

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»  
(ННГУ)

*На правах рукописи*



**ГЛУХОВА ИРИНА ОЛЕГОВНА**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ  
d-ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СО СТРУКТУРАМИ ТИПОВ  
 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  И  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Научный руководитель:**  
Асабина Елена Анатольевна,  
кандидат химических наук, доцент

Нижегород – 2020

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Научный руководитель:**

**Асабина Елена Анатольевна**

кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Официальные оппоненты:**

**Михаленко Ирина Ивановна**

доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии факультета физико–математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

**Вельмузов Александр Павлович**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» Российской академии наук

**Ведущая организация:**

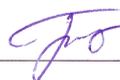
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Защита диссертации состоится 12 ноября 2020 года в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1023>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е.Н. Буланов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Прогресс в неорганической химии и химии твердого тела неразрывно связан с созданием многокомпонентных систем, исследованием химических процессов и условий получения различных материалов.

Сложные фосфаты каркасного строения структурных типов натрий–цирконий фосфата  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP, NASICON) и вольфрамата скандия  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  (SW) привлекают интерес исследователей в связи с комплексом потенциально полезных свойств: каталитическая активность в различных процессах органического синтеза, химическая устойчивость, способность выдерживать действие высоких температур и радиации, ионная проводимость.

Моделирование и получение фосфатов структурных типов NZP и SW, исследование совокупности физико–химических свойств этих веществ являются актуальными задачами.

Варьирование химического состава фосфатов позволяет получать материалы с контролируемыми свойствами, в том числе активные термостабильные катализаторы риформинга спиртов.

Известно, что катализаторами дегидратации и дегидрирования алифатических спиртов являются соединения алюминия и d–переходных металлов: титана, циркония, железа, никеля, меди, молибдена и некоторых других. Обнаружена каталитическая активность каркасных фосфатов в реакциях риформинга метанола, этанола, пропиловых и бутиловых спиртов. Выбор оптимальных составов катализаторов на основе фосфатов связан с задачами получения определенных целевых продуктов и возможностью включения конкретного химического элемента в заданную кристаллографическую позицию решетки без ее разрушения. Поскольку гетерогенно–каталитические реакции риформинга спиртов обычно проводятся при повышенных температурах, важную роль также играют термическая стабильность и теплофизические характеристики катализаторов, определяющие их тепловое расширение и устойчивость к перепадам температур. Все эти причины привлекают исследователей к разработке новых фосфатов каркасного строения и изучению закономерностей их формирования, исследованию физико–химических свойств.

Исходя из кристаллохимических закономерностей строения соединений структурных типов NZP и SW, состав относящихся к ним фосфатов, включающих элементы в степенях окисления от +2 до +4, может быть описан общей формулой  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (M, R, E – металлы в степенях окисления +2, +3, +4, соответственно;  $0 \leq x \leq 2.0$ ). К началу выполнения данной работы в литературе имелись весьма ограниченные сведения о синтезе и свойствах таких систем. Известны двойные фосфаты с  $x = 0$  с щелочноземельными, d–переходными и некоторыми другими металлами; тройные фосфаты с щелочноземельными металлами; изучено тепловое расширение двойных фосфатов металлов IVB группы и щелочных металлов; для представителей рядов  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (M – Mg, Ca, Cu, Ba; R – Cr, Fe; E – Ti, Zr) получены данные по их каталитическим и термодинамическим свойствам. В частности, фосфаты, включающие щелочноземельные металлы, железо и цирконий, показали себя как перспективные катализаторы дегидратации метанола с образованием диметилового эфира.

Отметим, что большинство проведенных в литературе исследований фосфатов, включающих металлы в степенях окисления +2, +3 и +4, относилось к веществам структурного типа NZP. Несмотря на то, что многие известные крайние члены рядов  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0$ ) с d–переходными металлами (M – Cu, Co, Mn) кристаллизуются в структурном типе вольфрамата скандия, данных о фазообразовании и свойствах фосфатов SW–типа в широком интервале составов в литературе практически не представлено. Для отдельных представителей SW–фосфатов измерена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции. Тепловое расширение и каталитические свойства фосфатов со структурой SW авторами опубликованных работ не изучались.

В связи с этим актуальным представляется синтез, изучение фазообразования, структуры, каталитических и теплофизических свойств двойных и тройных фосфатов, включающих в свой состав элементы в степенях окисления +2, +3 и +4, в том числе d-переходные металлы. Выбор d-переходных металлов обусловлен их способностью изменять степень окисления, что является важным для каталитических свойств. В качестве модельных каталитических процессов выбраны реакции превращения алифатических спиртов (метанол, этанол) в промышленно значимые химические продукты – диметиловый и диэтиловый эфиры, формальдегид, ацетальдегид.

