

На правах рукописи



АСАБИНА ЕЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ,
d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ И ЖЕЛЕЗА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород - 2006

166с. 188- 215

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Петьков Владимир Ильич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Воротынцев Владимир Михайлович
(Нижегородский государственный
технический университет)

доктор химических наук, профессор
Еллиев Юрий Ефремович
(Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова

Защита состоится "10" октября 2006 г. в "10" часов на заседании
диссертационного совета Д 212.166.08 при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород,
пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан "4" сентября 2006 г..

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное изучение фосфатов каркасного строения обусловлено их свойствами: высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением, способностью включать в кристаллическую структуру катионы разного заряда и размера, что делает перспективной дальнейшее развитие работ по синтезу и исследованию новых фосфатов. Эти вещества рассматриваются в качестве основы функциональных керамик для различных областей техники и матричных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, в том числе, с высокими концентрациями щелочных металлов. Возможность включения разнородных щелочных металлов в труднорастворимую устойчивую структуру является важным достоинством фосфатов каркасного строения. Введение в состав таких фосфатов железа вместо часто используемых металлов IVB группы (титана, циркония, гафния) позволяет разрабатывать более дешевые монофазные матрицы и материалы с требуемыми свойствами.

Среди известных фосфатов, содержащих щелочные металлы, d-переходные металлы IV группы и железо, широко распространены и представляют практическую значимость структурные аналоги фосфата натрия-циркония (NZP), вольфрамата скандия и сульфата калия-магния (лангбейнит). Индивидуальный набор свойств соединений каждого структурного типа обусловлен особенностями их строения. Поэтому синтез новых веществ с плавно изменяющимися катионными составами, установление кристаллохимических закономерностей в рядах фосфатов и исследование их свойств представляет интерес для неорганической химии и кристаллохимии и позволяет перейти к разработке научно-обоснованных способов химического дизайна материалов с требуемым уровнем физико-химических характеристик.

Целью работы является синтез, комплексное физико-химическое исследование каркасных фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа и прогноз областей их применения.

Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были

поставлены следующие задачи: 1) выбор объектов исследования, методов их синтеза и экспериментального изучения физико-химических свойств; 2) выявление закономерностей структурообразования индивидуальных веществ и твердых растворов на их основе; 3) установление взаимосвязей между строением фосфатов и их свойствами, включая термодинамические характеристики, ионную проводимость и устойчивость к разрушающим факторам окружающей среды.

Научная новизна работы. Впервые получены соединения и твердые растворы в системах щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа: $A_{1-x}A'_xM_2(PO_4)_3$ ($A, A' = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Ti, Hf$), $A_{1-x}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ и $Na_3M(PO_4)_3$, установлены их структурные типы, оптимизированы методики получения новых веществ. Изучены кристаллические структуры новых фосфатов и выявлены особенности их строения. Получены новые данные о физико-химических свойствах синтезированных соединений, включая устойчивость в гидролитических условиях, ионопроводящие и теплофизические свойства. По данным исследования термодинамических свойств каркасных фосфатов выявлены факторы, определяющие условия получения двойных фосфатов и области смещения при образовании ими твердых растворов.

Практическая значимость работы. Данные об областях реализации каркасной структуры новых фосфатов переменного состава и отработанные методики их синтеза являются практически значимыми при разработке конструкционных и функциональных керамик: огнеупорных и теплоизоляционных материалов, твердых электролитов. Результаты проведенных исследований могут быть востребованы при создании минералоподобных матриц, способных включать как радиоактивные, так и технологические элементы, присутствующие в отходах ядерно-топливного цикла. Способность к прочной фиксации в кристаллической структуре щелочных металлов в значительных концентрациях важна при утилизации отходов пирозлектрохимических технологий переработки отработанного ядерного топлива, основанных на реакциях, протекающих в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Полученные в работе данные о строении и свойствах новых соединений могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по

неорганической химии, химии твердого тела. Рентгенографические данные

~~некоторых новых фосфатов вошли в международную базу рентгеновской дифракции~~

(2 соединения) и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

- данные о синтезе новых фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа, оптимизация методик их получения;
- закономерности фазообразования в системах $A_{1-x}A'_xM_2(PO_4)_3$ ($A, A' = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Ti, Hf$), $A_{1-x}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ и $Na_3M(PO_4)_3$; сравнительный анализ концентрационных границ существования различных структурных типов (NZP, вольфрамата скандия и лангбейнита) в рядах титан-, цирконий- и гафнийсодержащих фосфатов;
- результаты изучения кристаллических структур каркасных фосфатов, содержащих щелочные металлы, составов $A_{0.5}A'_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, $A_2FeTi(PO_4)_3$ и $Na_3Hf(PO_4)_3$; выявление зависимости их строения от размера внекаркасных катионов;
- установление взаимосвязи между строением фосфатов и их теплофизическими характеристиками, гидролитической устойчивостью и электропроводностью; результаты исследования термодинамических аспектов синтеза и устойчивости каркасных фосфатов, содержащих щелочные металлы.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы представлены на Первой Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Нижний Новгород, 2001 г.), III и IV Национальных кристаллохимических конференциях (Черноголовка, 2003 и 2006 г.г.), XV Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург, 2003 г.), Четвертой Российской конференции по радиохимии (Озерск, 2003 г.), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004» (Москва, 2004 г.), 16 Международной конференции по химии фосфора (Бирмингем, Великобритания, 2004 г.), 18 Международной конференции ИЮПАК по химической термодинамике (Пекин, Китай, 2004 г.), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004» (Екатеринбург, 2004 г.), XV Международной конференции по химической

термодинамика в России (Москва, 2005 г.), 4 Международном Симпозиуме по неорганическим фосфатным материалам (Касугай, Япония, 2005 г.).

По теме диссертации опубликовано 12 статей в Российских и зарубежных журналах и тезисы 11 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 138 страницах печатного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 46 рисунков и 24 таблицы. Список цитируемой литературы включает 180 наименований.

Благодарности. Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского под руководством к.х.н., доцента В.И. Петькова, которому автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы. Часть экспериментов проведена автором в Центре точных калориметрических исследований НИИ химии при ННГУ, на кафедрах химической технологии, радиохимии, кристаллографии и кристаллохимии МГУ им. М.В. Ломоносова, в лаборатории радиоэкологии Института экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка). Автор искренне благодарит Н.Н. Смирнову, А.В. Маркина, Т.А. Быкову, Б.И. Лазоряка, К.В. Похолка, Ю.К. Кабалова, Е.Р. Гобечию, А.Р. Котельникову, А.М. Ковальского, оказавших содействие в выполнении исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 02-03-32181, 05-03-32127), Минобрнауки РФ (проект № 4663), ФЦП «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы», ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Каркасные фосфаты щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и элементов в степени окисления +3: фазообразование, структурные особенности, свойства (литературный обзор)

Данный раздел содержит обзор публикаций, посвященных синтезу, строению и

кристаллохимический анализ структур каркасных соединений позволил заключить, что для фосфатов со смешанными октаэдро-тетраэдрическими каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^P\}_{3\infty}$ (L – октаэдрически координированный катион) наиболее часто реализуются структурные типы NZP, вольфрамата скандия и лангбейнита. Рассмотренные структурные типы характерны для фосфатов, каркас которых образован катионами в степенях окисления +4 и +3, а полости заселяют низкозарядные катионы. Важными свойствами таких веществ являются низкое тепловое расширение, гидролитическая и радиационная устойчивость, ионная проводимость. Сведения о термодинамических характеристиках каркасных фосфатов в литературе крайне ограничены.

