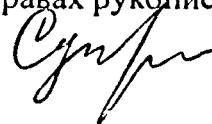


На правах рукописи



СУХАНОВ МАКСИМ ВИКТОРОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СЛОЖНЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Нижний Новгород – 2006

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
Тюрин Юрий Михайлович
(Нижегородский государственный
технический университет)

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

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН (г. Москва)

Защита состоится "1" ноября 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 "18" сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фосфаты каркасной структуры представляют собой обширный класс неорганических соединений. Большинство из них относится к структурному типу натрий-цирконий фосфата (NZP). Многие из таких соединений обладают высокой термической и гидролитической устойчивостью, химической и радиационной стойкостью, способностью практически не расширяться при нагревании, ионной проводимостью, каталитической активностью и рассматриваются в качестве перспективных высокотехнологичных керамических материалов и матриц-фиксаторов радиоактивных отходов.

Многие фосфаты NZP-строения с практически важными свойствами содержат в своем составе цирконий и элементы в степени окисления +2 или являются соединениями со смешанным анионным составом. Вместе с тем научные данные о роли катионов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов, а также об анионных замещениях в NZP-соединениях, ограничены. Поэтому в научном плане имеются широкие нереализованные возможности кристаллохимического моделирования, синтеза, изучения строения и свойств новых каркасных фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2, а также разноанионных фосфатов. Благодаря широкому изоморфизму в них реализуется возможность целенаправленно изменять свойства соединений за счет изменения состава.

Важной задачей современной неорганической и структурной химии NZP-веществ является изучение влияния химического состава и кристаллохимических характеристик на устойчивость кристаллической структуры соединений и их свойства. Достижение прогресса в этом направлении возможно при использовании метода полуклассического атомистического моделирования, основанного на процедуре минимизации энергии межатомного взаимодействия кристаллического ансамбля. Хорошие предсказательные возможности метода структурного теоретического моделирования открывают пути для вычисления основных свойств кристалла, а также его стабильности, позволяют увеличить достоверность прогноза о полезных свойствах новых соединений и использовать

его в качестве дополнения к экспериментальным методам исследования структуры и свойств каркасных фосфатов.

В последние годы актуальной проблемой в области энергетики и химической промышленности является создание конкурентоспособных, эффективных и экологически чистых видов топлива, среди которых – диметиловый эфир. Цирконийсодержащие фосфаты представляют значительный интерес в качестве катализаторов получения диметилового эфира путем дегидратации метанола вследствие регулируемых кислотно-основных свойств таких фосфатов, их устойчивости к высокотемпературному воздействию воды и оксидов углерода. Это делает перспективным их применение в достаточно жестких условиях осуществления таких каталитических реакций и позволяет регенерировать катализатор при повышенных температурах без изменения фазового состава.

Целью работы являлись:

- применение теоретического моделирования для предсказания структурных характеристик, концентрационных границ фазовой стабильности и свойств цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения;
- разработка оптимальных методик синтеза фосфатов $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, В, В' – элементы в степени окисления +2: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb, а также разноанионных соединений переменного состава $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, А – Na, K, Rb, Cs;
- изучение закономерностей фазообразования и полей концентрационно-температурной стабильности NZP-структуры в указанных системах;
- исследование синтезированных фосфатов с помощью методов рентгенографии, микрозондового, ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов;
- выявление роли элементов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов различных структурных типов;
- исследование каталитических свойств фосфатов $AZr_2(PO_4)_3$ (А – Na, K, Rb, Cs, $Zr_{0.25}$), $B_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (В – Mg, Ca, Ba, Ni), $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.5, 1.0$) и

молибдат-фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 0.25, 0.5$) в реакциях превращения метанола.

Научная новизна работы. Впервые с помощью метода теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств соединений разработан набор межатомных потенциалов, способный корректно воспроизвести кристаллическую структуру и свойства каркасных цирконийсодержащих фосфатов.

Впервые синтезированы новые сложные цирконийсодержащие фосфаты состава $\text{B}_{0.5+x}\text{B}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, где В, В' – элементы в степени окисления +2 и новые молибдат-фосфаты $\text{A}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, где А – щелочной металл. Найдены концентрационно-температурные поля стабильности NZP-структуры в этих системах. Проведено комплексное исследование соединений и твердых растворов методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа, определены их кристаллографические характеристики. Проведено уточнение кристаллической структуры некоторых фосфатов методом полнопрофильного анализа.

Впервые изучены каталитические свойства цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения в реакциях превращения метанола и показана их конкурентоспособность с промышленными катализаторами дегидратации метанола.

Практическая значимость работы определяется созданием научных основ получения и расширением ассортимента соединений и твердых растворов каркасного строения с регулируемыми свойствами.

Полученные результаты могут быть использованы при создании новых керамических материалов, обладающих низким тепловым расширением, высокой термической устойчивостью, ионной проводимостью, при разработке матриц-фиксаторов радиоактивных отходов и конкурентоспособных катализаторов дегидратации метанола. Разработанная модель межатомных потенциалов может быть использована при теоретическом моделировании кристаллической структуры и свойств новых каркасных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

- применение метода полуклассического теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств соединений как инструмента, позволяющего прогнозировать строение, поля концентрационной стабильности структуры в рядах ортофосфатов $AZr_2(PO_4)_3$, $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ и молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$,
- данные о синтезе, концентрационно-температурных полях существования и строении новых каркасных фосфатов $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ и молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$,
- сопоставление результатов теоретического моделирования и экспериментальных исследований строения, концентрационных границ существования структуры и особенностей изоморфизма в фосфатах циркония и элементов в степени окисления +2 и щелочно-циркониевых молибдат-фосфатах,
- каталитическая активность фосфатов $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ и молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ в реакциях превращения метанола.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Нижний Новгород, 2001 г.), Третья международная конференция по неорганическим материалам (Констанц, 2002 г.), 14 Радиохимическая конференция (Марианске-Лазне, 2002 г.), III Национальная кристаллохимическая конференция (Черноголовка, 2003 г.), XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург, 2003 г.), XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), XI Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2004” (Москва, 2004 г.), Вторая международная конференция по высокоорганизованным каталитическим системам (Москва, 2004 г.), 16 Международная конференция по химии фосфора (Бирмингем, 2004 г.), Всероссийская конференция по химии твердого тела и функциональным материалам-2004 (Екатеринбург, 2004 г.), 5 Международный симпозиум по

неорганическим фосфатным материалам (Касугай, 2005 г.) и опубликованы в сборниках докладов и тезисов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей: пять – в центральной российской печати, две – в зарубежной.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 151 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 30 таблиц и 35 рисунков. Список литературы включает 211 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Благодарности. Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ выполнена на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского под руководством кандидата химических наук, доцента В. И. Петькова, которому автор выражает глубокую признательность за внимательное руководство и помощь на всех этапах выполнения работы. Автор приносит искреннюю благодарность зав. кафедрой и сотрудникам кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова: В. С. Урусову, Е. Р. Гобечии, Н. Н. Еремину, Ю. К. Кабалову, В. С. Куражковской, а также зав. лабораторией и сотрудникам лаборатории катализа на мембранах Института нефтехимического синтеза РАН им. А. В. Топчиева: Г. Ф. Терещенко, М. М. Ермиловой и Н. В. Ореховой за возможность проведения структурных и каталитических исследований образцов фосфатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32181, № 05-03-32127, № 03-03-06007(МАС)), Конкурсного центра фундаментального естествознания (проект А04-2.11-1182); Федеральной целевой научно-технической программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники” на 2002-2006 годы (проект № 4663), Программы Президиума РАН № 7 “Фундаментальные основы технологии моторных топлив и базовых нефтяных продуктов из ненефтяного сырья” (проект № 1.1.3).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы цель, ее научная новизна и практическая значимость.

