the liquid system lead (II) oxide - Boron oxide at 800°C // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. P. 645-648. DOI:10.1021/ic50050a002.
526. Østvold T., Kleppa O. Thermochemistry of the liquid system lead oxide—Silica at 900°C // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. P. 78-82. DOI:10.1021/ic50071a019.
527. Muller F., Kleppa O. A calorimetric study of the liquid system lead (II) oxide-germanium oxide at 900°C // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. Vol. 397. P. 171-178. DOI:10.1002/zaac.19733970211.
528. Navrotsky A., Kleppa O.J. A calorimetric study of molten Na₂MoO₄-MoO₃ mixtures at 970 K // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. P. 2119-2121. DOI:10.1021/ic50057a047.
529. Costa G., Harder B.J., Bansal N.P. et al. Energetics of reactions between ceramic coating materials and their binary oxide components with silicate melts // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 105. P. 7795-7805. DOI:10.1111/jace.18715.
530. Takayama-Muromachi E., Navrotsky A. Energetics of compounds (A²⁺B⁴⁺O₃) with the Perovskite Structure // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 72. P. 244-256. DOI:10.1016/0022-4596(88)90028-X.
531. Brousse C., Newton R.C., Kleppa O.J. Enthalpy of formation of forsterite, enstatite, akermanite, monticellite and merwinite at 1073 K determined by alkali borate solution calorimetry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984 Vol. 48. P. 1081-1088. DOI:10.1016/0016-7037(84)90198-4.
532. Geiger C.A., Kleppa O.J., Mysen B.O. et al. Enthalpies of formation of CaAl₄O₇ and CaAl₁₂O₁₉ (hibonite) by high temperature, alkali borate solution calorimetry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. Vol. 52. P. 1729-1736. DOI:10.1016/0016-7037(88)90241-4.
533. Mulliken R.S. A new affinity scale, together with data on valence states and valence ionization potentials and electron affinities // *J. Chem. Phys.* 1934. Vol. 2. P. 782-793. DOI:10.1063/1.1749394.
534. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы - расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 220 с.
535. Sanderson R.T. Chemical Periodicity. New York: ACS Publications; 1960. 330p.
536. Navrotsky A. Energetics of silicate melts. In: Stebbins J.F., McMillan P.F., Dingwell D.B., editors. Structure, dynamics and properties of silicate melts // *Reviews in mineralogy & geochemistry*. Vol. 32. Berlin: de Gruyter; 1995. p. 121-144. DOI:10.1515/9781501509384-007.
537. Xu H., Navrotsky A., Nyman M., Nenoff T.M. Thermochemistry of Framework Titanosilicate A₂TiSi₆O₁₅ (A = K, Rb, Cs) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. Issue 7. P. 1819-1825. DOI:10.1111/j.1551-2916.2005.00275.x.
538. Xu H., Navrotsky A., Balmer M.L., Su Y. Crystal-chemical and Energetic Systematics of Wadeite-type Phases A₂BSi₃O₉ (A= K, Cs; B = Si, Ti, Zr) // *Phys. Chem. Miner.* 2005. Vol. 32. P. 426-435. DOI:10.1007/s00269-005-0017-2.
539. Yang S., Navrotsky A. Energetics of formation and hydration of ion-exchanged zeolite Y // *J. Micropor. Mesopor. Mater.* 2000. Vol. 37. P. 175-186. DOI:10.1016/S1387-1811(99)00264-4.

540. Shim S.-H., Navrotsky A., Gaffney T., MacDougall J.E. Chabazite: energetics of hydration, enthalpy of formation, and effect of cations on stability // *Amer. Mineral.* 1999. Vol. 84. P.1870-1882. DOI:10.2138/am-1999-11-1214.
541. Ushakov S.V., Navrotsky A., Farmer J.M., Boatner L. Thermochemistry of the alkali rare-earth double phosphates, $A_3RE(PO_4)_2$ // *J. Mater. Res.* 2004. Vol.19. № 7. P. 2165-2175. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0283>.
542. Sahu S., Zlotnik S., Navrotsky A., Vilarinho P. Thermodynamic stability of lead-free alkali niobate and tantalite perovskites // *J. Materials Chem. C.* 2015. Vol. 3. Issue 29. P. 7691-7698. DOI:10.1039/C5TC01308A.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1. – Структурные параметры для NbOPO₄(пр. гр. P4/n, $a = 6.4048(4) \text{ \AA}$, $c = 4.1087(2) \text{ \AA}$, $V = 168.55 \text{ \AA}^3$)

Атом	Позиция	x	y	z	$V_{\text{изотр.}}$
Nb	2c	1/4	1/4	0.896(10)	1.4
P	2b	1/4	3/4	0.413(9)	0.4
O1	2c	1/4	1/4	0.181(15)	0.4
O2	8g	0.704(1)	0.479(2)	0.321(2)	1.3