Систематизированы и критически рассмотрены имеющиеся данные о двойных фосфатах щелочных металлов и d-переходных металлов IV группы, а также щелочных металлов и элементов в степени окисления +3. Среди них структуры с октаэдро-тетраэдрическими каркасами реализуются при формульных составах $A_nM_{2.25-0.25n}(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf; n = 1$ и 5) и $A_3R_2(PO_4)_3$ (R – элемент в степени окисления +3). Отрывочные сведения о твердых растворах на основе этих соединений затрудняют анализ фазообразования в системах тройных фосфатов в широком интервале элементных составов.

Глава 2. Синтез сложных фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа и экспериментальные методы их исследования

В работе предстояло синтезировать и экспериментально исследовать:

- тройные фосфаты, содержащие разносортные щелочные металлы $A_{1-x}A'_xM_2(PO_4)_3$ ($A, A' = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Ti, Hf; 0 \leq x \leq 1$);
- тройные фосфаты щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа $A_{1+x}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Ti, Hf; 0 \leq x \leq 2$);
- двойные фосфаты щелочного металла (натрия) и d-переходных металлов IV группы $NaM_2(PO_4)_3$ и $Na_5M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$).

Для получения образцов применялись метод совместного осаждения из водных растворов и твердофазный способ. Фосфаты $Na_{1-x}K_xTi_2(PO_4)_3$ синтезированы также методом ионного обмена в гидротермальных условиях. Керамику для изучения свойств получали прессованием синтезированных

порошков в форме цилиндров и последующим их отжигом.

Гомогенность и химический состав образцов подтверждены методами электронного микронзондового, атомно-абсорбционного анализов и аналитических методик элементного анализа. Рентгенографическое исследование проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-3.0. Съемку рентгенограмм для уточнения кристаллических структур по порошковым данным проводили на дифрактометрах Thermo ARL XTRA, АДП-2 и STOE STUDY MP в CuK_α -излучении. ИК-спектры поглощения образцов записывали на спектрофотометре Specord-75 IR. Мессбауэровские спектры фосфатов получены на спектрометре электродинамического типа с многоканальным импульсным анализатором.

Термическое поведение образцов исследовано методом дифференциально-термического анализа на установке КАРАТ (298-1273 К). Для измерения теплоемкости использовали адиабатический (БКТ-3.07) и динамический (АДКТТМ) калориметры. Исследования реакций растворения веществ в растворе HF проводили в микрокалориметре ДАК-1-1-А. Теплопроводность фосфатов измеряли методом монотонного разогрева на приборе ИТ-л-400. Гидролитическую устойчивость фосфатов изучали в аппарате Сокслетта в динамическом режиме при 363 К. Электропроводность измеряли двухконтактным методом с помощью мостов переменного тока Р-5083 и Е7-12.

Глава 3. Закономерности фазо- и структурообразования в рядах сложных фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа

3.1. Фазообразование в системах $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$). Кристаллические структуры фосфатов $\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

Фосфаты $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ получены при 1073-1173 К. После отжига при 1473 К наблюдалось их частичное разложение. Монофазные кристаллические образцы $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезированы при 1373-1473 К и не претерпевали какого-либо изменения при отжиге до 1573 К.

По результатам рентгенофазового анализа в изученных системах установлено образование твердых растворов NZP-строения или смесей NZP-фаз. Индицирование дифрактограмм проведено с использованием известных

структурных аналогов $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{AHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$). В рядах фосфатов в интервалах однофазных составов (рис. 1а, б) наблюдается плавное смещение дифракционных максимумов и изменение параметров ячеек с ростом x .

ИК-спектры однофазных образцов (рис. 1в) по положению и форме полос поглощения подобны и типичны для ортофосфатов NZP-строения с пр. гр. $R\bar{3}c$. Полосы в области $1250\text{--}950\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным, в области $650\text{--}430\text{ см}^{-1}$ – к деформационным колебаниям PO_4 -тетраэдров.

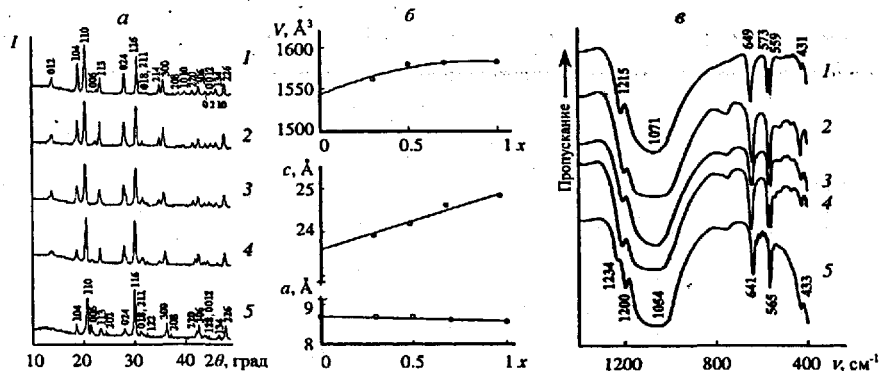


Рис. 1. Дифрактограммы (а), параметры элементарных ячеек (б) и ИК-спектры (в) фосфатов $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 1.0 (5).

Для изучения распределения катионов A^+ и A^{2+} в фазах переменного состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ проведено уточнение кристаллических структур фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ методом Ритвельда (рис. 2).

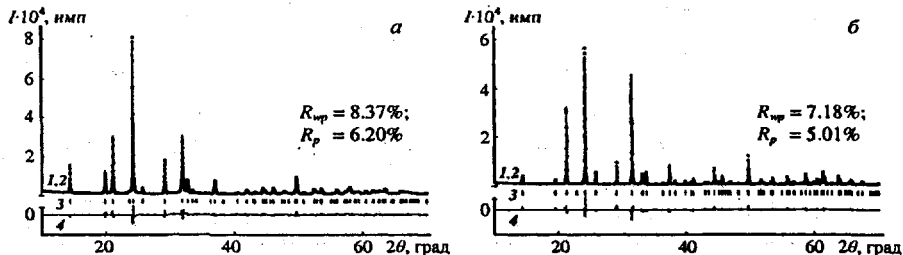


Рис. 2. Фрагменты экспериментальной (1), вычисленной (2), штрих- (3) и разностной (4) дифрактограмм фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б). Экспериментальные дифрактограммы показаны •, вычисленные – сплошной линией.

Основу структуры изученных фосфатов составляет каркас из TiO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 3). Фрагменты из двух октаэдров и трех тетраэдров формируют колонки вдоль оси c . Катионы щелочных металлов статистически распределяются в полностью занятых октаэдрически координированных позициях, находящихся в полостях каркаса внутри колонок.