В Главе 1 “Сложные ортофосфаты циркония каркасной структуры: синтез, строение, свойства (литературный обзор)” рассмотрены принципы систематики и кристаллохимического моделирования сложных каркасных соединений с тетраэдрическими анионами. Приведен обзор литературных данных о строении и свойствах соединений со структурными разновидностями каркаса $[L_2(PO_4)_3]_{3\infty}$, где L – катион с октаэдрической розеткой химических связей, P – тетраэдрически координированный катион фосфора. Наиболее подробно рассмотрены структурные типы натрий-цирконий фосфата (NZP), вольфрамата скандия (SW) и сульфата калия-магния (лангбейнита).

Анализ литературы о фосфатах циркония и элементов в степени окисления +2 свидетельствует, что их строение в значительной степени зависит от размера катионов в степени окисления +2, координационных возможностей, количества числа в формульной единице фосфата, условий синтеза.

В главе 1 приведен вывод формульных типов разноанионных соединений переменного состава вида $M_xZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, M – катионы элемента-компенсатора заряда каркаса в степени окисления +1, +2, +3 или +4, T – тетраэдрический катион в степени окисления +3, +4, +5, +6 или +7, а также обобщены сведения об известных разноанионных NZP-соединениях. На основе анализа литературных данных сделано заключение о возможности включения молибдена в различные кристаллографические позиции NZP-структуры и применении молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, A – щелочной металл, в качестве одной из форм иммобилизации молибдена, присутствующего в отработавшем ядерном топливе.

Обобщены сведения о методах синтеза безводных ортофосфатов каркасного строения и их свойствах.

Глава 2 “Аппаратура, реактивы, методы синтеза и исследования сложных ортофосфатов циркония и элементов в степени окисления +1 и +2” включает разделы, посвященные синтезу и методам исследования образцов.

В работе с применением кристаллохимического подхода были спрогнозированы составы каркасных фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2, а также разноанионных щелочно-циркониевых молибдат-фосфатов: $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, В и В' – Mg, Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb, $0 \leq x \leq 2$; $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, А – Na, K, Rb, Cs, и проведен их синтез. Для изучения каталитической активности в реакциях превращения метанола были получены фосфаты $AZr_2(PO_4)_3$, А – Na, K, Rb, Cs, $Zr_{0.25}$.

Образцы фосфатов синтезированы золь-гель методом. Количество стадий, температура и длительность термообработки реакционных смесей были различными. На начальном этапе синтеза объектов исследования смешивали стехиометрические количества водных растворов солей элементов в степени окисления +2 или +1 с раствором оксихлорида циркония. Затем при перемешивании приливали раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Образовавшийся гель высушивали при 353 и 473 К и подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при температурах 873, 1053 К для фосфатов $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, 873, 923, 973 и 1023 К для молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, 873, 1073 К для фосфатов $AZr_2(PO_4)_3$. Поэтапный нагрев образцов чередовали с их диспергированием для обеспечения гомогенизации смеси. Образцы полученных фосфатов изучены с применением рентгенографии, ИК-спектроскопического, химического, микрозондового и дифференциально-термического анализов.

Для проведения химического анализа навеску синтезированных фосфатов растворяли в концентрированной фтористоводородной кислоте и анализировали на соответствующие элементы с использованием методов гравиметрии, титриметрии и атомной абсорбции по известным аналитическим методикам. Химический состав и однородность образцов синтезированных фосфатов подтверждали также с помощью растрового электронного микроскопа CamScan

MV-2300 (VEGA TS 5130MM), оснащенного YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA ENERGY 200C. Результаты микронзондового анализа показали, что синтезированные образцы являются однородными, состоят из кристаллитов размером от 1 до 50 мкм, их состав соответствует теоретическому с учетом погрешности метода.

Фазовый состав порошков определяли методом РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М в $\text{CuK}\alpha$ фильтрованном излучении (Ni фильтр), в диапазоне углов 2θ от 10 до 50 градусов, скорость записи составляла 2 град/мин. Рентгендифракционные спектры для уточнения структур фосфатов получены на дифрактометрах АДП-2 (λ – $\text{CoK}\alpha$, Fe-фильтр) и STOE Multi Purpose Diffractometer System (STADI MP) с позиционно-чувствительным линейным детектором (PSD) (λ – $\text{CuK}\alpha_1$, изогнутый Ge (111) монокроматор) при сканировании с шагом $0.01 - 0.02^\circ$ по 2θ и экспозицией 15 с. При высокотемпературной съемке скорость нагрева составляла 10 К/мин. Перед началом съемки образец выдерживали при заданной температуре в течение часа. Отклонение температуры от заданной величины составляло не более 0.1 К. Для уточнения структуры использовали программу WYRIET, версия 3.3.

ИК-спектры поглощения были записаны на спектрофотометре SPECORD-75IR в диапазоне волновых чисел $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре. Образцы были нанесены в виде тонкодисперсной эмульсии в изопропиловом спирте на подложку из KBr и высушены.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) реакционных смесей и полученных фосфатов проводили с использованием термоаналитического комплекса Карат в интервале температур $473 - 1273 \text{ К}$ и скорости нагрева 20 К/мин . Масса навески составляла 60-100 мг.

Каталитические свойства фосфатов в реакциях превращения метанола изучали при атмосферном давлении в диапазоне температур $450 - 720 \text{ К}$. Навеску образца фосфата массой $0.300 - 0.350 \text{ г}$, смешивали с кварцем и загружали в проточный реактор. Пары спирта из термостатированного барботера подавали в

реактор в потоке аргона с общей скоростью 1.2 л/ч. Продукты реакции анализировали на хроматографах ЛХМ-5 и Сrom-4 с детектором по теплопроводности и компьютерным расчетом хроматограмм. По результатам анализа вычисляли конверсию спирта (x , %), селективность и выход целевых продуктов (A , ммоль/(ч·г) или ммоль/(ч·м²)). Характеристики пористости синтезированных фосфатов вычисляли из изотерм адсорбции-десорбции, полученных на установке Micrometritics ASAP 2020 с помощью метода капиллярной конденсации азота при 77 К. Для расчета объемной доли пор в образцах была измерена их пикнометрическая плотность.