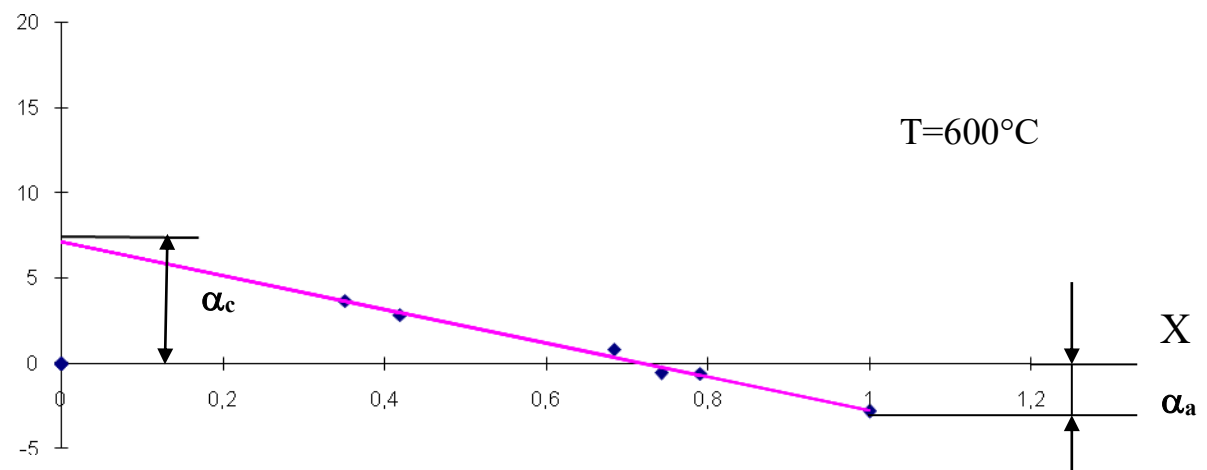
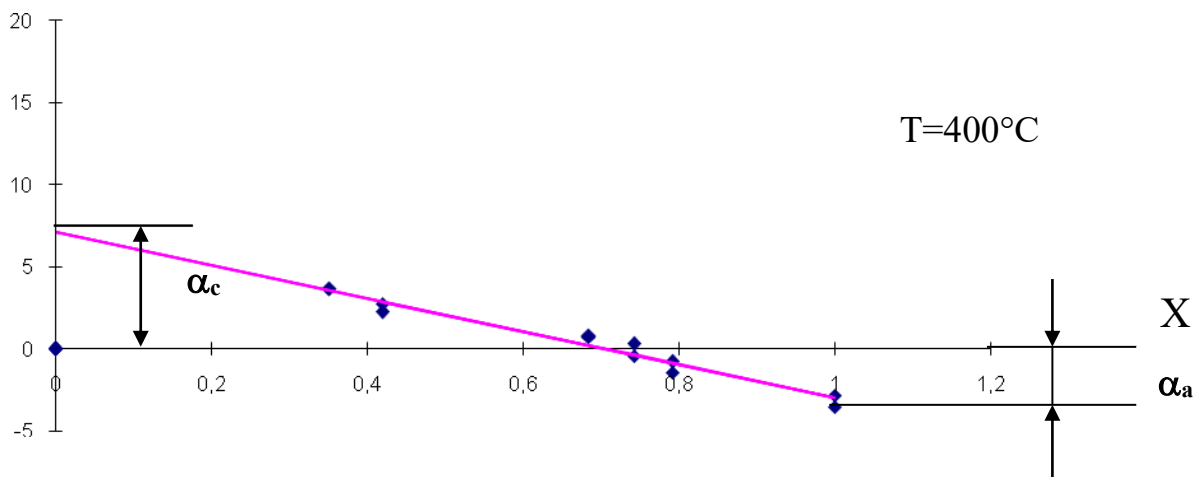
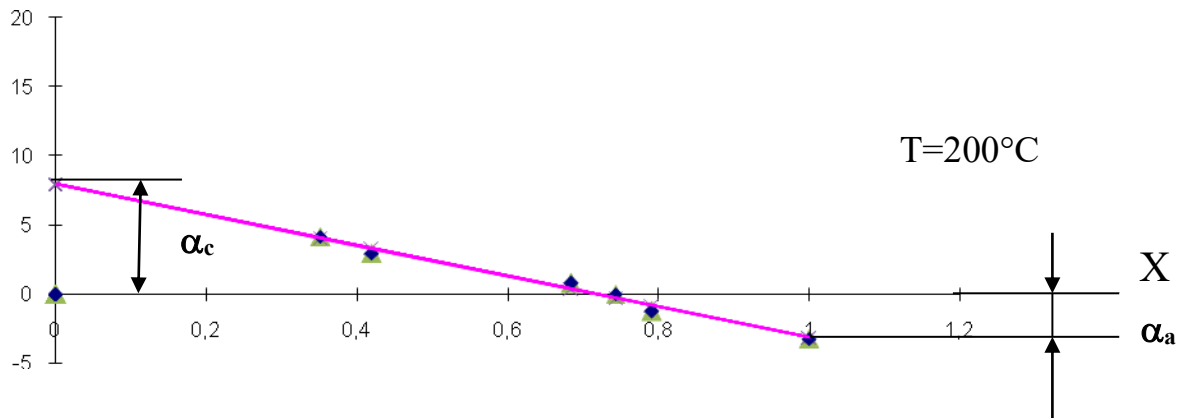
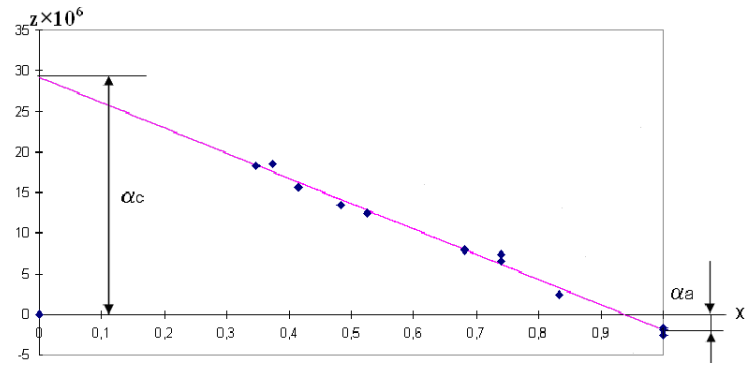
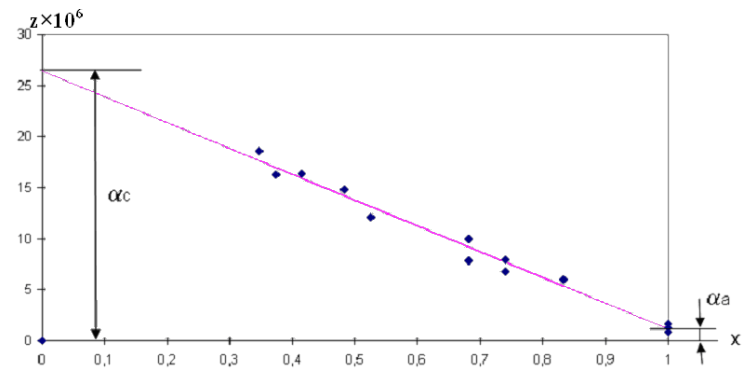
$Z \cdot 10^6$ 

Рисунок А1. – Экспериментальные значения z_i и x_i и аппроксимирующая кривая для фосфата $\text{Ca}_{0.5}\text{FeTa}(\text{PO}_4)_3$ при температурах 473, 673, 873 К.