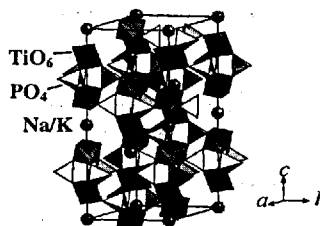


Рис. 3. Структура $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов титана и щелочных металлов от размеров катионов A^+ (A^+) носит монотонный характер (рис. 4). При вхождении катионов больших размеров в полости структуры увеличение длин связей щелочной металл-кислород приводит к росту параметра c . Возникающее изменение длин связей и валентных углов в октаэдрах влечет за собой деформацию связанных с ними PO_4 -тетраэдров (рис. 5). Скоррелированный поворот тетраэдров сокращает расстояние между параллельными колонками и приводит к уменьшению параметра a .

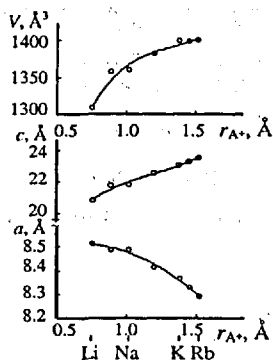


Рис. 4. Изменение параметров ячеек $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ и тройных $\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ фосфатов в зависимости от радиуса катионов щелочных металлов.

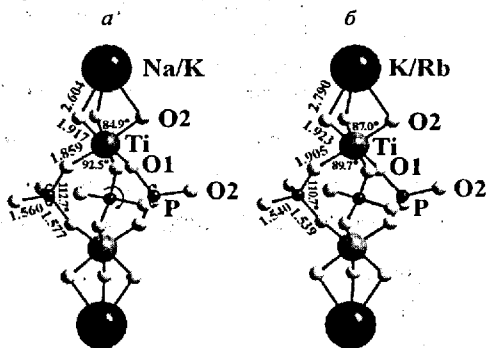


Рис. 5. Деформации структурных фрагментов каркаса в зависимости от радиуса катионов щелочных металлов во внекаркасных позициях M1: $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б).

На основе полученных ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$) и литературных ($\text{M} = \text{Zr}$) данных проведено обобщение результатов исследований фазообразования в системах твердых растворов NZP-строения состава $\text{A}_1\text{A}'_2\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (табл. 1).

Таблица 1. Концентрационные пределы существования твердых растворов в системах $A_{1-x}A'_xM_2(PO_4)_3$ ($M=Ti, Zr, Hf$) (структурный тип NZP, пр. гр. $R\bar{3}c$)

A	A'	Ti		Zr		Hf
		x	$\Delta d/d_1, \%$	x	$\Delta d/d_1, \%$	x
Li	Na	$0 \leq x \leq 1$	9	$0 \leq x \leq 1$	11	$0 \leq x \leq 1$
	K	Смесь фаз	21	Смесь фаз	24	Смесь фаз
Na	K	$0 \leq x \leq 1$	11	$0 \leq x \leq 1$	10	$0 \leq x \leq 1$
	Rb	$0 \leq x \leq 0.3, 0.7 \leq x \leq 1$	15	$0 \leq x \leq 1$	11	$0 \leq x \leq 1$
	Cs	$0 \leq x \leq 0.2$	–	$0 \leq x \leq 0.3, 0.7 \leq x \leq 1$	13	$0 \leq x \leq 0.3, 0.7 \leq x \leq 1$
K	Rb	$0 \leq x \leq 1$	4	$0 \leq x \leq 1$	1	$0 \leq x \leq 1$
	Cs	$0 \leq x \leq 0.3$	–	$0 \leq x \leq 1$	3	$0 \leq x \leq 1$
Rb	Cs	Смесь фаз	–	$0 \leq x \leq 1$	2	$0 \leq x \leq 1$

$$* \Delta d/d_1 = [d_{A-O} - d_{A'-O}]/d_{A-O}.$$

Концентрационные пределы существования твердых растворов в системах титан-, цирконий- и гафнийсодержащих фосфатов зависят от относительной разности межатомных расстояний щелочной металл-кислород $\Delta d/d_1$ в двойных фосфатах ($AM_2(PO_4)_3$ и $A'M_2(PO_4)_3$). Непрерывные ряды твердых растворов существуют при комнатной температуре, если $\Delta d/d_1 \leq 11\%$. При $\Delta d/d_1 \geq 21\%$ заметных замещений не наблюдается. Поскольку $r_{Hf^{4+}} \approx r_{Zr^{4+}}$, в системах цирконий- и гафнийсодержащих фосфатов наблюдаются сходные картины фазообразования.

В рядах титансодержащих фосфатов происходит снижение границ смесимости при введении в их состав катионов Cs^+ , крупных по сравнению с размерами полостей каркаса $\{[Ti_2(PO_4)_3]\}_3$. Образование фосфата $CsTi_2(PO_4)_3$ ($x = 1$) не установлено, но совместно с катионами меньшего по размеру щелочного металла катионы цезия способны разместиться в полостях титансодержащего NZP-каркаса.

3.2. Фазообразование в системах $A_{1-x}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Ti, Hf$). Кристаллические структуры фосфатов $A_2FeTi(PO_4)_3$.

Фосфаты этих систем получены при 1073-1173 К. Верхние пределы их термической стабильности для литий- и натрийсодержащих систем составляют ~1223-1273 К, для калий-, рубидий- и цезийсодержащих систем ≥ 1373 К.

В системе $Li_{1-x}Fe_xTi_2(PO_4)_3$ в области составов $0 \leq x \leq 0.5$ сохраняется ромбоэдрическая симметрия структуры (тип NZP). Увеличение концентрации лития и железа ($0.8 \leq x \leq 2.0$) приводит к получению монофазных образцов ромбической симметрии (тип вольфрамата скандия). Согласно литературным данным, в системе

$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ получены ромбические фосфаты с $0.3 \leq x \leq 1.5$. Фосфаты $\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$) кристаллизуются в NZP-структуре, причем моноклинное искажение ячейки наблюдается только для крайнего члена с $x=2$. В системах $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ твердые растворы не получены, фосфаты с $x=1$ кристаллизуются в структурном типе лангбейнита.

Для выявления особенностей распределения катионов в каркасе тройных фосфатов проведено исследование соединений $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ с помощью мессбауэровской спектроскопии (рис. 6). Спектры $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ описываются одним дублетом. Удовлетворительные результаты для спектров $\text{K}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ получены при их разложении на два дублета, отношение площадей которых близко к 1 (табл. 2).