При теоретическом структурном моделировании исследуемых соединений стремились исходить из возможно более простой модели межатомных потенциалов: помимо кулоновского взаимодействия всех ионов, учитывались короткодействующие силы, которые описывали потенциалами Букингема и Морзе. При этом структурная энергия E_{str} выражается следующим образом:

$$E_{str}=E_{el}+E_{rc}, \quad E_{el}=\sum \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}, \quad E_{rc}=\sum V_B + \sum V_M, \quad V_B=B_{ij} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6}, \quad V_M=D_{ij} \{ [1 - \exp(-\sigma_{ij}(R_{ij}-R_{ij0}))]^2 - 1 \},$$

где E_{el} – кулоновское электростатическое взаимодействие (Z_i , Z_j – эффективные заряды атомов, R_{ij} – расстояние между парой атомов i и j), E_{rc} – энергия короткодействующих сил, V_B – потенциал Букингема, первая составляющая которого описывает отталкивание пары ионов, вторая – ван-дер-ваальсово притяжение индуцированных диполей внутренних электронных оболочек соседних ионов, V_M – потенциал Морзе, отвечает за ковалентное связывание атомов (D_{ij} – энергия разрыва одинарной ковалентной связи).

Параметры межатомных потенциалов B_{ij} , C_{ij} , D_{ij} , ρ_{ij} , σ_{ij} , могут быть определены из данных по сжимаемости, статических диэлектрических констант, молекулярно-спектроскопических данных и др., однако, чаще рассматриваются как полуэмпирические или эмпирические параметры, подлежащие оптимизации, и при разработке модели потенциалов были уточняемыми величинами. Для нахождения минимума энергии использовали наиболее совершенный по возможностям и быстродействию программный комплекс GULP 1.3 для ОС LINUX.

Глава 3 “Результаты и их обсуждение” состоит из трех разделов, посвященных теоретическому моделированию, фазообразованию и строению новых сложных цирконийсодержащих фосфатов и изучению каталитических свойств объектов исследования в реакциях превращения метанола.

Моделирование кристаллической структуры и свойств цирконийсодержащих фосфатов

Работы по структурному моделированию NZP-соединений ранее не проводились, поэтому при разработке модели потенциалов в качестве стартовых объектов были выбраны щелочно-циркониевые фосфаты. Их преимущества заключаются в небольшом количестве атомов в элементарной ячейке, ее высокой симметрии и наличии литературных данных о детальном строении отдельных представителей (Табл. 1). Использование имеющихся структурных данных позволило разработать набор межатомных потенциалов, способный корректно воспроизвести структуры литий-, натрий-, калий-цирконий фосфатов (Табл. 1, 2), рассчитать структурные характеристики рубидий- и цезий-цирконий фосфатов, некоторые свойства щелочно-циркониевых фосфатов и найти максимальный радиус катиона щелочного металла (1.73 Å), который может разместиться в M1 позиции NZP-структуры.

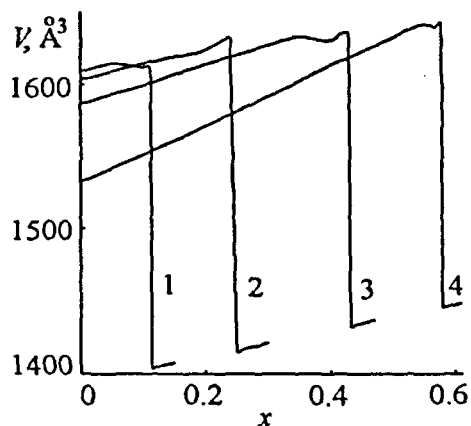
Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные параметры элементарной ячейки щелочно-циркониевых фосфатов

Фосфат	a, Å		c, Å		V, Å ³	
	Эксп./расч.	Δ, %	Эксп./расч.	Δ, %	Эксп./расч.	Δ, %
*LiZr ₂ (PO ₄) ₃	8.847(1)/8.815	-0.4	22.240(30)/22.203	-0.2	1507.5(5)/1494.2	-0.9
*NaZr ₂ (PO ₄) ₃	8.815(1)/8.820	0.1	22.746(7)/22.737	0.0	1530.7(1)/1531.8	0.1
*KZr ₂ (PO ₄) ₃	8.710(10)/8.781	0.8	23.890(20)/23.745	-0.6	1570(1)/1585.6	1.0
RbZr ₂ (PO ₄) ₃	8.655(1)/8.743	1.0	24.450(1)/24.201	1.0	1586.2(1)/1602.1	1.0
CsZr ₂ (PO ₄) ₃	8.576(1)/8.666	1.1	24.906(1)/24.741	-0.7	1586.4(1)/1609.2	1.4

* - структурно изученные фосфаты, $\Delta = 100(n_{расч.} - n_{эксп.})/n_{эксп.}$, $n = a, c, V$

Таблица 2. Параметры межатомных потенциалов

Атомн. пара	Параметры потенциала Букингема			
	B , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶	Z
Li–O	367.733	0.307	0.0	+1.0
Na–O	488.555	0.307	0.0	+1.0
K–O	787.059	0.307	0.0	+1.0
Rb–O	964.870	0.307	0.0	+1.0
Cs–O	1112.85	0.307	0.0	+1.0
Zr–O	655.272	0.354	0.0	+2.8
P–O	349.800	0.333	1.9	+2.4
O–O	1055194.3	0.149	27.88	-1.15
	Параметры потенциала Морзе			
	D , эВ	σ , Å ⁻¹	R_0 , Å	
P–O	1.093	1.70	1.55	

Рис. 1. Рассчитанный объем элементарных ячеек V молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$: $A = Cs(1), Rb(2), K(3), Na(4)$.

Результаты теоретического моделирования свидетельствуют, что различие в рассчитанных и экспериментальных значениях атомных координат и параметров элементарной ячейки составило не более 1.4 % (Табл. 1).

Разработанный набор потенциалов позволил перейти к моделированию кристаллической структуры и границ фазовой стабильности щелочно-циркониевых молибдат-фосфатов. При этом меняли заселенность кристаллографических позиций: M1 – щелочным катионом и Т – фосфором/молибденом. При некотором значении x параметры элементарной ячейки щелочно-циркониевых молибдат-фосфатов начинали резко падать (Рис. 1). Эту точку принимали за граничное значение x , при котором может существовать молибдат-фосфат со структурой NZP-типа. В результате были рассчитаны концентрационные границы стабильности щелочно-циркониевых молибдат-фосфатов ($0 \leq x \leq 0.6$ – для Na-содержащих, $0 \leq x \leq 0.4$ – для K-содержащих, $0 \leq x \leq 0.2$ – для Rb-содержащих, $0 \leq x \leq 0.1$ – для Cs-содержащих составов), параметры их гексагональной элементарной ячейки, координаты атомов и длины связей. Очевидно, что с увеличением содержания молибдена и радиуса щелочного катиона стабильность щелочно-циркониевых молибдат-фосфатов, кристаллизующихся в структуре NZP-типа, уменьшается. Меньшее влияние на устойчивость кристаллической решетки оказывает увеличение числа вакансий в позициях M1.

При моделировании кристаллической структуры фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2 с различным составом меняли заселенность кристаллографических позиций: M1 – атомами кальция, стронция, бария, а L – атомами Ni и Zr. На рисунке 2 представлены зависимости рассчитанных параметров ячейки тройных фосфатов кальция-никеля-циркония от состава. Они характерны для рядов фосфатов с NZP-строением: с увеличением размера катиона в M1-позиции (или увеличением ее заселенности) происходит

уменьшение параметра a . Увеличение размера катионов в M2-позиции (или увеличение ее заселенности) приводит к расширению ячейки вдоль оси a .