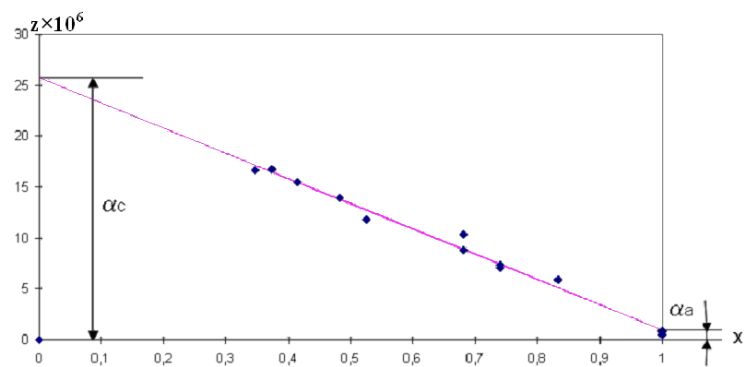
a)



б)



в)



a) 473 K; б) 673 K; в) 873 K.

Рисунок А2. – Экспериментальные значения z_i и x_i и аппроксимирующая кривая для фосфата $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ при температурах 473, 673, 873 К.

Таблица А2.— Координаты атомов и суммы валентности связей (СВС) для $K_{1.8}Na_{0.2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Позиция	Атом	позиция Вайкоффа	x	y	z	Заселенность	$V_{\text{изо}} / \text{\AA}^2$	СВС
Na/K1	Na^{+1}	4a	0.81572(50)	0.81572(50)	0.81572(50)	0.175(32)	0.63(27)	0.307(5)
Na/K1	K^{+1}	4a	0.81572(50)	0.81572(50)	0.81572(50)	0.825(32)	0.63(27)	0.950(12)
Na/K2	Na^{+1}	4a	0.04419(50)	0.04419(50)	0.04419(50)	0.025(32)	1.70(28)	0.291(4)
Na/K2	K^{+1}	4a	0.04419(50)	0.04419(50)	0.04419(50)	0.975(32)	1.70(28)	0.935(12)
Nb/Fe1	Nb^{+5}	4a	0.33720(32)	0.33720(32)	0.33720(32)	0.390(12)	0.10(10)	5.173(78)
Nb/Fe1	Fe^{+3}	4a	0.33720(32)	0.33720(32)	0.33720(32)	0.610(12)	0.10(10)	3.431(51)
Nb/Fe2	Nb^{+5}	4a	0.60611(24)	0.60611(24)	0.60611(24)	0.109(12)	0.68(19)	4.573(68)
Nb/Fe2	Fe^{+3}	4a	0.60611(24)	0.60611(24)	0.60611(24)	0.890(12)	0.68(19)	3.033(45)
P1	P^{+5}	12b	0.20872(53)	0.37570(87)	0.02444(72)	1.0	0.63(12)	5.23(10)
O1	O^{-2}	12b	0.3011(14)	0.2739(15)	0.9497(13)	1.0	1.21(29)	1.992(55)
O2	O^{-2}	12b	0.0680(12)	0.3268(16)	0.0165(10)	1.0	0.73(23)	2.095(56)
O3	O^{-2}	12b	0.2298(13)	0.5092(16)	0.9442(15)	1.0	3.10(41)	1.987(60)
O4	O^{-2}	12b	0.2506(10)	0.3943(13)	0.1682(14)	1.0	0.85(32)	2.182(60)

Таблица А3.— Координаты атомов и суммы валентности связей (СВС) для $K_{1.6}Na_{0.4}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Позиция	Атом	позиция Вайкоффа	x	y	z	Заселенность	$V_{\text{изо}} / \text{\AA}^2$	СВС
Na/K1	Na^{+1}	4a	0.81461(53)	0.81461(53)	0.81461(53)	0.400	0.71(22)	0.281(5)
Na/K1	K^{+1}	4a	0.81461(53)	0.81461(53)	0.81461(53)	0.600	0.71(22)	1.063(14)
Na/K2	Na^{+1}	4a	0.04526(53)	0.04526(53)	0.04526(53)	0.0	2.23(26)	-
Na/K2	K^{+1}	4a	0.04526(53)	0.04526(53)	0.04526(53)	1.0	2.23(26)	0.912(15)
Nb/Fe1	Nb^{+5}	4a	0.33747(33)	0.33747(33)	0.33747(33)	0.400(21)	0.41(17)	5.228(92)
Nb/Fe1	Fe^{+3}	4a	0.33747(33)	0.33747(33)	0.33747(33)	0.600(21)	0.41(17)	3.467(61)
Nb/Fe2	Nb^{+5}	4a	0.60571(28)	0.60571(28)	0.60571(28)	0.100(21)	0.68(25)	4.680(77)
Nb/Fe2	Fe^{+3}	4a	0.60571(28)	0.60571(28)	0.60571(28)	0.900(21)	0.68(25)	3.103(51)
P1	P^{+5}	12b	0.20873(54)	0.37625(83)	0.02441(73)	1.0	0.36(12)	5.19(12)
O1	O^{-2}	12b	0.3041(16)	0.2738(17)	0.9490(13)	1.0	1.65(32)	1.932(57)
O2	O^{-2}	12b	0.0657(14)	0.3183(16)	0.0178(12)	1.0	0.14(35)	1.958(55)
O3	O^{-2}	12b	0.2250(15)	0.5013(21)	0.9443(19)	1.0	2.10(55)	2.152(86)
O4	O^{-2}	12b	0.2564(10)	0.3891(15)	0.1691(17)	1.0	0.73(31)	2.186(67)

Таблица А4.— Координаты атомов и суммы валентности связей (СВС) для $K_{1.4}Na_{0.6}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Позиция	Атом	позиция Вайкоффа	x	y	z	Заселенность	$V_{изо} / \text{\AA}^2$	СВС
Na/K1	Na^{+1}	4a	0.8155(16)	0.8155(16)	0.8155(16)	0.450(86)	1.33(87)	0.319(14)
Na/K1	K^{+1}	4a	0.8155(16)	0.8155(16)	0.8155(16)	0.550(86)	1.33(87)	0.977(35)
Na/K2	Na^{+1}	4a	0.0444(15)	0.0444(15)	0.0444(15)	0.150(86)	1.84(81)	0.305(13)
Na/K2	K^{+1}	4a	0.0444(15)	0.0444(15)	0.0444(15)	0.850(86)	1.84(81)	0.775(33)
Nb/Fe1	Nb^{+5}	4a	0.33678(80)	0.33678(80)	0.33678(80)	0.420(28)	0.12(10)	5.10(22)
Nb/Fe1	Fe^{+3}	4a	0.33678(80)	0.33678(80)	0.33678(80)	0.580(28)	0.12(10)	3.38(15)
Nb/Fe2	Nb^{+5}	4a	0.60674(69)	0.60674(69)	0.60674(69)	0.080(28)	0.56(22)	4.68(19)
Nb/Fe2	Fe^{+3}	4a	0.60674(69)	0.60674(69)	0.60674(69)	0.920(28)	0.56(22)	3.10(12)
P1	P^{+5}	12b	0.2080(13)	0.3750(21)	0.0219(19)	1.0	0.43(30)	5.28(31)
O1	O^{-2}	12b	0.3014(35)	0.2747(35)	0.9486(32)	1.0	0.51(70)	2.02(15)
O2	O^{-2}	12b	0.0652(35)	0.3258(41)	0.0165(30)	1.0	0.65(98)	2.03(16)
O3	O^{-2}	12b	0.2254(36)	0.5081(49)	0.9452(42)	1.0	1.00(13)	2.00(18)
O4	O^{-2}	12b	0.2523(26)	0.3964(39)	0.1660(36)	1.0	1.01(96)	2.12(16)