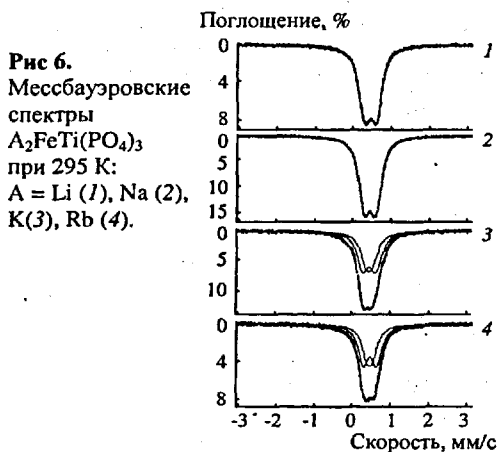


Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров фосфатов $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$

Фосфат	δ^* , мм/с	Δ^{**} , мм/с	Γ^{***} , мм/с
$\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	0.45(1)	0.30(1)	0.34(1)
$\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	0.45(1)	0.30(1)	0.34(1)
$\text{K}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	0.47(1)	0.38(1)	0.32(1)
	0.47(1)	0.18(1)	0.32(1)
$\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	0.47(1)	0.35(1)	0.31(1)
	0.46(1)	0.15(1)	0.31(1)

* δ – химический сдвиг;

** Δ – квадрупольное расщепление;

*** Γ – полная ширина линии на полувысоте

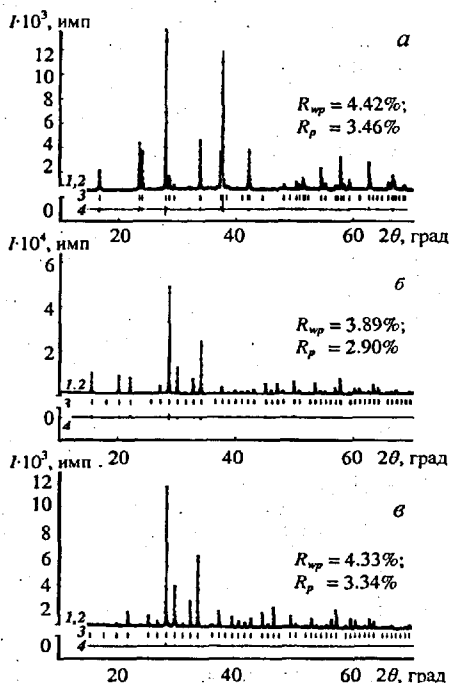
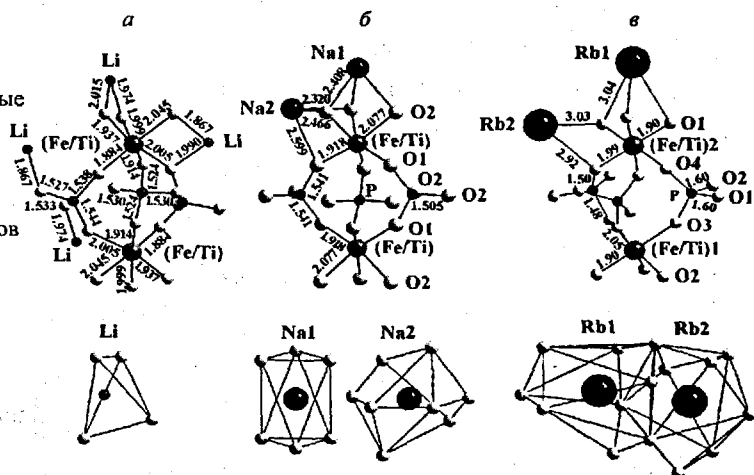


Рис 7. Фрагменты экспериментальной (1) вычисленной (2), штрих- (3) и разностной (4) дифрактограмм $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{K}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (б) и $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (в).

Эти данные находятся в согласии с известными из литературы ($A = \text{Li}$) и полученными в работе ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, рис. 7) результатами структурных исследований. В структурах $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ катионы Fe^{3+} и Ti^{4+} совместно заселяют один тип каркасных позиций, в структурах $\text{K}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ они статистически распределяются по каркасным позициям двух типов. Общей характерной чертой этих структур являются фрагменты из двух $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -октаэдров и трех PO_4 -тетраэдров (рис. 8). В фосфате $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ колонки таких фрагментов ориентированы вдоль двух непересекающихся направлений, в $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ – вдоль одного, а в $\text{K}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ – вдоль четырех. Различная укладка одинаковых фрагментов каркаса приводит к разным размерам, форме, расположению и числу возникающих полостей. Катионы Li^+ располагаются в небольших тетраэдрически координированных полостях структуры типа вольфрамата скандия, катионы Na^+ заселяют октаэдрические и восьмикоординированные полости NZP-структуры, крупные катионы K^+ и Rb^+ располагаются в девятикоординированных полостях структуры типа лангбейнита.

Рис. 8. Структурные деформации каркаса и координация катионов щелочных металлов во внекаркасных позициях в зависимости от их радиуса: $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (в).



Результаты исследования фазообразования в системах $\text{A}_{1+x}\text{Fe}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$ обобщены с литературными данными по цирконийсодержащим фосфатам (табл. 3).

Таблица 3. Структурные типы и концентрационные пределы их реализации в системах $A_{1+x}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$)

Состав			Структурный тип	Состав			Структурный тип
A	M	x		A	M	x	
Li	Ti	$0 \leq x \leq 0.5$	NZP	Rb	Ti, Hf	$x=0$	NZP
		$0.5 < x < 0.8$	Смесь фаз			$0 < x < 1$	Смесь фаз
		$0.8 \leq x \leq 2.0$	SW*			$x=1$	Лангбейнит
	Zr	$x=0$	NZP, SW		Zr	$1 < x \leq 2$	Смесь фаз
		$x=1$	SW			$x=0$	NZP
		$x=2$	SW			$x=1$	Лангбейнит
Na	Hf	$x=0$	NZP	Cs	Zr	$x=2$	Смесь фаз
		$0 < x \leq 0.3$	Смесь фаз			$x=0$	NZP
		$0.3 \leq x \leq 1.5$	SW			$x=1$	Лангбейнит
	Ti, Zr, Hf	$x=2$	SW		Hf	$x=2$	Смесь фаз
		$0 \leq x \leq 2.0$	NZP			$x=0$	NZP
						$0 < x < 1$	Смесь фаз
K	Ti, Hf	$x=0$	NZP			$x=1$	Лангбейнит
		$0 < x < 1$	Смесь фаз			$x=1$	Лангбейнит
		$x=1$	Лангбейнит			$1 < x \leq 2$	Смесь фаз
		$1 < x < 2$	Смесь фаз				
	Zr	$x=2$	$K_3Fe_2(PO_4)_3$				
	Zr	$x=0$	NZP				
		$x=1$	Лангбейнит				
		$x=2$	$K_3Fe_2(PO_4)_3$				

* Структурный тип вольфрамата скандия

3.3. Фазообразование соединений $Na_5M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$).

Кристаллическая структура фосфата $Na_5Hf(PO_4)_3$.

В литературе известны NZP-фосфаты $Na_5Ti(PO_4)_3$ и $Na_5Zr(PO_4)_3$ с максимальным числом катионов Na^+ в полостях и каркасе структуры. В настоящей работе синтезированы соединения $Na_5M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$) и изучена структура нового фосфата $Na_5Hf(PO_4)_3$. Фосфат $Na_5Hf(PO_4)_3$ получен при 1023 К, температура его плавления составляет 1073 К.