При моделировании кристаллической структуры тройных фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2 с изменением состава наблюдали резкое падение параметров ячейки при $x > 1.6$ и считали, что это значение соответствует максимальному, при котором рассматриваемые фосфаты могут иметь NZP-тип структуры.

Таким образом, разработанная в рамках полуклассического атомистического метода теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств соединений, модель потенциалов является трансферабельной и позволяет провести структурное моделирование NZP-фосфатов, моделирование характерного для NZP-соединений вида зависимостей параметров элементарной ячейки от состава, моделирование концентрационных границ фазовой стабильности соединений и рассчитать критический размер иона, превышение которого приводит к невозможности реализации структурного типа.

Фазообразование, строение и свойства сложных цирконийсодержащих фосфатов

Результаты рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа синтезированных образцов молибдат-фосфатов показали, что их фазовый состав

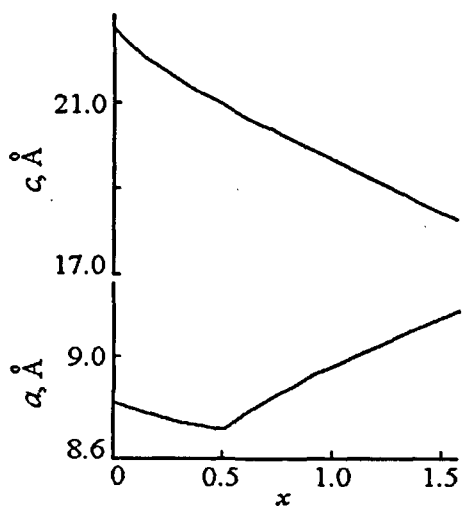


Рис. 2. Рассчитанные параметры элементарных ячеек фосфатов $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 1.6$.

существенно зависит от температуры обжига и содержания молибдена. Образование монофазных продуктов со структурой NZP в исследуемых системах $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, A – Na, K, Rb, Cs ограничено составами, приведенными в таблице

Таблица 3. Концентрационно-температурные пределы стабильности NZP-структуры в молибдат-фосфатах $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, A – Na, K, Rb, Cs

A	873 K	923 K	973 K	1023 K	1073 K
Na	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.4$	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 0.3$
K	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.1$	$0 \leq x \leq 0.1$
Rb	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.1$	$0 \leq x \leq 0.1$	0
Cs	$0 \leq x \leq 0.1$	$0 \leq x \leq 0.1$	$0 \leq x \leq 0.1$	0	0

3. Остальные образцы помимо целевой NZP-фазы, преобладающей в количественном отношении, содержали примесные фазы оксида молибдена, молибдатов щелочных элементов, пиротрифосфата циркония ZrP_2O_7 . Рассчитаны параметры элементарных ячеек однофазных молибдат-фосфатов, которые монотонно меняются с ростом x .

В исследуемых системах имеет место образование твердых растворов замещения в ограниченной области составов, обусловленной размером щелочного катиона и различием длин связей молибден-кислород и фосфор-кислород.

Сравнивая результаты теоретического расчета концентрационных границ стабильности в рядах щелочно-циркониевых молибдат-фосфатов и их экспериментальные значения, можно сказать, что они удовлетворительно совпадают. Разница рассчитанных и экспериментальных значений параметров элементарной ячейки составляет менее 5%. Хорошее согласие расчета с экспериментом является подтверждением справедливости основных предпосылок используемой модели.

В реакционных смесях, содержащих фосфор, цирконий и элементы в степени окисления +2 наблюдали сложный характер взаимодействия компонентов. На рисунке 3 приведены кривые ДТА порошков-прекурсоров фосфатов кальция-никеля-циркония разного состава, полученных высушиванием геля при 473 К. Эндо-эффекты соответствуют удалению связанной воды из гидротрифосфатов циркония, никеля и кальция и разложению ацетата никеля, экзо-эффекты – кристаллизации NZP-фазы.

Синтезированные фосфаты с x от 0 до 1.0 представляли собой поликристаллические однофазные образцы. Рентгенограммы этих фосфатов

обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом x . На рисунке 4 в качестве примера приведены рентгенограммы фосфатов кальция-никеля-циркония. Увеличение значения x и размера катиона В (от Cd до Sr) приводило к уменьшению интенсивности дифракционных линий, связанное, по-видимому, с трудностью вхождения крупных катионов в степени окисления +2 во внекаркасные позиции NZP-структуры. Результаты рентгенофазового анализа этих фосфатов, подвергнутых отжигу при температуре выше 1100 К, показали наличие значительного количества примесных фаз, которые были идентифицированы как фосфаты циркония и фосфаты элементов в степени окисления +2. Образцы фосфатов с $x > 1.0$ по данным РФА содержали примеси простых фосфатов элементов в степени окисления +2. Порошки, содержащие в своем составе барий, при данных условиях синтеза были аморфными.

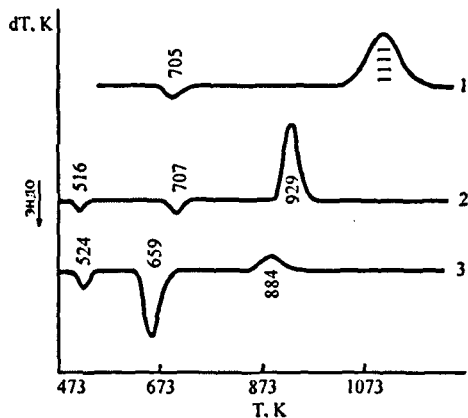


Рис. 3. Кривые ДТА порошковых-прекурсоров фосфатов $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: $x=0$ (1), $x=0.5$ (2), $x=1.0$ (3).

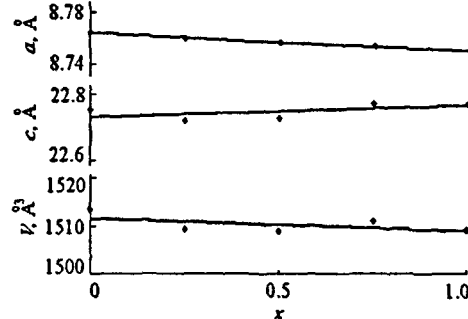


Рис. 5. Параметры элементарной ячейки фосфатов $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