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы является синтез, изучение фазообразования, кристаллической структуры, теплофизических и каталитических сложных фосфатов металлов в степенях окисления +2, +3, +4 с общей формулой  $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$  (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; R – Al, Fe; E – Ti, Zr;  $0 \leq x \leq 2.0$ ) и оценка возможных областей их практического использования. Для достижения этой цели на разных этапах выполнения работы ставились следующие задачи:

- выбор методик синтеза новых фосфатов и твердых растворов на их основе, методов исследования их физико-химических свойств;
- выявление закономерностей фазо- и структурообразования, концентрационно-температурных пределов реализации твердых растворов и границ термической стабильности в рядах синтезированных фосфатов;
- изучение распределения элементов в кристаллической решетке представителей фосфатов, уточнение их структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии;
- установление взаимосвязи между химическим составом фосфатов, характеристиками их поверхности и каталитическими свойствами в реакциях риформинга метанола и этанола;
- выявление зависимости теплофизических характеристик (тепловое расширение, теплоемкость) от состава и структуры фосфатов.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые синтезированы твердые растворы в рядах  $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$  (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; R – Al, Fe; E – Ti, Zr;  $0 \leq x \leq 2.0$ ) и индивидуальные соединения  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ , установлены структурные типы фосфатов и концентрационно-температурные пределы их реализации;
2. Проведено структурное исследование (метод Ритвельда) новых фосфатов  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $MnFeTi(PO_4)_3$ ,  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ ,  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ . Распределение катионов  $Fe^{3+}$  в структурах тройных железосодержащих фосфатов дополнительно установлено методом мёссбауэровской спектроскопии.
3. Методом терморентгенографии определены кристаллографические параметры веществ  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ ,  $MnFeTi(PO_4)_3$  и  $Cu_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (R – Al, Fe) в интервалах температур  $T = (173-473)$  К,  $T = (298-1073)$  К,  $T = (298-473)$  К, соответственно; оценены их линейные коэффициенты теплового расширения. Тепловое расширение фосфатов структурного типа SW на примере фосфатов  $Cu_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (R – Al, Fe) изучено впервые.
4. Измерена теплоемкость и охарактеризованы стандартные термодинамические функции впервые синтезированных соединений  $M_{0.5}^{2+}Ti_2(PO_4)_3$  (M – Ni, Zn) в интервале температур  $T = (6-650)$  К. Для фосфата  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  определена стандартная энтропия образования при  $T = 298.15$  К.
5. Проведены каталитические испытания новых фосфатов  $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$  (M – Mn, Co, Ni, Cu; R – Al, Fe; E – Ti, Zr;  $0 \leq x \leq 0.7$ ) в модельных реакциях риформинга метанола и этанола. Установлено, что каталитическая активность и селективность фосфатов по отношению к получаемому продукту зависят от их химического состава,

характеристик поверхности и используемого для конверсии исходного реагента (метанол, этанол).

### **Практическая значимость работы**

Проведена комплексная работа по исследованию фазо-, структурообразования и физико-химических свойств сложных фосфатов вида  $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$  ( $M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $R - Al, Fe$ ;  $E - Ti, Zr$ ;  $0 \leq x \leq 2.0$ ). Полученные сведения о концентрационно-температурных пределах реализации твердых растворов каркасного строения в изученных системах могут быть полезны при создании материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Показано, что фосфат  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  может выступать перспективным высокоселективным катализатором (81–83%) в реакции риформинга метанола в формальдегид. Этот же катализатор по величине выхода целевого продукта конкурентоспособен с некоторыми промышленными катализаторами получения ацетальдегида из этанола ( $Cu/SiO_2-Aq, Cu/SiO_2-IE, Pt-Sn/SiO_2$ ) в изученных условиях.

Фосфаты  $M_{0.5(1+x)}^{2+}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Ni, Cu$ ;  $0 \leq x \leq 0.3$ ) имеют высокую активность в получении диметилового эфира дегидратацией метанола, сравнимую с промышленными катализаторами. Диметиловый эфир является перспективным экологически чистым дизельным топливом.

Синтезирован новый тройной фосфат  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ , характеризующийся малым тепловым расширением. Данные по тепловому расширению фосфатов со структурой NZP и SW могут быть полезны для выбора условий эксплуатации материалов на их основе при повышенных температурах.

Данные о теплоемкости и энтропии образования могут быть использованы как справочные сведения при термодинамических расчетах процессов с участием NZP-фосфатов.