Таблица А5.— Координаты атомов и суммы валентности связей (СВС) для $K_{1.2}Na_{0.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Позиция	Атом	позиция Вайкоффа	x	y	z	Заселенность	$V_{\text{изо}} / \text{\AA}^2$	СВС
Na/K1	Na ⁺¹	4a	0.8153(18)	0.8153(18)	0.8153(18)	0.594(85)	2.64(99)	0.324(12)
Na/K1	K ⁺¹	4a	0.8153(18)	0.8153(18)	0.8153(18)	0.406(85)	2.64(99)	0.981(32)
Na/K2	Na ⁺¹	4a	0.0458(15)	0.0458(15)	0.0458(15)	0.206(85)	1.97(76)	0.403(13)
Na/K2	K ⁺¹	4a	0.0458(15)	0.0458(15)	0.0458(15)	0.794(85)	1.97(76)	0.788(29)
Nb/Fe1	Nb ⁺⁵	4a	0.33721(77)	0.33721(77)	0.33721(77)	0.442(28)	0.18(14)	5.31(21)
Nb/Fe1	Fe ⁺³	4a	0.33721(77)	0.33721(77)	0.33721(77)	0.558(28)	0.18(14)	3.52(14)
Nb/Fe2	Nb ⁺⁵	4a	0.60653(68)	0.60653(68)	0.60653(68)	0.058(28)	0.91(53)	4.59(16)
Nb/Fe2	Fe ⁺³	4a	0.60653(68)	0.60653(68)	0.60653(68)	0.942(28)	0.91(53)	3.05(11)
P1	P ⁺⁵	12b	0.2089(13)	0.3742(21)	0.0218(18)	1.0	0.59(29)	5.31(28)
O1	O ⁻²	12b	0.3011(29)	0.2740(36)	0.9495(31)	1.0	1.26(70)	2.05(14)
O2	O ⁻²	12b	0.0665(31)	0.3255(38)	0.0137(25)	1.0	0.65(98)	2.05(13)
O3	O ⁻²	12b	0.2264(30)	0.5127(42)	0.9436(38)	1.0	1.82(75)	1.94(14)
O4	O ⁻²	12b	0.2533(25)	0.3946(36)	0.1634(36)	1.0	2.05(89)	2.18(17)

Таблица А6.— Координаты атомов и суммы валентности связей (СВС) для $K_{0.2}Na_{1.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Позиция	Атом	позиция Вайкоффа	x	y	z	Заселенность	$V_{\text{изо}} / \text{\AA}^2$	СВС
Na/K1	Na^{+1}	6b	0	0	0	0.800	5.60(92)	1.993(11)
Na/K1	K^{+1}	6b	0	0	0	0.200	5.60(92)	0.819(5)
Na/K2	Na^{+1}	18e	0.6414(23)	0	0.25	0.336	2.10(73)	1.085(12)
Na/K2	K^{+1}	18e	0.6414(23)	0	0.25	0	2.10(73)	-
Nb/Fe1	Nb^{+5}	12c	0	0	0.14654(10)	0.25	0.540(71)	5.238(40)
Nb/Fe1	Fe^{+3}	12c	0	0	0.14654(10)	0.75	0.540(71)	3.474(27)
P1	P^{+5}	18e	0.28845(52)	0	0.25	1.0	0.68(13)	5.115(54)
O1	O^{-2}	36f	0.18011(81)	0.97990(88)	0.19377(37)	1.0	1.17(21)	2.076(34)
O2	O^{-2}	36f	0.19038(72)	0.16767(74)	0.09137(24)	1.0	1.81(33)	2.144(18)

Таблица А7.– Межатомные расстояния, валентные углы и свойства полиэдров для $K_{1.8}Na_{0.2}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Полиэдр	КЧ*	Тип связи	Межатомное расстояние / Å	Среднее межатомное расстояние / Å	Объем / Å ³	Индекс искажений	Квадратичное удлинение	Дисперсия угла связи / град ²	Угол Nb/Fe – О – Р / град
[Na/K1O ₉]	9	3x Na/K1-O4 3x Na/K1-O3 3x Na/K1-O1	2.947(14) 3.062(16) 2.901(15)	2.9700	44.2884	0.02077	-	-	-
[Na/K2O ₉]	9	3x Na/K2-O2 3x Na/K2-O3 3x Na/K2-O1	2.821(17) 3.159(15) 3.007(15)	2.9957	50.5275	0.03884	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	3x Nb/Fe1-O3 3x Nb/Fe1-O4	1.968(16) 1.963(14)	1.9659	10.0558	0.00133	1.0049	17.5842	152.3(9) 153.9(9)
[Nb/Fe2O ₆]	6	3x Nb/Fe2-O2 3x Nb/Fe2-O1	1.977(15) 2.049(13)	2.0132	10.8648	0.01791	1.0012	3.1723	131.6(10) 162.6(10)
[P1O ₄]	4	1x P1-O2 1x P1-O1 1x P1-O4 1x P1-O3	1.477(14) 1.549(16) 1.494(16) 1.556(18)	1.5191	1.7921	0.02212	1.0030	10.8036	-