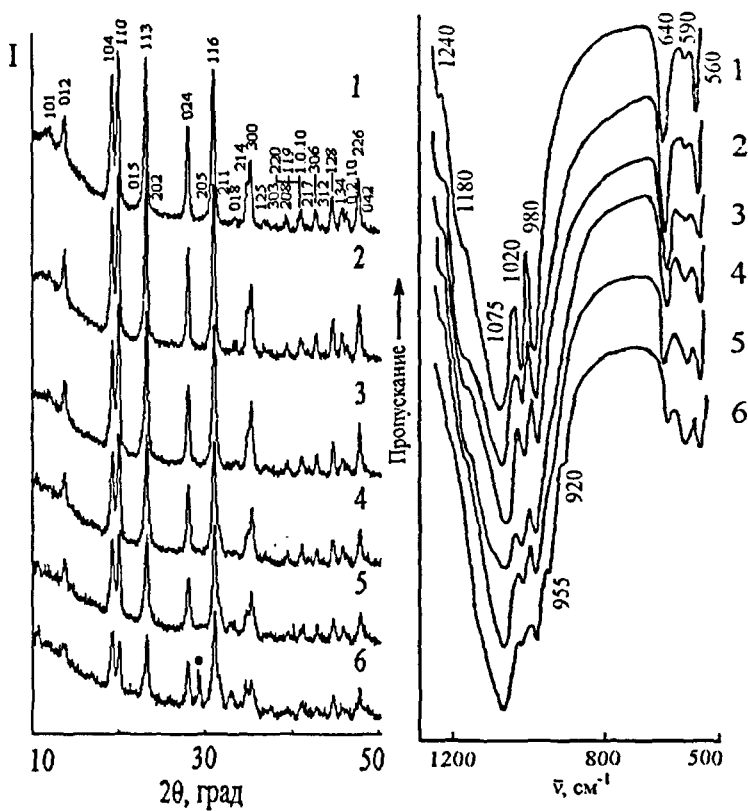


Рис. 4. Рентгенограммы и ИК-спектры фосфатов $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: $x=0$ (1), $x=0.25$ (2), $x=0.50$ (3), $x=0.75$ (4), $x=1.0$ (5), $x=1.25$ (6).
● – примесная фаза.

Рентгенограммы однофазных образцов фосфатов, содержащих кадмий, кальций, свинец и стронций были проиндиферированы с использованием $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве аналога и свидетельствуют об их структурной аналогии с фосфатами NZP-семейства. На рисунке 5 представлены зависимости параметров гексагональной элементарной ячейки фосфатов $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ от состава.

Анализ рентгенограмм фосфатов $\text{B}_{0.5+x}\text{B}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, содержащих во внекаркасных позициях сравнительно небольшие элементы в степени окисления +2 – магний, марганец, кобальт, никель, цинк и медь свидетельствует о принадлежности их к классу фосфатов со структурой вольфрамата скандия.

Результаты ИК-спектроскопических исследований однофазных образцов фосфатов согласуются с данными РФА и свидетельствуют об их принадлежности к классу ортофосфатов. На рисунке 4 приведены ИК-спектры образцов системы, содержащей кальций, никель и цирконий. Увеличение содержания никеля и кальция в составе фосфатов приводит к уменьшению разделения полос в ИК-спектрах и перераспределению их интенсивности. Полосы поглощения при 920 и 955 см^{-1} на ИК-спектре фосфата с $x = 1.25$ отнесены к колебаниям Р–О связи в PO_4 -тетраэдре примесных фаз, идентифицируемых по данным РФА как простые фосфаты элементов в степени окисления +2.

Для других исследованных систем также наблюдается подобие вида рентгенограмм и ИК спектров, интервалов устойчивости NZP-структурного типа и близость параметров элементарной ячейки. Для изученных фосфатов NZP-структура реализуется в интервале значений x от 0 до 1, а верхний предел температурной устойчивости составляет 1073 К .

Сравнение рассчитанных с помощью теоретического моделирования и найденных экспериментально параметров элементарной ячейки было проведено на примере фосфатов системы $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Результаты рентгенодифракционных исследований дают иной вид зависимости параметра a ячейки от состава x , чем рассчитано при теоретическом моделировании (Рис. 2, 5). Данный факт можно объяснить одновременным заселением M1 и M2-позиций катионами кальция. Это приводит к частичной компенсации противоположного

влияния заселения этих позиций на величину параметра a и объясняет наблюдаемую экспериментальную зависимость.

Рассчитанные при моделировании фосфатов $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ границы стабильности NZP-структуры ($0 \leq x \leq 1.6$) отличаются от экспериментальных ($0 \leq x \leq 1.0$). Этот факт можно объяснить кинетическими затруднениями: увеличение x и размера катиона B ведет к увеличению температуры

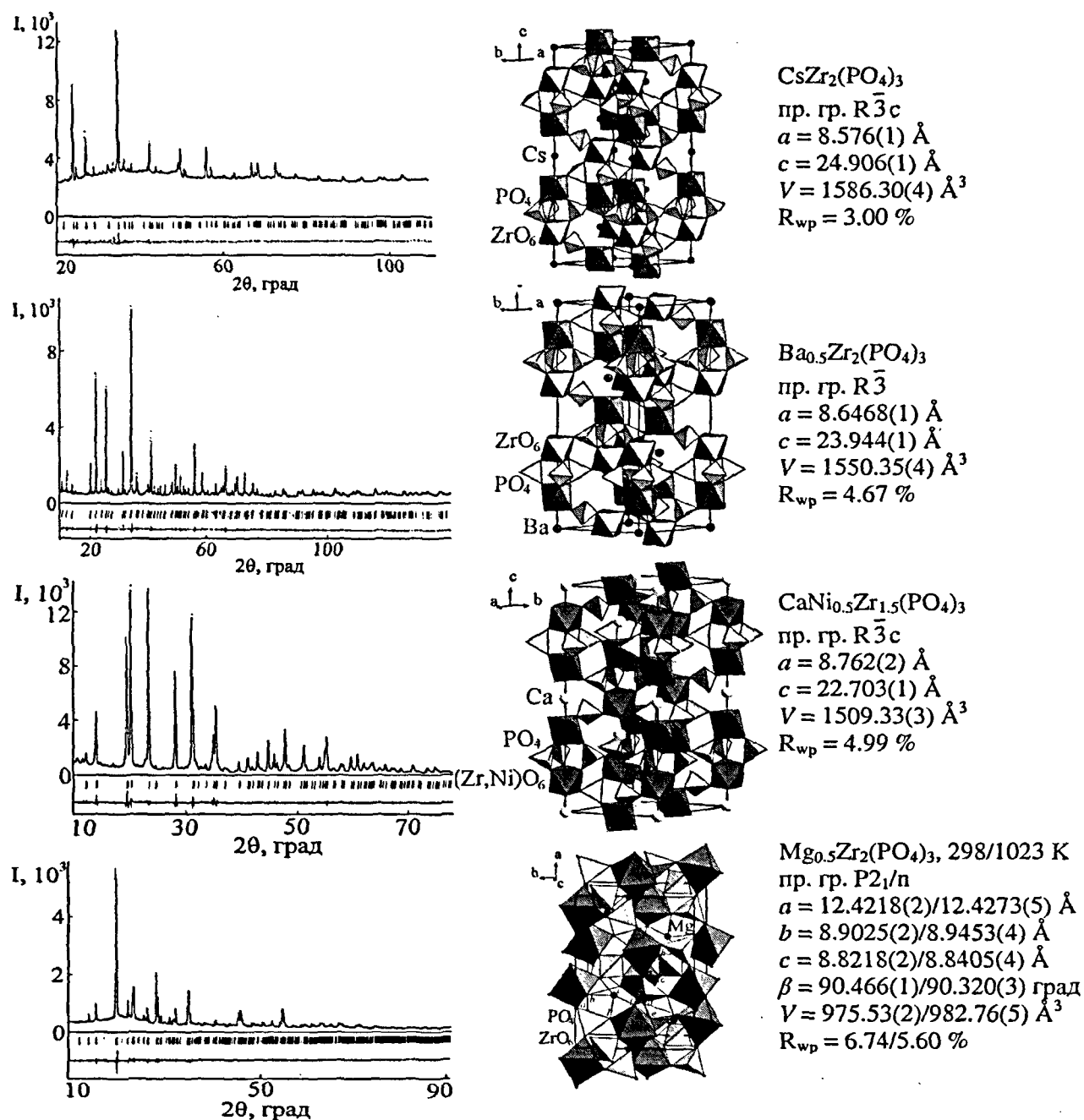


Рис. 6. Результаты рентгеноструктурных исследований фосфатов.