Исследованные соединения кристаллизуются в пр. гр. R32 (табл. 4). В ИК-спектре $Na_5Hf(PO_4)_3$

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек $Na_5M(PO_4)_3$ (пр. гр. R32)

M	$r_{M^{4+}}$, Å	Параметры элементарной ячейки		
		a, Å	c, Å	V, Å ³
Ti	0.61	9.064(4)	21.70(4)	1544
Zr	0.72	9.162 (9)	22.27 (2)	1619
Hf	0.71	9.15600(6)	22.2514(2)	1615.47

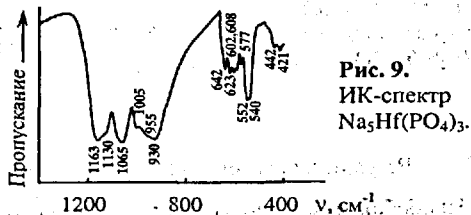


Рис. 9. ИК-спектр $Na_5Hf(PO_4)_3$.

проявляется шесть полос в области валентных колебаний и девять – в области деформационных (рис. 9).

Кристаллическая структура фосфата $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции (рис. 10). В колонках, образующих структурный каркас этого соединения (рис. 11), наблюдается чередование натрийсодержащих и гафнийсодержащих группировок из двух октаэдров и трех тетраэдров. Заселение катионами Na^+ и Hf^{4+} каркасных позиций является упорядоченным, а не статистическим, вследствие значительной разницы длин связей металл-кислород и различия химической природы этих катионов. Помимо каркасных позиций, катионы Na^+ полностью заселяют позиции в полостях с к. ч. 6 и 8.

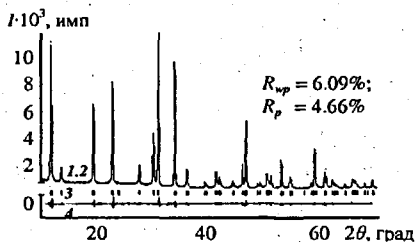


Рис. 10. Фрагмент экспериментальной (1), вычисленной (2), штрих- (3) и разностной (4) дифрактограмм $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$.

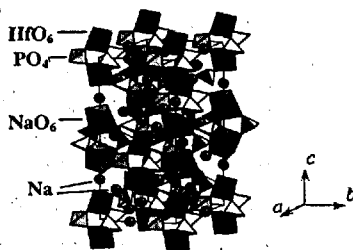


Рис. 11. Структура $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$.

Структурные искажения изученных фосфатов зависят от размера катиона M^{4+} : в небольшой по размеру ячейке фосфата $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (табл. 4) не наблюдается разупорядочения катионов Ti^{4+} при комнатной температуре. В структурах соединений $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ часть позиций Zr^{4+} и Hf^{4+} расщеплена на две смещенные от центра искаженного октаэдра позиции.

Проведенные исследования в сочетании с известными литературными данными со сходными по строению и свойствам каркасными фосфатами, содержащими Sc, Cr и Fe, позволяют выявить общие закономерности структурообразования каркасных фосфатов, содержащих в полостях щелочные металлы (табл. 5).

Для соединений и твердых растворов с одним катионом-компенсатором на формульную единицу, наиболее характерна кристаллизация в NZP-типе структуры. При числе катионов-компенсаторов, равном двум и трем, строение

зависит от размера щелочного катиона: с его увеличением в рядах изоформульных фосфатов $A_2RM(PO_4)_3$ и $A_3R_2(PO_4)_3$ наблюдаются морфотропные переходы. Для натрийсодержащих фосфатов возможна наиболее широкая область реализации составов до достижения максимального заполнения полостей NZP-каркаса.

Таблица 5. Каркасные фосфаты $A_p^+ [L_2(PO_4)_3]^{p-}$ (A – щелочной металл)*

p	Формульный состав	A	Структурный тип
1	$A[M_2(PO_4)_3]$ $A_{1-x}A'_x[M_2(PO_4)_3]$	Li, Na, K, Rb, Cs	NZP
2	$A_2[RM(PO_4)_3]$	Li Na K, Rb, Cs	SW NZP Лангбейнит
3	$A_3[R_2(PO_4)_3]$	Li Na K (R = Fe)	SW NZP Структура $K_3Fe_2(PO_4)_3$
4	$Na_4[NaM(PO_4)_3]$	Na	NZP

*R = Sc, Cr, Fe; M = Ti, Zr, Hf

Таким образом, важной особенностью NZP-типа структуры является широкое разнообразие реализуемых в его пределах формульных составов. Показанная в работе возможность образования твердых растворов в рядах каркасных фосфатов открывает пути направленного изменения полезных свойств этих веществ.

Глава 4. Физико-химические свойства сложных фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа

4.1. Теплофизические свойства сложных фосфатов, содержащих щелочные металлы

4.1.1. Тепловое расширение. Среди теплофизических свойств в литературе наиболее подробно изучено тепловое расширение NZP-фосфатов (рис. 12, табл. 6).

Поскольку для практических целей важны вещества, которые помимо малых средних коэффициентов теплового расширения, обладают малой анизотропией расширения, был оценен r_{A^+} , соответствующий нулевой

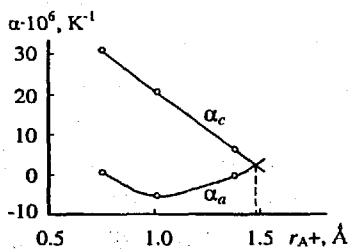


Рис. 12. Термические коэффициенты линейного расширения (298–1073 К) фосфатов $ATi_2(PO_4)_3$ вдоль осей a и c в зависимости от радиуса катиона A^+

анизотропии ($\alpha_a = \alpha_c$). Экстраполированные линии термических коэффициентов линейного расширения вдоль осей a и c , пересекаются в точке $r_{\Delta^+} \sim 1.48 \text{ \AA}$.

Исходя из этих данных, для изучения теплового расширения выбран фосфат $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (средний радиус «формального» щелочного катиона — $1.45 \text{ \AA}$).

Таблица 6. Средние коэффициенты (α_{av}) и анизотропия теплового расширения фосфатов (298–1173 К), $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$

Фосфат	α_{av}	$ \alpha_a - \alpha_c $
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	10.6	30.3
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	3.4	26.1
$\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$	2.1	6.7
$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	1.4	2.3

Термические коэффициенты линейного расширения фосфата, полученные методом терморентгенографии в области 298–1173 К, составляют: $\alpha_a = 0.7 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Этот NZP-фосфат, как и ряд других представителей этого семейства, имеет α_{av} , близкий известным мало расширяющимся керамикам, таким как кордиерит ($\alpha_{av} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), кварцевое стекло ($\alpha_{av} = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

4.1.2. Теплоемкость. Теплоемкость C_p^0 кристаллических фосфатов $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Hf}$) и $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) измерена в области 7–650 К (рис. 13). На кривых теплоемкости $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ наблюдаются фазовые переходы при температурах 406.9 и 516.5 К. Полиморфный переход фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$, согласно литературным данным, связан с изменением позиционной упорядоченности катионов Zr^{4+} и Na^+ . Сходство строения $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ позволяет полагать, что фазовый переход на кривой теплоемкости гафнийсодержащего фосфата также обусловлен изменением позиционной упорядоченности

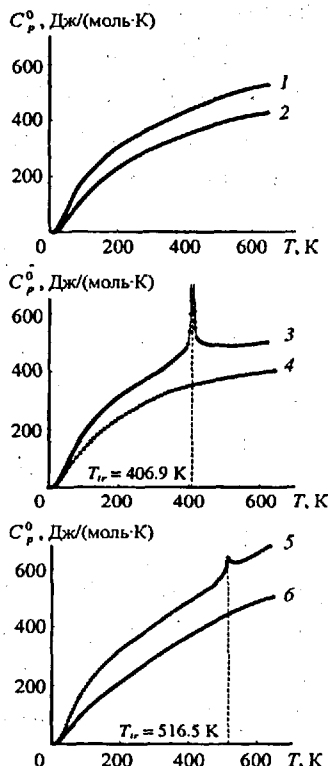


Рис. 13. Температурная зависимость теплоемкости: $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3^*$ (4), $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ (5), $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (6). (* литературные данные)

катионов. Отсутствие фазового перехода у $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ объясняется, по-видимому, наличием всего одной нерасщепленной позиции Ti^{4+} и меньшей подвижностью катионов Na^+ в небольших по размеру полостях его структуры. Теплоемкость остальных веществ монотонно увеличивается с ростом температуры.