* - КЧ – координационное число

Таблица А8.– Межатомные расстояния, валентные углы и свойства полиэдров для $K_{1.6}Na_{0.4}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Полиэдр	КЧ*	Тип связи	Межатомное расстояние / Å	Среднее межатомное расстояние / Å	Объем / Å ³	Индекс искажений	Квадратичное удлинение	Дисперсия угла связи / град ²	Угол Nb/Fe – O – P / град
[Na/K1O ₉]	9	3x Na/K1-O1 3x Na/K1-O3 3x Na/K1-O4	2.888(16) 3.13(2) 2.991(16)	3.0022	44.9877	0.02800	-	-	-
[Na/K2O ₉]	9	3x Na/K2-O2 3x Na/K2-O3 3x Na/K2-O1	2.721(17) 3.202(17) 2.982(17)	2.9688	48.6678	0.05558	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	3x Nb/Fe1-O3 3x Nb/Fe1-O4	2.01(3) 1.918(17)	1.9638	10.0216	0.02351	1.0056	17.8193	155.8(11) 158.4(11)
[Nb/Fe2O ₆]	6	3x Nb/Fe2-O2 3x Nb/Fe2-O1	1.963(17) 2.048(15)	2.0054	10.6829	0.02127	1.0048	14.6514	127.6(10) 161.7(11)
[P1O ₄]	4	1x P1-O2 1x P1-O1 1x P1-O4 1x P1-O3	1.528(16) 1.572(18) 1.512(18) 1.48(3)	1.5224	1.7998	0.01815	1.0046	17.4394	-

* - КЧ – координационное число.

Таблица А9.– Межатомные расстояния, валентные углы и свойства полиэдров для $K_{1.4}Na_{0.6}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Полиэдр	КЧ*	Тип связи	Межатомное расстояние / Å	Среднее межатомное расстояние / Å	Объем / Å ³	Индекс искажений	Квадратичное удлинение	Дисперсия угла связи / град ²	Угол Nb/Fe – О – Р / град
[Na/K1O ₉]	9	3x Na/K1-O1 3x Na/K1-O3 3x Na/K1-O4	2.88(4) 3.07(5) 2.92(5)	2.9588	43.5185	0.02530	-	-	-
[Na/K2O ₉]	9	3x Na/K2-O2 3x Na/K2-O3 3x Na/K2-O1	2.80(5) 3.20(4) 3.00(4)	2.9989	50.5125	0.04421	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	3x Nb/Fe1-O3 3x Nb/Fe1-O4	1.97(5) 1.97(4)	1.9716	10.1389	0.00116	1.0052	18.5963	155(3) 153(3)
[Nb/Fe2O ₆]	6	3x Nb/Fe2-O2 3x Nb/Fe2-O1	2.03(4) 1.97(4)	2.0012	10.6707	0.01540	1.0012	3.3427	132(3) 162(3)
[P1O ₄]	4	1x P1-O2 1x P1-O1 1x P1-O4 1x P1-O3	1.49(4) 1.54(4) 1.51(4) 1.53(6)	1.5161	1.7844	0.01080	1.0017	6.6972	-

* - КЧ – координационное число

Таблица А10.– Межатомные расстояния, валентные углы и свойства полиэдров для $K_{1.2}Na_{0.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

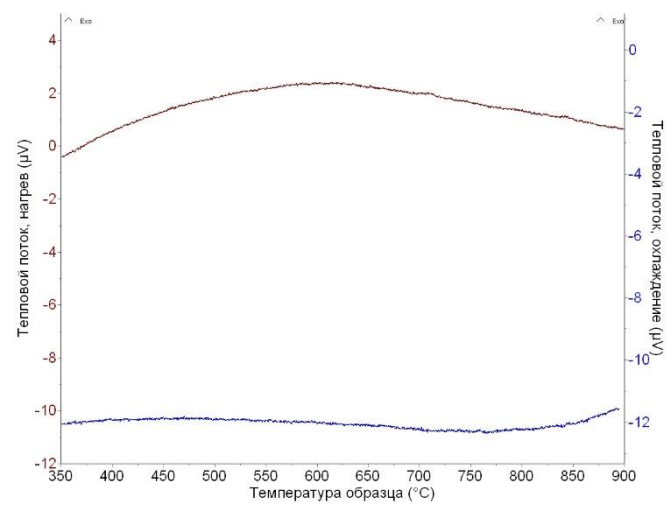
Полиэдр	КЧ*	Тип связи	Межатомное расстояние / Å	Среднее межатомное расстояние / Å	Объем / Å ³	Индекс искажений	Квадратичное удлинение	Дисперсия угла связи / град ²	Угол Nb/Fe – O – P / град
[Na/K1O ₉]	9	3x Na/K1-O1 3x Na/K1-O3 3x Na/K1-O4	2.89(4) 3.05(5) 2.94(4)	2.9589	43.2689	0.02139	-	-	-
[Na/K2O ₉]	9	3x Na/K2-O2 3x Na/K2-O3 3x Na/K2-O1	2.79(4) 3.21(4) 3.00(4)	2.9994	50.6811	0.04699	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	3x Nb/Fe1-O3 3x Nb/Fe1-O4	1.92(4) 1.99(4)	1.9555	9.8695	0.01688	1.0071	24.3802	154(3) 154(3)
[Nb/Fe2O ₆]	6	3x Nb/Fe2-O2 3x Nb/Fe2-O1	2.05(4) 1.97(4)	2.0102	10.8177	0.02078	1.0012	2.7170	131(3) 163(3)
[P1O ₄]	4	1x P1-O2 1x P1-O1 1x P1-O4 1x P1-O3	1.49(4) 1.52(4) 1.48(4) 1.58(5)	1.5177	1.7906	0.02224	1.0019	5.4780	-

* - КЧ – координационное число

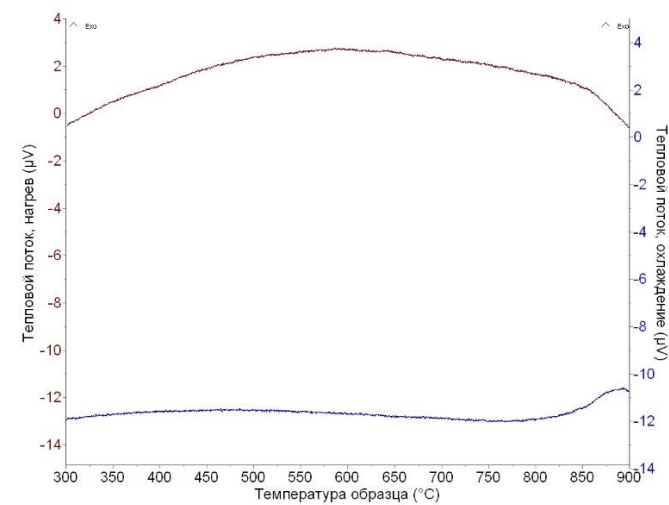
Таблица А11.– Межатомные расстояния, валентные углы и свойства полиэдров для $K_{0.2}Na_{1.8}Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$