кристаллизации фосфатов, из-за чего невозможно получить кристаллические продукты с $x > 1.0$ при температуре ниже температуры их разложения (1103 K). Тем не менее, результаты моделирования кристаллической структуры фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2 можно считать удовлетворительными.

Результаты рентгеноструктурных исследований фосфатов, приведенных на рисунке 6, свидетельствуют об их каркасном строении. Кристаллографические позиции каркаса занимают цирконий и никель, внекаркасные позиции – цезий, барий, магний и кальций. Исследованные фосфаты кристаллизуются в структурных типах NZP и вольфрамата скандия, реализация которых зависит от размера и количества внекаркасных катионов. Значения межатомных расстояний и валентных углов в координационных полиэдрах, формирующих кристаллическую структуру фосфатов $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CaNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными для других фосфатов со структурными разновидностями NZP и вольфрамата скандия.

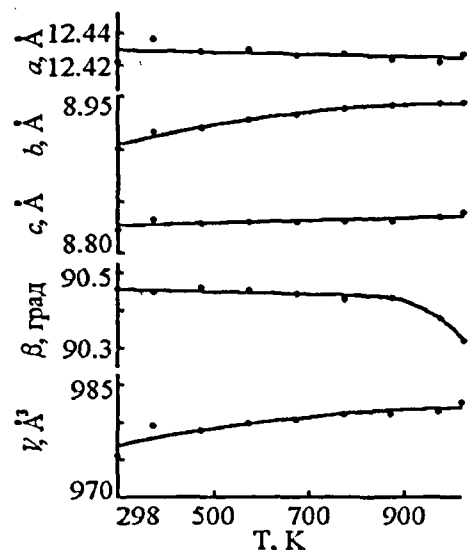


Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки фосфата $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ от температуры.

Таблица 4. Результаты теоретического моделирования структуры фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и экспериментальные данные

Параметр	Эксперимент	Расчет	Разность, %
a, Å	8.5758(1)	8.666	1.05
c, Å	24.9061(4)	24.741	-0.66
V, Å ³	1586.30(4)	1609.2	1.44
Cs x, y, z	0.0	0.0	0.0
Zr x, y, z	0.0 0.1546(2)	0.0 0.1447	0.0 -6.40
P x, y, z	-0.285(2) 0.0 0.25	-0.273 0.0 0.25	4.28 0.0 0.0
O1 x, y, z	0.306(2) 0.467(2) 0.2632(8)	0.293 0.460 0.2610	-4.31 -1.50 -0.84
O2 x, y, z	0.167(2) 0.212(2) 0.1993(6)	0.160 0.196 0.1992	-4.37 -7.64 -0.05
Cs-O, Å	2.89×6	2.86×6	-1.04
Zr-O, Å	2.00×3 2.16×3	2.065×3 2.073×3	3.25 -4.03
P-O, Å	1.52×2 1.54×2	1.53×2 1.55×2	0.66 0.65

Рассчитанные ранее с помощью теоретического моделирования координаты

атомов, длины связей, параметры элементарной ячейки фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ удовлетворительно совпадают с найденными при уточнении методом Ритвельда величинами (Табл. 4).

Рентгенографические исследования магний-цирконий фосфата в высокотемпературной области (Рис. 6, 7) позволили рассчитать средний коэффициент объемного расширения ($\alpha_{av} = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), который свидетельствует о принадлежности данного фосфата к классу среднерасширяющихся соединений.

Результаты настоящей работы и анализ литературных данных позволили выявить роль катионов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов и свидетельствуют, что позиции NZP-каркаса могут быть заняты сравнительно небольшими катионами от Ni до Mn (Табл. 5). Более крупные катионы (от Cd до Ba) занимают позиции в полостях NZP-каркаса. Фосфаты с небольшими катионами в полостях (от Ni до Mn) образуют моноклинные структуры SW-типа. Формирование фосфатов, кристаллизующихся в структурном типе явапайта и эвлитина, происходит в случае, когда В и В' являются крупными катионами стронция и бария.

Таблица 5. Структурные типы каркасных фосфатов, содержащих цирконий и элементы в степени окисления +2

Катион каркаса В'	$r(\text{В}')_{\text{кчб.}}$ А	Внекаркасный катион (В)										
		Ni	Mg	Cu	Zn	Co	Mn	Cd	Ca	Pb	Sr	Ba
Ni	0.69	Тип вольфрамата скандия (SW) $x=0: \text{B}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{B}=\text{B}': \text{B}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $\text{B}_{0.5+x}\text{B}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$						Тип NZP $x=0: \text{B}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{B}_{0.5+x}\text{B}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$				
Mg	0.72											
Cu	0.73											
Zn	0.74											
Co	0.75											
Mn	0.83											
Cd	0.95	Смесь фаз со структурами типа NZP, SW, явапайта и др.										Тип явапайта эвлитина
Ca	1.00											
Pb	1.19											
Sr	1.18											
Ba	1.35											

Каталитические свойства сложных цирконийсодержащих фосфатов

В работе исследованы каталитические свойства щелочно-циркониевых фосфатов $AZr_2(PO_4)_3$, где А – Na, K, Rb, Cs, $Zr_{0.25}$ и молибдат-фосфатов $Na_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, $x = 0.25, 0.50$, фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2 вида $B_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, где В – Mg, Ca, Ba, Ni и $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $x = 0.5, 1.0$ в реакциях превращения метанола. Характеристики пористости фосфатных катализаторов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Характеристики пористости фосфатов.

Характеристика	$NaZr_2(PO_4)_3$	$CsZr_2(PO_4)_3$	$Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	$CaNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$
Удельная поверхность, m^2/g	26.8	6.4	0.5	4.99
Поверхность пор*, m^2/g :	66.8	10.7	-	8.87
Объем пор*, cm^3/g :	0.078	0.008	-	0.007
Пикнометрическая плотность, g/cm^3	3.20	3.75	-	3.23
Объемная доля пор*, %	25	3	-	2
Средний размер пор, Å	98	86	-	154

* – диаметр пор от 0 до 3000 Å

Щелочно-циркониевые фосфаты показали наибольшую и воспроизводимую в разных сериях опытов каталитическую активность в реакции дегидратации метанола: $2CH_3OH \rightleftharpoons H_3COCH_3 + H_2O$. На рисунке 8, представлены температурные зависимости выхода диметилового эфира, израсходованного количества спирта на фосфате циркония и щелочно-циркониевых фосфатах и температурные зависимости конверсии метанола на них. Для определения порядка реакции дегидратации метанола на примере $NaZr_2(PO_4)_3$ варьировали объемную скорость подачи паров спирта V от 0.20 до 1.27 мл/мин при постоянной температуре реактора 543 К. На рисунке 9 представлена зависимость степени превращения метанола от обратной объемной скорости ($мл^{-1} \cdot мин$) подачи его паров в реактор. Линейный участок зависимости ($0 \leq 1/V \leq 1.65$) свидетельствует о нулевом порядке реакции дегидратации. Полученные данные позволили рассчитать энергию активации реакции дегидратации метанола на изучаемых фосфатах (Табл. 7).