В целом, полученные данные фазообразования, структурных исследований, результаты исследований их каталитических, теплофизических и термодинамических свойств могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по неорганической химии, химии твердого тела, в качестве справочных материалов.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- данные о синтезе, комплексной характеристике состава и строения новых фосфатов состава  $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$  ( $M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $R - Al, Fe$ ;  $E - Ti, Zr$ ;  $0 \leq x \leq 2.0$ );
- сведения о фазообразовании, концентрационно-температурных полях реализации и кристаллографических характеристиках твердых растворов NZP- и SW-структуры, образующихся в рядах изученных фосфатов;
- результаты структурного исследования новых индивидуальных соединений  $Ni_{0.5}Ti(PO_4)_3$ ,  $Zn_{0.5}Ti(PO_4)_3$  и твердых растворов  $MnFeTi(PO_4)_3$ ,  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  и  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ ;
- результаты определения каталитической активности в реакциях риформинга метанола и этанола для представителей синтезированных фосфатов в зависимости от их химического состава и морфологии поверхности;
- характеристика теплофизических свойств (теплового расширения и теплоемкости) представителей изученных рядов, а также данные о закономерностях регулирования их теплового расширения путем изменения химического состава в рядах твердых растворов.

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты диссертационной работы представлены на 22 Международной конференции по химической термодинамике в России «RCCT–2019» (Санкт–Петербург, 2019 г.), 22 Международной конференции по химии фосфора «ICPC–2018» (Будапешт, Венгрия, 2018 г.), 11 Международной конференции по химии твердого тела (Словакия, 2014 г.), 3 Международной конференции по конкурентным материалам и технологиям (Мишкольц, Словакия, 2014 г.), 5 Международной научной школы–конференции для молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск,

2019 г.), 5 Международной научной конференции «Прогресс в синтезе и комплексообразовании» (Москва, 2018 г.), 15 Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико–химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2018 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и 12 Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт–Петербург, 2018 г.), 20 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), 20, 21, 22 Всероссийских конференций молодых ученых–химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2017 г., 2018 г., 2019 г.).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в Journal of Alloys and Compounds; Thermochemica Acta; Journal of Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements; Журнале неорганической химии; Неорганические материалы; Журнале общей химии; тезисы 17 докладов в сборниках международных и всероссийских конференций, получено 2 патента РФ №269094 от 14.02.2019 г. «Способ получения диметилового эфира (варианты)» и №2717686 от 25.03.2020 г. «Способ получения термостабильного катализатора каркасного строения для дегидратации метанола в диметиловый эфир (варианты)».

**Личный вклад соискателя** заключается в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

**Высокая степень достоверности** результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и достигнута применением совокупности физико–химических методов исследования с использованием современного оборудования, а именно порошковой рентгенографии (включая исследования в широком интервале температур и использование полнопрофильного метода уточнения кристаллических структур), ИК– и мёссбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии, электронного микронзондового анализа, газовой хроматографии, адиабатической вакуумной и дифференциально–сканирующей калориметрии.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 164 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Работа содержит 43 таблицы и 71 рисунок. Список литературы включает 147 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

#### **Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

#### **Благодарности**

Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета ФГАОУ ВО "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ) под руководством к.х.н., доцента Е.А. Асабиной, которой автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы. Часть экспериментов проведена автором в лабораториях катализа Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

(г. Москва), Российском университете дружбы народов (г. Москва), Центре точных calorиметрических исследований НИИ химии при ННГУ, на кафедре радиохимии МГУ им. М.В. Ломоносова, в научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». Автор искренне благодарит В.И. Петькова, А.И. Пылину, Е.Ю. Миронову, Н.А. Жилиеву, А.Б. Ярославцеву, К.В. Похолка, А.М. Ковальского, Н.Н. Смирнову, А.В. Маркина, Н.В. Орехову, М.М. Ермилову, оказавших содействие в выполнении исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-33-00248мол\_а, 15-03-00716а, 18-29-12063мк).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертации, приведены цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

### ГЛАВА 1. КАРКАСНЫЕ ФОСФАТЫ $M_yR_zE_q(PO_4)_3$ : СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Глава 1 посвящена обзору строения и свойств фосфатов, обладающих структурным каркасом вида  $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ , который образован октаэдрами  $LO_6$  (L – каркасообразующий катион) и тетраэдрами  $PO_4$ , соединенными общими атомами кислорода. Многие из этих соединений кристаллизуются в структурном типе фосфата натрия-дициркония  $NaZr_2(PO_4)_3$  (NZP, NASICON) или вольфрамата скандия  $Sc_2(WO_4)_3$  (SW). Особенности структур NZP и SW, позволяющие варьировать катионную и анионную части, обуславливают возможность контролируемого изменения свойств материалов на их основе.