Полиэдр	КЧ*	ЭКЧ*	Тип связи	Межатомное расстояние / Å	Среднее межатомное расстояние / Å	Объем / Å ³	Индекс искажений	Квадратичное удлинение	Дисперсия угла связи / град ²	Угол Nb/Fe – O – P / град
[Na/K1O ₆]	6	6.0000	6x Na/K1-O2	2.539(5)	2.5391	16.8541	0.00000	1.1881	726.9453	-
[Na/K2O ₈]	8	6.2557	2x Na/K2-O2 2x Na/K2-O2 2x Na/K2-O1 2x Na/K2-O1	2.356(9) 2.484(19) 2.674(10) 2.821(17)	2.5838	25.8524	0.06343	-	-	-
[Nb/Fe1O ₆]	6	5.9929	3x Nb/Fe1-O1 3x Nb/Fe1-O2	1.950(9) 1.973(5)	1.9614	10.0212	0.00587	1.0026	9.2957	154.7(6) 148.7(4)
[P1O ₄]	4	3.9731	2x P1-O1 2x P1-O2	1.506(9) 1.548(6)	1.5269	1.8260	0.01368	1.0005	1.5262	-

* - КЧ – координационное число.



(a)



(б)

Рисунок А3. — Кривые дифференциального термического анализа: (а) $\text{K}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$; (б) $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