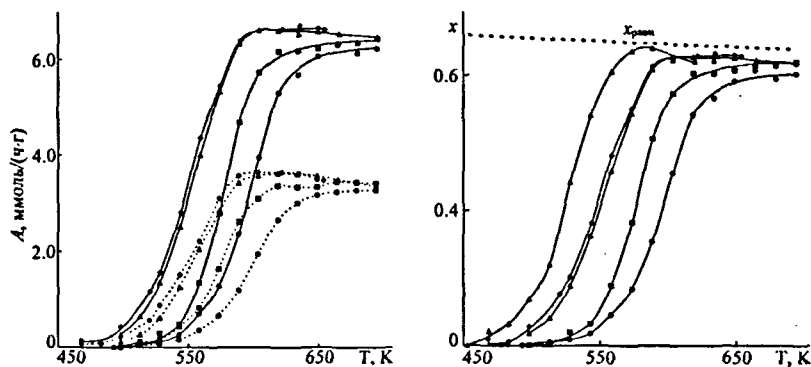


Рис. 8. Температурные зависимости выхода (А) диметилового эфира (пунктир), израсходованного количества метанола (сплошная линия) и его конверсия (х) в реакции дегидратации на фосфатах $Zr_3(PO_4)_4$ (◆), $NaZr_2(PO_4)_3$ (△), $KZr_2(PO_4)_3$ (■), $CsZr_2(PO_4)_3$ (●) при скорости подачи паров метанола 0.88 мл/мин и $NaZr_2(PO_4)_3$ при скорости подачи метанола 0.20 мл/мин (▲).

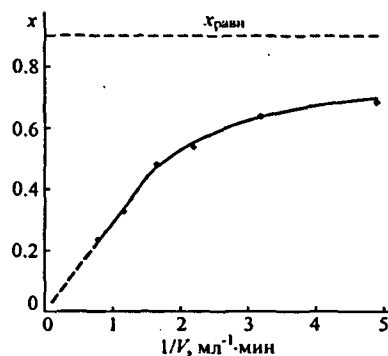


Рис. 9. Зависимость степени превращения метанола (х) на фосфате $NaZr_2(PO_4)_3$ в реакции дегидратации от обратной объемной скорости подачи паров метанола $1/V$.

Активность исследованных фосфатов в реакции дегидратации метанола можно объяснить их кислотными свойствами, которые определяются координационно-ненасыщенными катионами Zr^{4+} , обладающими высоким зарядом и поляризующим действием, и являющимися возможными центрами адсорбции молекул спирта. Подтверждение этому – высокая активность фосфата $Zr_3(PO_4)_4$, не содержащего щелочных металлов. Активность этого фосфата может быть связана также с его меньшей кристалличностью (и как следствие – высокой удельной поверхностью и пористостью) по сравнению со щелочно-циркониевыми фосфатами.

Сопоставление каталитических свойств фосфатов с их удельной поверхностью, объемной долей и поверхностью пор в них (Рис. 8, Табл. 6), свидетельствует, что чем выше эти характеристики, тем выше активность фосфата в реакции дегидратации метанола.

Некоторые из изученных катализаторов конкурентоспособны с промышленными катализаторами дегидратации метанола. Сравнивая данные работы [Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J. // Catalysis

Таблица 7. Энергия активации дегидратации метанола на изучаемых фосфатах

Фосфат	E_a , кДж/моль
$Zr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$	85
$NaZr_2(PO_4)_3$	105
$KZr_2(PO_4)_3$	126
$CsZr_2(PO_4)_3$	130

Communications. 2005. V. 6. P. 147-152], посвященной изучению реакции дегидратации метанола в проточном реакторе на синтетических алюмосиликатах и серийно выпускаемом катализаторе DME-FCAT, можно заключить, что фосфат циркония и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладают большей производительностью, т. к. позволяют достигать степеней превращения близких к равновесным при большей в 2-10 раз нагрузке катализатора.

Введение молибдена и 3d-переходных металлов в кристаллическую структуру NZP-фосфатов приводило к протеканию параллельных реакций дегидрирования и разложения метанола. При этом фосфат никеля-циркония является наиболее активным катализатором дегидрирования метанола, а тройные фосфаты кальция-никеля-циркония приводят к разложению спирта до оксидов углерода и воды.

Таким образом, фосфаты NZP-строения проявляют каталитическую активность в реакциях превращения метанола, а некоторые из них могут быть использованы при создании конкурентоспособных катализаторов процессов получения альтернативного топлива – диметилового эфира.

Выводы:

1. С использованием кристаллохимических данных смоделированы составы новых каркасных фосфатов циркония и элементов в степени окисления +2 и разноанионных щелочно-циркониевых фосфатов:

$\text{B}_{0.5+x}\text{B}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, В и В' – Mg, Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb, $0 \leq x \leq 2$,

$\text{A}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, А – Na, K, Rb, Cs.

2. Впервые на основе метода полуклассического теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств веществ (как инструмента исследования), разработан трансферабельный набор межатомных потенциалов, с помощью которого осуществлен прогноз строения, структурных характеристик, полей концентрационной стабильности и заселенности кристаллографических позиций каркасных фосфатов циркония.

3. Новые фосфаты циркония и элементов в степени окисления +2 и щелочно-циркониевые молибдат-фосфаты синтезированы золь-гель методом и изучены с

применением рентгенографии, ИК-спектроскопического, химического, микронзондового и дифференциально-термического анализов.

4. Исследованы закономерности фазообразования в рядах указанных фосфатов. Найдены концентрационно-температурные поля существования фаз NZP-строения и параметры их элементарной ячейки. Показано, что в системах $B_{0.5+x}B'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, где В и В' – Mg, Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb; $A_{1-x}Zr_2(MoO_4)_x(PO_4)_{3-x}$, А – Na, K, Rb, Cs образуются твердые растворы замещения в ограниченной области составов: $0 \leq x \leq 1.0$ и $0 \leq x \leq 0.6-0.1$, соответственно. Выявлена роль катионов в степени окисления +2 в формировании каркасных фосфатов.

5. Методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) уточнена кристаллическая структура некоторых представителей изученных рядов: $CsZr_2(PO_4)_3$, $Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $CaNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ и $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Рассчитаны длины связей и валентные углы в структурах фосфатов. Показано, что исследованные фосфаты кристаллизуются в структурных типах NZP и вольфрамата скандия, реализация которых зависит от размера и количества внекаркасных катионов. Рентгенографическое исследование магний-цирконий фосфата в высокотемпературной области свидетельствует о принадлежности данного фосфата к классу среднерасширяющихся соединений.