Уменьшение рассчитанной по данным $C_p^0(T)$ температуры Дебая в рядах $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) позволяет сделать заключение о более жестких кристаллических решетках фосфатов $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ по сравнению с $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$, структурные каркасы которых, наряду с MO_6 -октаэдрами, включают более деформируемые NaO_6 -полиэдры.

4.1.3. Теплопроводность. Теплопроводность $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) в области 298–673 К увеличивается с ростом температуры (рис. 14). В рядах $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ происходит уменьшение коэффициента теплопроводности λ при вхождении в структуру более тяжелых атомов с меньшей амплитудой тепловых колебаний.

Поскольку важным фактором, определяющим теплопроводность керамики, является ее относительная плотность, были оценены значения теплопроводности исследованных образцов при нулевой пористости. Для $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) они составляют 0.5–1.4 Вт/(м·К) в интервале 298–673 К. В целом NZP-керамики имеют меньшую теплопроводность, чем диоксид циркония (1.95–2.44 Вт/(м·К), 373–1673 К) — главный компонент промышленных огнеупоров. Высокие температуры плавления, малое тепловое расширение, низкая теплопроводность позволяют рассматривать NZP-керамики как перспективные высокостойкие огнеупоры и теплоизоляторы, превосходящие известные материалы по способности противостоять тепловым ударам.

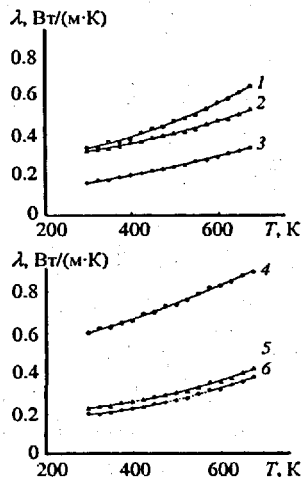


Рис. 14. Температурная зависимость теплопроводности: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (4), $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (5), $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ (6). (относит. плотность 70–80%)

4.2. Гидролитическая устойчивость фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$)

Для изучения гидролитической устойчивости каркасных фосфатов, содержащих щелочные металлы, исследована выщелачиваемость Na^+ и K^+ из $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ в дистиллированной воде при 363 К (динамический режим). Скорости выхода щелочных металлов в жидкую фазу были максимальны в первые сутки исследования и быстро уменьшались со временем (рис. 15). Установившиеся скорости выщелачивания в обоих случаях ниже для более крупного катиона K^+ (табл. 7).

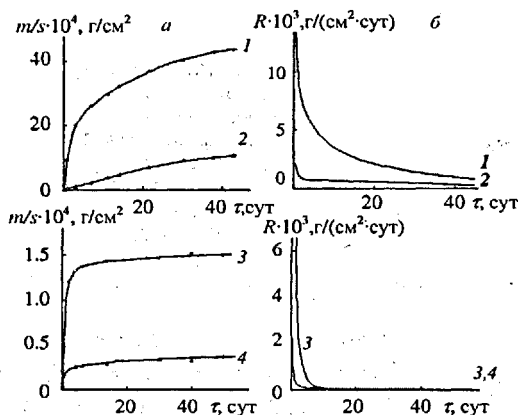


Рис. 15. Кинетические кривые (а) и скорости выщелачивания от времени (б): Na^+ (1) и K^+ (2) из $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$; Na^+ (3) и K^+ (4) из $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ (относительная плотность 90%).

Таблица 7. Минимальные значения скоростей выщелачивания щелочных катионов из образцов $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (I) и $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ (II)

Фосфат	$R_{\min}(\text{Na}^+), \text{г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$	$R_{\min}(\text{K}^+), \text{г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$
I	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
II	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$

Рентгенофазовый анализ изученных образцов показал отсутствие изменений их фазового состава после проведения экспериментов. В целом NZP-фосфаты, способные включать в структуру значительные концентрации разнообразных щелочных металлов, по уровню гидролитической устойчивости не уступают используемым в настоящее время матричным материалам для иммобилизации радионуклидов (стекла $\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} , Synroc D $\sim 10^{-5}$ г/(см²·сут)), а их устойчивость к действию высоких температур и тепловых ударов часто превосходит устойчивость этих матриц.

4.3. Электропроводность фосфатов $\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$

Электропроводность σ образцов $\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Li-Na}, \text{Na-K}, \text{K-Rb}$) и $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) измерена в интервале температур от комнатной до 1223 К (рис. 16). Проводимость фосфатов увеличивается с температурой в соответствии с уравнением: $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ (E_a – энергия активации проводимости; σ_0 –

предэкспоненциальный множитель) и достигает значений, приведенных в табл. 8, 9. Характер температурной зависимости электропроводности и литературные данные о каркасных фосфатах дают основания полагать, что проводимость изученных соединений обусловлена подвижностью щелочных катионов в полостях каркаса. Для фосфатов одного структурного типа (NZP) и формульного состава $A_{0.5}A'_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ электропроводность увеличивается с уменьшением размера щелочных ионов. Проводимость фосфатов $A_2FeTi(PO_4)_3$ ($A = Li, Na$) выше для соединения $Na_2FeTi(PO_4)_3$, имеющего NZP-структуру, и сопоставима с проводимостью известных ионных проводников NASICON ($\sigma(Na_3Zr_2PSi_2O_{12}) = 2 \cdot 10^{-1}$ См/см, 573 К).

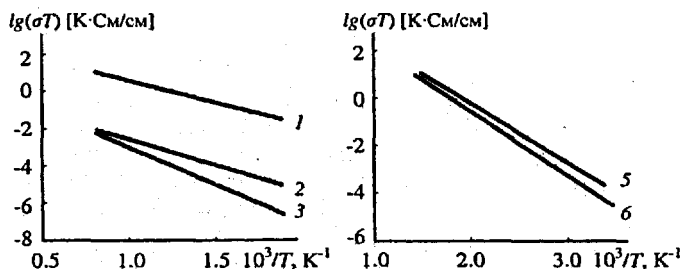


Рис. 16. Температурные зависимости электропроводности (на частоте 10 кГц) $A_{0.5}A'_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$: $A-A' = Li-Na$ (1), $Na-K$, (2), $K-Rb$ (3) и $A_2FeTi(PO_4)_3$: $A = Na$ (5), Li (6). (относ. плотность 80-90%)

Таблица 8. Проводимость и энергия активации фосфатов $A_{0.5}A'_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$

Соединение	$\sigma_{1223\text{ К}}$, См/см	E_a , эВ
$Li_{0.5}Na_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	0.47
$Na_{0.5}K_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	$7.1 \cdot 10^{-6}$	0.56
$K_{0.5}Rb_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	0.80

Таблица 9. Проводимость и энергия активации фосфатов $A_2FeTi(PO_4)_3$

Соединение	$\sigma_{673\text{ К}}$, См/см	E_a , эВ
$Li_2FeTi(PO_4)_3$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	0.54
$Na_2FeTi(PO_4)_3$	$1.8 \cdot 10^{-1}$	0.50

Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов – главным образом, лития и натрия – изучаются в настоящее время в связи с возможностью создания на их основе химических источников электрической энергии (например, литиевых ионных батарей) и газовых сенсоров.