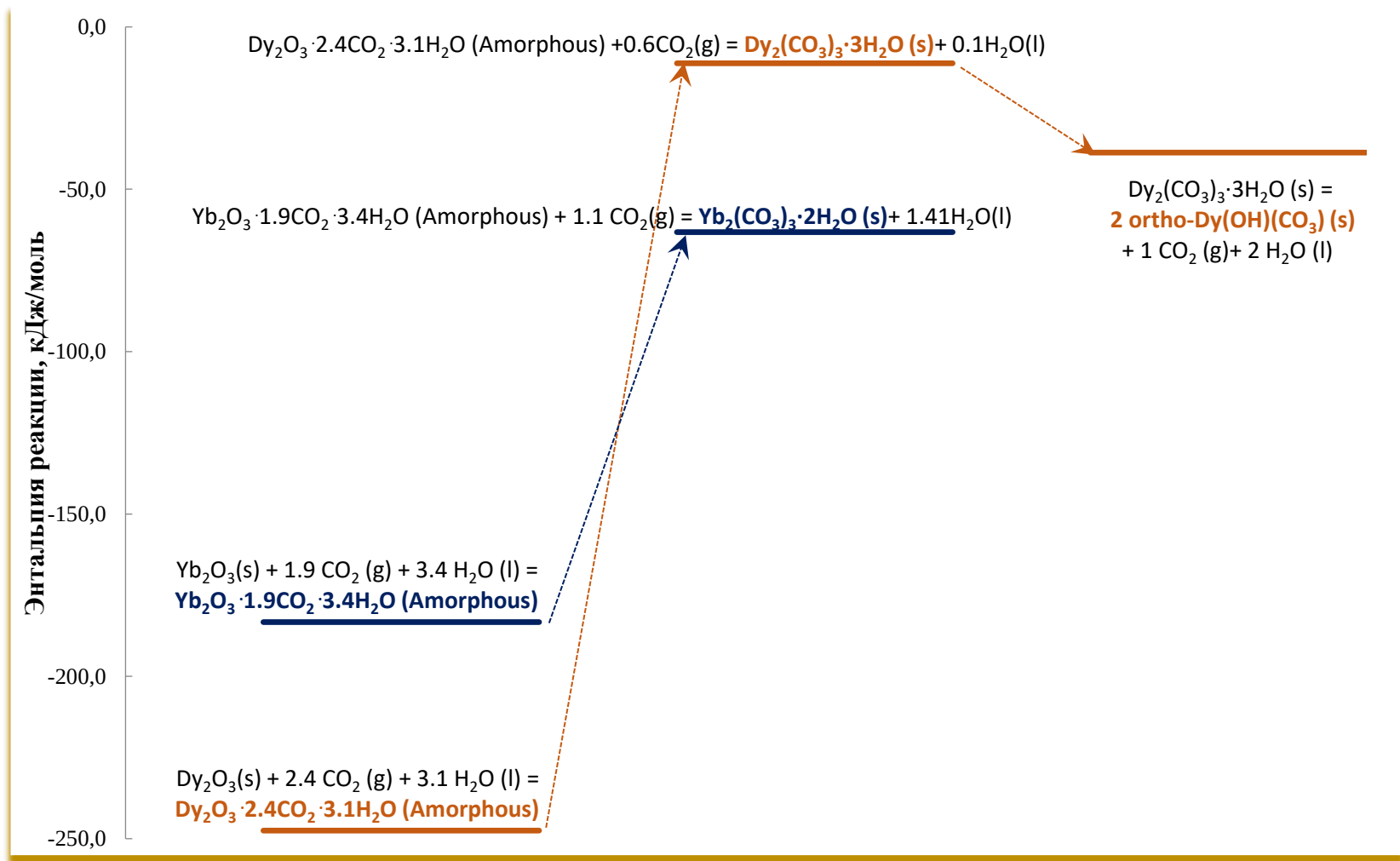


Рисунок А4. – Энтальпийная диаграмма превращений фаз в системах $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--}x\text{CO}_2\text{--}y\text{H}_2\text{O}$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1.— Термодинамические функции $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $M = 699.7138$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж/моль)
0	0	0	0	0
5	0.135	0.000145	0.0369	0.0000397
8	0.743	0.00129	0.206	0.000354
10	1.69	0.00366	0.466	0.000999
15	5.44	0.0205	1.78	0.00621
20	11.45	0.06194	4.121	0.02049
25	20.06	0.1401	7.575	0.04928
30	30.34	0.2654	12.11	0.09796
35	42.53	0.4471	17.68	0.1716
40	55.92	0.6928	24.22	0.2759
45	69.40	1.006	31.58	0.4153
50	81.94	1.385	39.56	0.5932
60	102.6	2.312	56.42	1.073
70	119.8	3.426	73.55	1.723
80	136.1	4.705	90.61	2.544
90	152.0	6.146	107.6	3.535
100	166.9	7.742	124.4	4.695
110	180.3	9.478	140.9	6.022
120	192.1	11.34	157.1	7.512
130	202.9	13.32	172.9	9.163
140	213.8	15.40	188.4	10.97
150	224.7	17.59	203.5	12.93
160	236.5	19.90	218.4	15.04
170	247.4	22.32	233.0	17.30
180	257.6	24.85	247.5	19.70
190	267.5	27.47	261.7	22.24
200	277.0	30.20	275.6	24.93
210	286.2	33.01	289.4	27.76
220	295.0	35.92	302.9	30.72
230	303.2	38.91	316.2	33.81
240	311.0	41.98	329.3	37.04
250	318.3	45.13	342.1	40.40
260	325.4	48.35	354.7	43.88
270	332.3	51.63	367.1	47.49
280	339.2	54.99	379.3	51.22
290	346.4	58.42	391.4	55.08
298.15	352.5	61.27	401.0	58.31
300	353.9	61.92	403.2	59.05
310	361.8	65.50	415.0	63.14
320	369.9	69.16	426.6	67.35

330	377.7	72.90	438.1	71.67
340	383.6	76.71	449.5	76.11
350	389	80.6	461	80.7
360	395	84.5	472	85.3
370	400	88.5	483	90.1
380	405	92.5	493	95.0
390	410	96.6	504	100
400	415	101	514	105
410	420	105	525	110
420	425	109	535	116
430	430	113	545	121
440	434	118	555	126
450	439	122	565	132
460	443	126	574	138
470	448	131	584	144
480	452	135	593	149
490	456	140	603	155
500	460	145	612	161
510	464	149	621	168
520	468	154	630	174
530	472	159	639	180
540	476	163	648	187
550	479	168	657	193
560	483	173	665	200
570	486	178	674	207
580	490	183	683	213
590	493	187	691	220
600	497	192	699	227
610	500	197	707	234
620	503	202	716	241
630	506	207	724	248
640	509	213	732	256
650	513	218	740	263
660	515	223	748	271
670	518	228	755	278
680	521	233	763	286
690	524	238	771	293
700	527	244	778	301
710	530	249	786	309
720	532	254	793	317
730	535	260	800	325
740	538	265	808	333
750	540	270	815	341
760	543	276	822	349
770	545	281	829	357
780	548	287	836	366
790	550	292	843	374
800	553	298	850	383

810	555	303	857	391
820	557	309	864	400
830	560	314	871	408
840	562	320	877	417
850	564	326	884	426
860	567	331	891	435
870	569	337	897	444
880	571	343	904	453
890	573	348	910	462
900	575	354	917	471
910	578	360	923	480
920	580	366	929	489
930	582	371	936	499
940	584	377	942	508
950	586	383	948	518
960	588	389	954	527
970	590	395	960	537
980	592	401	966	546
990	595	407	972	556
1000	597	413	978	566
1010	599	419	984	576
1020	601	425	990	585
1030	603	431	996	595
1040	605	437	1002	605
1050	607	443	1008	615
1060	609	449	1014	625
1070	611	455	1019	636
1080	613	461	1025	646
1090	615	467	1031	656
1100	618	473	1036	666
1110	620	480	1042	677
1120	622	486	1047	687
1130	624	492	1053	698
1140	626	498	1058	708

$ur(C_p^\circ(T)) = \pm 0.2\%$ ($T > 40$ K). $ur = \pm 0.2\%$ ($80 < T/K < 346$). $ur(p) = \pm 1\%$. (уровень достоверности = 0.68).

Таблица Б2.— Термодинамические функции $CsZr_2(PO_4)_3$; $M = 600.2679$ г·моль⁻¹. $p^\circ = 0.1$ МПа

T (K)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж/моль)
320	311	58.9	355	54.69
330	322	62.1	365	58.3
340	331	65.3	374	62.0
350	338	68.7	384	65.8

360	344	72.1	394	69.7
370	349	75.6	403	73.7
380	353	79.1	413	77.7
390	358	82.6	422	81.9
400	361	86.2	431	86.2
410	365	89.9	440	90.5
420	369	93.5	449	95.0
430	372	97.2	458	99.5
440	376	101	466	104
450	379	105	475	109
460	383	109	483	114
470	386	112	491	118
480	390	116	499	123
490	394	120	507	128
500	397	124	515	134
510	401	128	523	139
520	405	132	531	144
530	409	136	539	149
540	412	140	547	155
550	416	144	554	160
560	420	149	562	166
570	424	153	569	172
580	427	157	577	177
590	431	161	584	183
600	434	166	591	189
610	438	170	598	195
620	441	175	606	201
630	444	179	613	207
640	447	183	620	213
650	450	188	627	219
660	453	192	634	226
670	456	197	640	232
680	459	202	647	239
690	461	206	654	245
700	464	211	660	252
710	466	215	667	258
720	469	220	674	265
730	471	225	680	272
740	473	229	687	279
750	475	234	693	285
760	477	239	699	292
770	479	244	705	299
780	481	249	712	307
790	483	253	718	314
800	485	258	724	321
810	486	263	730	328
820	488	268	736	335
830	490	273	742	343

840	491	278	748	350
850	493	283	753	358
860	495	288	759	365
870	497	293	765	373
880	498	298	771	381
890	500	303	776	388
900	502	308	782	396
910	504	313	787	404
920	506	318	793	412
930	508	323	798	420
940	510	328	804	428

Таблица Б3.— Термодинамические функции CsMgPO_4 ; $M = 252.1818 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. $p^\circ = 0.1 \text{ МПа}$

$T \text{ (К)}$	$C_p^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/моль)	$S^\circ(T)$ (Дж/(К·моль))	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж/моль)
340	132.0	29.0	182	32.9
350	134.7	30.3	186	34.8
360	136.9	31.7	190	36.5
370	138.7	32.9	194	38.8
380	140.2	34.4	197	40.4
390	141.5	35.7	201	42.8
400	142.7	37.2	205	44.6
410	143.8	38.5	208	46.7
420	144.9	39.8	211	48.9
430	145.9	41.5	215	51.1
440	146.9	42.8	219	53.4
450	147.9	44.5	222	55.4
460	148.9	45.9	225	57.8
470	149.9	47.3	229	60.2
480	151.0	48.7	232	62.7
490	152.2	50.5	235	64.4
500	153.3	52.0	238	66.9
510	154.5	53.4	241	69.5
520	155.7	54.9	244	72.2
530	156.9	56.8	247	74.0
540	158.1	58.4	250	76.8
550	159.4	59.9	254	79.6
560	160.6	61.5	256	82.0
570	161.9	63.0	259	84.8
580	163.2	64.6	262	87.3
590	164.5	66.2	264	89.8
600	165.7	67.8	268	92.8
610	167.0	69.5	270	95.4
620	168.2	71.1	273	97.9