6. Изучена возможность фиксации молибдена, присутствующего в отработавшем ядерном топливе, в керамические матрицы со структурой NZP-типа. Показано, что основополагающими факторами вхождения молибдена в различные кристаллографические позиции кристаллической решетки являются состав отходов и окислительно-восстановительные условия синтеза.

7. Фосфаты NZP-строения проявляют каталитическую активность в дегидратации, дегидрировании и разложении метанола. Степень превращения метанола и выход продуктов существенно зависят от состава, строения, характеристик пористости фосфатов, скорости подачи метанола и температуры реакционной смеси. Фосфаты $Zr_3(PO_4)_4$, $NaZr_2(PO_4)_3$ конкурентоспособны с промышленными катализаторами дегидратации метанола и могут быть использованы для получения нового эффективного дизельного топлива – диметилового эфира.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. V. I. Pet'kov, M. V. Sukhanov. Immobilisation of molybdenum from fuel reprocessing wastes into sodium zirconium phosphate ceramics // *Czechoslovak Journal of Physics*. 2003. Vol. 53. P. A 671-A 677.
2. В. И. Петьков, М. В. Суханов, В. С. Куражковская. Изучение возможности использования кристаллических NZP матриц для фиксации молибдена // *Радиохимия*. 2003. Т. 45. № 6. С. 560-565.
3. Н. Н. Еремин, М. В. Суханов, В. И. Петьков, В. С. Урусов. Межатомные потенциалы для структурного моделирования двойных ортофосфатов циркония и щелочных элементов // *Доклады Академии наук*. 2004. Т. 396. № 4. С. 496-499.
4. Е. Р. Гобечия, Ю. К. Кабалов, В. И. Петьков, М. В. Суханов. Кристаллические структуры двойных ортофосфатов цезия-циркония и бария-циркония // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 5. С. 829-834.
5. Sukhanov Maxim, Pet'kov Vladimir, Ermilova Margarita, Orekhova Natalia, Tereschenko Gennady. Synthesis of the Ni-containing phosphates with framework structures and their catalytic properties in the conversion of methanol // *Phosphorus Research Bulletin*. 2005. V. 19. P. 90-98.
6. М. В. Суханов, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Петьков, Г. Ф. Терещенко. Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79. № 4. С. 622-626.
7. М. В. Суханов, В. И. Петьков, В. С. Куражковская, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов. Компьютерное моделирование структуры, синтез и изучение фазообразования молибдат-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ (А – щелочной металл) // *Журнал неорганической химии*. 2006. Т. 51. № 5. С. 773-779.
8. М. В. Суханов. Инкорпорирование молибдена в матрицы со структурой NZP // Первая Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. 5-8 июня 2001. Н. Новгород. Тезисы докладов. С. 106-107.
9. V. I. Pet'kov and M. V. Sukhanov. The immobilization of molybdenum from fuel reprocessing wastes into NZP ceramics // 14th Radiochemical Conf. April 14-19, 2002. Marianske Lazne, Czech Republic. Booklet of abstracts and conference programme. P. 330.
10. V. I. Pet'kov and M. V. Sukhanov. Divalent cations influence on the formation and properties of the NZP ceramics of the $M'_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ systems // Third International Conference on Inorganic Materials. September 7-10, 2002. Konstanz, Germany. Programme and Abstracts. P 59.
11. В. И. Петьков, М. В. Суханов. Роль катионов со степенью окисления +2 в формировании каркасных фосфатов структурного типа NZP // III Национальная кристаллохимическая конференция. Май 19–23, 2003. Черноголовка. Тезисы докладов. С. 131-132.
12. Е. Р. Гобечия, Ю. К. Кабалов, В. И. Петьков, М. В. Суханов. Кристаллические структуры двойных ортофосфатов цезия-циркония и бария-циркония // XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов. 15–19 сентября 2003. Санкт-Петербург. Материалы совещания. С. 90-91.

13. Н. Н. Еремин, М. В. Суханов, В. И. Петьков, В. С. Урусов. Межатомные потенциалы для структурного моделирования двойных ортофосфатов циркония и щелочных элементов // XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов. 15–19 сентября 2003. Санкт-Петербург. Материалы совещания. С. 38-40.
14. В. И. Петьков, М. В. Суханов. Направленный синтез фосфатов NZP структуры, включающих катионы со степенью окисления +2 // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 21–26 сентября 2003. Казань. Тезисы докладов. Т. 2. С. 303.
15. М. В. Суханов. Цезий дицирконий трис(фосфат): синтез, моделирование и изучение структуры и свойств // XI Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2004”. 12-15 апреля 2004. Москва. Тезисы докладов. Т. 1. С. 157.
16. M. V. Sukhanov, M. M. Ermilova, G. F. Tereschenko, N. V. Orekhova, V. I. Pet'kov, A. I. Orlova. New double molybdate-phosphates of sodium-zirconium with NASICON-type structure and their catalytic properties // The Second International Conference Highly-organized Catalytic Systems. June 14-17, 2004. Moscow, Russia. Scientific program, book of abstracts, list of participants. P. 60.
17. Vladimir I. Pet'kov and Maxim V. Sukhanov. Crystal chemical approach to predicting the compositions of dianionic phosphate-containing compounds with NZP-type structures and their synthesis // 16th International Conference on Phosphorus Chemistry. July 4-9, 2004. Birmingham, UK. Programme and Abstracts. P. 180.
18. Maxim V. Sukhanov, Margarita M. Ermilova, Gennady F. Tereschenko, Natalia V. Orekhova, Vladimir I. Pet'kov, Albina I. Orlova. Synthesis of the new double molybdate-phosphates of sodium-zirconium and cesium-zirconium with NASICON-type structure and their catalytic properties // 16th International Conference on Phosphorus Chemistry. July 4-9, 2004. Birmingham, UK. Programme and Abstracts. P. 181.
19. Nikolai N. Eremin, Maxim V. Sukhanov, Vladimir I. Pet'kov and Vadim S. Urusov. Simulation of the structure and properties of the double orthophosphates of zirconium and alkali elements by minimization of interatomic interactional energy method // 16th International Conference on Phosphorus Chemistry. July 4-9, 2004. Birmingham, UK. Programme and Abstracts. P. 181.
20. М. В. Суханов, Н. Н. Еремин, В. И. Петьков, В. С. Урусов. Моделирование структуры и свойств щелочно-циркониевых фосфатов методом минимизации энергии межатомных взаимодействий // Всероссийская конференция по химии твердого тела и функциональным материалам-2004. Екатеринбург, 25-28 октября. 2004. С. 120.
21. Sukhanov Maxim, Pet'kov Vladimir, Ermilova Margarita, Orekhova Natalia, Tereschenko Gennady. Synthesis of the Ni-containing phosphates with framework structures and their catalytic properties in the conversion of methanol // 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials'05. September 6-8, 2005. Kasugai, Japan. Book of Abstracts. P. 124.

Подписано в печать 08.09.2006 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 1. Заказ № 1194. 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