4.4. Термодинамические аспекты синтеза фосфатов щелочных металлов и d-переходных металлов IV группы

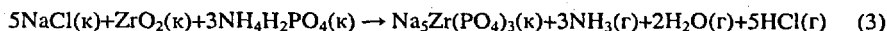
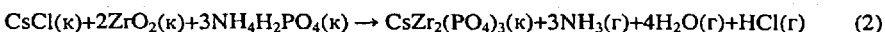
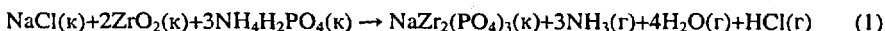
4.4.1. Стандартные термодинамические функции образования двойных фосфатов щелочных металлов и d-переходных металлов IV группы. Расчет температур твердофазного синтеза. Стандартные энтропии образования фосфатов $AM_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Hf$) и $A_3M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$) определены по

данным о теплоемкости. С помощью калориметрии растворения в растворе HF определена стандартная энтальпия образования $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$, рассчитано значение стандартной функции Гиббса его образования (табл. 10).

Таблица 10. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции образования кристаллических фосфатов $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ при $T = 298.15 \text{ K}$

Фосфат	C_p° , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\lg K_f^\circ$
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	293.2	—	1174 ± 2	—	—
$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	368.9	—	1217 ± 2	—	—
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	305.9	5231 ± 4	1101 ± 2	4903 ± 4	859
$\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$	388.9	5586 ± 4	1217 ± 2	5223 ± 4	915
$\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$	292.3	—	1207 ± 2	—	—
$\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$	402.4	—	1202 ± 2	—	—

Полученные и литературные термодинамические данные использованы для оценки условий получения фосфатных керамик. Процессы твердофазного синтеза NZP-фосфатов:



термодинамически разрешены при $\sim 430 \text{ K}$ для $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\sim 410 \text{ K}$ для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\sim 570 \text{ K}$ для $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$. В литературе синтез фосфатов щелочных металлов и d-переходных металлов IV группы обычно проводят при значительно более высоких температурах ($\geq 1273 \text{ K}$ для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$). Возможность снижения температур получения каркасных фосфатов показана на примере соединения $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$. По осадительной методике за счет оптимизации температурного режима удалось получить монофазный образец этого состава при 1023 K .

4.4.2. Термодинамические функции смешения твердых растворов титансодержащих фосфатов. Термодинамика смешения твердых растворов изучена на примере системы $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ по результатам исследования катионообменных равновесий в системе фосфат – высокотемпературный водно-солевой раствор ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) при 963 K и 200 МПа . Коэффициент распределения натрия и калия K_d зависит от состава твердого раствора согласно уравнению: $\ln K_d = -3.34 + 6.32x - 2.06x^2$, то есть изученная система ведет себя неидеально. Избыточные функции смешения $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ описаны в рамках модели Маргулеса:

$$V_{\text{mix}}^E = x(1-x)[5.3x - 1.6(1-x)] \text{ (см}^3\text{/моль)}, G_{\text{mix}}^E = x(1-x)[14.5x + 19.9(1-x)] \text{ (кДж/моль)}.$$

Функция Гиббса смешения твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ в изученных условиях отрицательна во всем интервале составов (рис. 17). Из сопоставления результатов с литературными данными по $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ видно, что титансодержащие фосфаты характеризуются большим отклонением от идеальности по сравнению с фосфатами циркония.

В целом термодинамические данные показали, что твердые растворы в изученных условиях стабильны по отношению к распаду на двойные фосфаты, а каркасная структура исследованных веществ устойчива при высоких давлениях и температурах и при взаимодействии с высокотемпературным водно-солевым раствором.

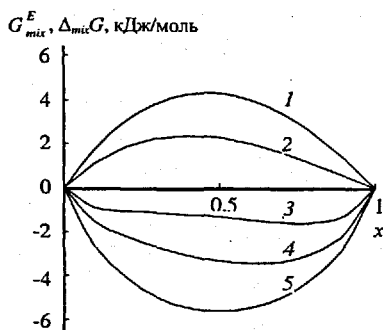


Рис. 17. Концентрационные зависимости избыточной функции Гиббса и функции Гиббса смешения $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1, 3), $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2, 4), функции Гиббса смешения идеальных бинарных твердых растворов (5).

ВЫВОДЫ

1. Получены новые сложные фосфаты щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа, входящие в состав формульных рядов $\text{A}_1\text{-x}\text{A}'_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$), $\text{A}_{1+x}\text{Fe}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{M}(\text{PO}_4)_3$. Предложены методики осадительного, твердофазного и гидротермального синтеза этих фосфатов. Получены их рентгенографические и ИК-спектроскопические характеристики.
2. Исследованы закономерности фазообразования в рядах структурно-родственных фосфатов каркасного строения. Показано, что в системах $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ образуются соединения и твердые растворы NZP-структуры. В системах $\text{A}_{1+x}\text{Fe}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ установлено образование фосфатов структурных типов NZP, вольфрамата скандия и лангбейнита. Прослежены корреляции между кристаллографическими характеристиками фосфатов и их составом. Результаты

исследования титан- и гафнийсодержащих фосфатов сопоставлены с литературными данными по изоформульным фосфатам циркония.

3. Методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии уточнена структура некоторых представителей исследованных фосфатов. Показано, что катионы щелочных металлов совместно заселяют полости каркаса твердых растворов $A_{0.5}A'_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($A, A' = Na, K, Rb$). По данным мессбауэровской спектроскопии и структурных исследований установлено, что в фосфатах $A_2FeTi(PO_4)_3$ катионы Fe^{3+} и Ti^{4+} статистически распределяются в каркасных позициях. В фосфате $Na_5Hf(PO_4)_3$ катионы Na^+ и Hf^{4+} упорядоченно заселяют каркасные позиции. Прослежены структурные деформации фрагментов каркаса в зависимости от размера внекаркасных катионов.
4. Для некоторых представителей фосфатов экспериментально определены теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, гидролитическая и термическая устойчивость, электропроводность. Проведен сравнительный анализ температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности фосфатов $NaM_2(PO_4)_3$ и $Na_5M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$). Системное изучение вышеперечисленных свойств каркасных фосфатов, содержащих щелочные металлы, позволило сделать заключение о возможности их практического использования в качестве огнеупорных и теплоизоляционных материалов, матриц для иммобилизации радиоактивных отходов и твердых электролитов.
5. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции изученных объектов для области от $T \rightarrow 0$ до 650 К, стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования при 298.15 К. Проанализированы термодинамические аспекты синтеза соединений $NaZr_2(PO_4)_3$, $CsZr_2(PO_4)_3$ и $Na_5Zr(PO_4)_3$. Экспериментально показана возможность снижения температуры синтеза фосфатов. Определены и проанализированы функции смещения твердых растворов $Na_{1-x}K_xM_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$), и проведена оценка их термодинамической стабильности. Сделан вывод об устойчивости каркасной структуры изученных фосфатов в жестких P - T условиях при взаимодействии с высокотемпературным водным раствором.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. V. I. Pet'kov, A. I. Orlova, I. G. Trubach, Y. A. Asabina, V. T. Demarin, V. S. Kurazhkovskaya. Immobilisation of nuclear waste materials containing different alkali elements into single-phase NZP-based ceramics // Czechoslovak Journal of Physics. 2003. V. 53. P. A639–A648.
2. V.I. Pet'kov, E.A. Asabina, A.V. Markin, K.V. Kir'yanov. Calorimetric study of sodium-rich zirconium phosphate // Thermochimica Acta. 2003. V. 403. № 2. P. 185–196.
3. В.И. Петьков, В.Н. Лошкарёв, Е.А. Асабина. Теплопроводность фосфатов циркония и щелочных металлов (Na, Cs) семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 184–187.
4. В. И. Петьков, Е. А. Асабина. Теплофизические свойства NZP-керамики // Стекло и керамика. 2004. № 7. С. 23–29.
5. Е. А. Асабина, В. И. Петьков, В. С. Куражковская. Синтез и изучение фазообразования в системах $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (A = Li, Na) // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. № 4. P. 558–564.
6. V. I. Pet'kov, E. A. Asabina, A. V. Markin, N. N. Smirnova, D. B. Kitaev. Thermodynamic data of the NZP compounds family // The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V. 80. № 3. P. 695–700.
7. Elena Asabina, Vladimir Pet'kov, Igor Shelokov, Vladimir Loshkarev. Synthesis, phase formation and some properties of complex phosphates of d-transition elements of IV group // Phosphorus Research Bulletin. 2005. V. 19. P. 11–18.
8. Е. А. Асабина, В. И. Петьков, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин. Синтез и термодинамические свойства фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. № 10. С. 1607–1611.
9. Е. А. Асабина, В. И. Петьков, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, А. М. Ковальский. Термодинамические свойства кристаллического пентанатрий титан трис(фосфата) // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 1936–1942.
10. Е.А. Асабина, В.И. Петьков, В.Н. Лошкарёв, А.А. Родинов, Д.Б. Китаев. Фосфат цезия-дициркония. Синтез и теплофизические свойства // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 3. С. 205–210.
11. Е.А. Асабина В.И. Петьков А.Р. Котельников А.М. Ковальский. Синтез и изучение твердых растворов $(\text{Na,K})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ в гидротермальных условиях // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1066–1071.
12. Е.А. Асабина, В.И. Петьков, М.В. Богуславский, А.П. Малахо, Б.И. Лазорак. Фазообразование, кристаллическая структура и электропроводность тройных фосфатов щелочных металлов и титана // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 8. С. 1252–1260.
13. Лошкарёв В.Н., Асабина Е.А. Синтез и исследование фаз переменного состава $\text{A}_{1-x+4n}\text{A}'_x\text{Ti}_{2-n}(\text{PO}_4)_3$ (A и A' – разноразные щелочные элементы) // Первая Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Тезисы докладов. 5–8 июня 2001. Нижний Новгород. С. 69–71.
14. В. И. Петьков, Е. А. Асабина, В. С. Балицкий Моделирование NZP-подобных тройных фосфатов титана и разноразных щелочных элементов,

- их синтез и строение // III Национальная кристаллохимическая конференция. Тезисы докладов. 19-23 мая 2003. Черногловка. С. 130–131.
15. Е.А. Асабина, В.И. Петьков, В.С. Куражковская. Синтез, рентгенографическое и ИК спектроскопическое исследование твердых растворов $A_{1-x}Ti_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$ ($A=Li, Na$) // XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов. Материалы совещания. 15-19 сентября 2003. Санкт-Петербург. С. 145-147.
 16. В.И. Петьков, К.В. Кириянов, Е.А. Асабина, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, Д.Б. Китаев. Термодинамические данные для минералоподобных фосфатов семейства $NaZr_2(PO_4)_3$, содержащих щелочные элементы // Четвертая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2003». Тезисы докладов. 20-25 октября 2003. Озерск. С. 222–223.
 17. Асабина Е.А. Синтез и исследование твердых растворов коснаритоподобной структуры, содержащих щелочные элементы // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Тезисы докладов. Секция «Химия», Т. 1. 12-15 апреля 2004. Москва. С. 141.
 18. Yelena A. Asabina, Vladimir I. Pet'kov, Victoria S. Kurazhkovskaya, Maxim V. Sukhanov. Synthesis and characterization of complex phosphates of titanium, iron and alkali elements (Li, Na) // 16th International Conference on Phosphorus Chemistry. Programme and Abstracts. 4-9 July 2004. Birmingham, UK. P. 180.
 19. Alexey R. Kotelnikov, Elena A. Asabina, Ksenia M. Nikolaeva, Vladimir I. Pet'kov. Thermodynamic properties of $Na_{1-x}K_xTi_2(PO_4)_3$ solid solutions in high-temperature aqueous salt systems // The 18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics. Book of Abstracts. 17-21 August 2004. Beijing, China. P. 81.
 20. Е. А. Асабина, В. И. Петьков, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, В. Н. Лошкарёв. Синтез, строение и теплофизические свойства фосфатов $Na_5M(PO_4)_3$ ($M=Ti, Zr$) // Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы-2004". IV Семинар СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение". Тезисы докладов. Екатеринбург. 25-28 октября 2004. С. 23.
 21. Котельников А. Р., Асабина Е. А., Петьков В. И., Ковальский А. М. Синтез и изучение термодинамических свойств твердых растворов (Na,K)-титан-фосфатов // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Тезисы докладов. Том II. Москва. 27 июня – 2 июля 2005 г. С. 44.
 22. Е.А. Asabina, V.I. Pet'kov, I.A. Shelokov, V.N. Loshkarev. Synthesis, phase formation and some properties of complex phosphates of d-transition elements of IV group // 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials'05. Book of Abstracts. 6-8 September 2005. Kasugai, Japan. P. 10.
 23. Е.А. Асабина, В.И. Петьков, Е.Р. Гобечия, Ю.К. Кабалов, К.В. Похолок. Кристаллохимия каркасных фосфатов $A_2FeTi(PO_4)_3$ // IV Национальная кристаллохимическая конференция. Черногловка. 26-30 июня 2006 г. Сборник тезисов. С. 189-190.

Подписано в печать 08.09.2006 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 1. Заказ № 1193. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Нижегородского
госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.
Лиц. ПД № 18-0099 от 4.05.01.
603000, г. Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37