630	169.4	72.8	276	101
640	170.6	74.5	279	104
650	172	76.2	281	106
660	173	77.9	284	109
670	174	79.7	286	112
680	175	81.4	289	115
690	176	83.2	291	118
700	178	84.9	294	121
710	179	86.7	296	124
720	180	88.5	299	127
730	181	90.3	301	130
740	182	92.1	304	133
750	183	93.9	306	136
760	184	95.8	309	139
770	185	97.6	311	142
780	185	99.5	314	145
790	186	101.3	316	148
800	187	103.2	318	151
810	188	105.1	321	155
820	189	107.0	323	158
830	190	108.9	325	161
840	191	110.8	328	164
850	192	112.7	330	168
860	192	114.6	332	171
870	193	116.5	334	174
880	194	118.5	336	178
890	195	120.4	339	181
900	196	122.4	341	184
910	197	124.3	343	188
920	198	126.3	345	191
930	198	128.3	347	195
940	199	130.3	349	198
950	200	132.3	352	202

Таблица Б4.– Абсолютные энтропии и теплоемкости простых веществ, необходимые для расчета стандартных энтропий образования $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ из элементов при 298.15K и их зависимостей от температуры

Вещество	$S^\circ(298.15\text{K}), (\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})) [1]$	$C_p^\circ(298.15\text{K}), (\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})) [1]$
Cs (к, куб.)	85.228±0.209	32.174±0.083
Zr (к, гекс.)	38.994±0.167	25.355±0.209
Mg (к, гекс.)	32.677±0.083	24.894±0.083
P (к, куб. белый)	41.086±0.083	23.848±0.041
O ₂ (г)	205.036±0.033	29.350±0.008

Таблица Б5.– Абсолютные энтропии и теплоемкости оксидов, необходимые для расчета энтропий образования $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ из оксидов при 298.15K и их зависимостей от температуры

Вещество	$S^\circ(298.15\text{K}), (\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})) [1]$	$C_p^\circ(298.15\text{K}), (\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})) [1]$
Cs ₂ O (к.)	146.858±0.627	75.981±0.209
ZrO ₂ (к., монокл., бадделеит)	50.375 ± 0.418	56.191 ± 0.292
MgO (к., куб., периклаз)	27.070 ± 0.209	37.195 ± 0.209
P ₄ O ₁₀ (к., гекс.)	228.864 ± 0.836	211.710±0.418

Таблица Б6.– Коэффициенты полиномиальных уравнений температурной зависимости теплоемкости для оксидов, используемые для расчета температурной зависимости термодинамических функций образования из оксидов

Оксид*	ZrO ₂ (до 1478K) [2]	MgO (до 3105K) [2]	P ₄ O ₁₀ (до 1500K) [2]
тип полинома	$C_p^o = A + B \cdot T + C \cdot (T)^2 + D \cdot (T)^3 + E \cdot (T)^4$		
A	69.20001	47.25995	67.70925
B	8.548290	5.681621	576.4548
C	–0.862921	–0.872665	–219.7520
D	0.246374	0.104300	18.93072
E	–1.382767	–1.053955	–0.774806

* значения теплоемкости Cs₂O (к) экстраполировали в области температур от 298.15 до 763 К по уравнению:

$$C_p^o = 66.024 + 0.033461 \cdot T \text{ (Дж/(К·моль)) [3].}$$

Таблица Б7.– Стандартные энтальпии образования, абсолютные энтропии и теплоемкости веществ, необходимые для расчета термодинамических функций реакций получения $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ при 298.15K и их зависимостей от температуры

Вещество	$\Delta H_f^0(298.15\text{K}).$ кДж·моль ⁻¹ [1]	$S^0(298.15\text{K}).$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ [1]	$C_p^0(298.15\text{K}).$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ [1]
CsCl (к., куб)	– 442.437±0.251	101.169±0.209	52.467 ± 0.209
NH ₄ H ₂ PO ₄ (к., тетр.)	–1445.572 ± 2.552	151.962±0.418	142.256±0.418
NH ₃ (г)	– 46.19 1 ± 0.292	192.631 ± 0.125	35.564 ± 0.083
H ₂ O (г)	– 241.818 ± 0.041	188.723 ± 0.050	33.576 ± 0.012
HCl (г)	– 92.299 ± 0.041	186.790 ± 0.033	29.133 ± 0.008
CsNO ₃ (к)	– 505.720 ± 0.585	153.720±0.292	95.813 ± 0.209
NO ₂ (г)	33.472 ± 0.836	240.161±0.167	37.488±0.125

Таблица Б8.– Температурная зависимость функций Гиббса образования участников реакции (4.1.8.6) и (4.1.8.7)

Т, К	Функции Гиббса образования $\Delta_{f,el}G^0(T)$, кДж·моль ⁻¹ [4]								
	Cs ⁺ (р-р)	ZrSiO ₄ (к)	Mg ²⁺ (р-р)	H ₂ PO ₄ ⁻ (р-р)	SiO ₂ (кварц)	H ₂ O (ж)	OH ⁻ (р-р)	CsZr ₂ (PO ₄) ₃ (к)	Cs ₂ Mg _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃ (к)
298.15	–291.75	–2023.951	–454.826	–1129.31	–856.443	–237.245	–157.143	–4964.4	–5150.4
323.15	–294.428	–1899.8012	–454.324	–1115.22	–851.83	–233.121	–150.982	–4936.7	–5119.5
373.15	–299.533	–1880.6462	–453.405	–1085.96	–842.71	–225.069	–137.606	–4881.4	–5057.7

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В ПРИЛОЖЕНИИ Б

1. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1965–1981.
2. Chase M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9. 1998. P.1-1951.
3. Flotow H.E., Osborne D.W. The heat capacity of cesium monoxide (Cs_2O) from 5 to 350 K and the Gibbs energy of formation to 763 K // J. Chem. Thermodynamics. 1974. Vol. 6. Issue 2. P. 135-140. DOI: 10.1016/0021-9614(74)90256-0.
4. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.