Среди физико-химических свойств рассматриваемых веществ особое внимание привлекают их каталитические и теплофизические характеристики. Большинство изученных реакций превращений спиртов на фосфатных катализаторах протекает с образованием простых эфиров, что обусловлено наличием на их поверхности кислотных центров ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ). Однако каталитическая активность фосфатов, включающих одновременно кислотные центры и d-переходные металлы (которые могут выступать окислительно-восстановительными центрами), малоизучена. Их исследование дает возможность целенаправленно варьировать селективность в отношении разных направлений химических реакций и, таким образом, получать катализаторы синтеза важнейших органических продуктов (альдегидов, эфиров и др.). Знание теплофизических характеристик фосфатных материалов позволит выявить оптимальные условия их получения и эксплуатации, хотя на данный момент исследования свойств тройных фосфатов в широких интервалах составов являются отрывочными.

Среди систем вида  $M_yR_zE_q(PO_4)_3$  (M – Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba; E – Ti, Zr, Hf) фазообразование в широком интервале составов изучено только для рядов, включающих щелочноземельные металлы M и R – Cr. По твердым растворам, включающим d-переходные металлы в степени окисления +2 и R – Al, Fe, имеются лишь отрывочные данные. В диссертационной работе проведено систематическое исследование таких рядов фосфатов, что позволило выявить зависимости свойств от состава и структуры твердых растворов, а также охарактеризовать перспективы практического применения этих веществ.

### ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе 2 охарактеризованы объекты исследования, реактивы и методы их синтеза, аппаратура и методы исследования веществ.

Объектами исследования являлись ряды фосфатов вида  $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$  (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; R – Al, Fe; E – Ti, Zr;  $0 \leq x \leq 2.0$ ). Образцы синтезированы с использованием золь-гель метода (в том числе его разновидности – метода Печини).

Фазовый состав полученных фосфатов контролировали методом порошковой рентгенографии с использованием дифрактометра Shimadzu в  $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованном излучении ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = (10-60)$  град. со скоростью сканирования  $1 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Изучение теплового расширения проводилось с использованием этого же прибора и тепловых приставок Anton Paar и Shimadzu HA-1001 в интервалах температур  $T = (173-473) \text{ K}$ ,  $T = (298-473) \text{ K}$  и  $T = (298-1073) \text{ K}$ , соответственно, со скоростью съемки рентгенограмм  $0.5 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Уточнение кристаллических структур фосфатов проводилось методом полнопрофильного анализа (Ритвельда) с использованием программного обеспечения RIETAN-97. Рентгенограммы для уточнения структур записывали в диапазоне углов  $2\theta = (10-110)$  град. с временем выдержки в точке  $12 \text{ с}$ . Подтверждение степени окисления ионов железа и выявление их распределения по структурным позициям осуществлялось с помощью мёсбауэровской спектроскопии на спектрометре электродинамического типа с многоканальным импульсным анализатором.

Функциональный состав образцов определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400 с приставкой ATR в диапазоне волновых чисел  $\bar{\nu} = (1400-400) \text{ см}^{-1}$ .

Морфологический состав поверхности синтезированных фосфатов изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки). Химический состав образцов определяли методом электронного микронзондового анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра OXFORD X-Max 80 (Premium).

Величина удельной поверхности образцов оценивалась с помощью метода капиллярной адсорбции азота при  $T = 77 \text{ K}$  на приборе Micromeritics ASAP 2020. Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу BET (Brunauer-Emmett-Teller), распределение пор по размерам определяли по методу ВЖ (Barret-Joyner-Halenda).

Каталитическую активность фосфатов исследовали в проточном реакторе в инертной атмосфере с последующим газохроматографическим определением продуктов реакции. Продукты конверсии метанола анализировали на хроматографах ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности, колонки с Порапаком-Т и активированным углем) и Chrom-4 (детектор по теплопроводности, колонка СаА ЦЕОСОРБ). Продукты риформинга этанола анализировали на газовом хроматографе "Хроматэк-Кристалл 5000" с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности с насадочной колонкой, заполненной Порапаком-Q.

Изучение теплоемкости в интервале температур  $T = (6-350) \text{ K}$  проводили методом вакуумной адиабатической калориметрии с использованием теплофизической установки БКТ-3, в интервале  $T = (350-650) \text{ K}$  – дифференциально-сканирующей калориметрии на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix.

### ГЛАВА 3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ФОСФАТОВ $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $\text{M} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ; $\text{R} - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ; $\text{E} - \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ ; $0 \leq x \leq 2.0$ )

В рядах  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{R} - \text{Al}, \text{Fe}$ ) получены ограниченные твердые растворы структурного типа NZP (пр. гр.  $R\bar{3}$  или  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ). Образцы представляли собой белые или окрашенные поликристаллические порошки. Финальные температуры их отжига составили  $T = (973-1223) \text{ K}$ . Образцы были стабильны до  $T = (1023-1273) \text{ K}$ .

Результаты исследования фазообразования в системе  $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  приведены на Рис. 1. Рентгенограммы подобны по положению и интенсивности рефлексов отражения и указывают на их принадлежность к структурному типу NZP (Рис. 1.1). В ряду фосфатов прослеживается плавное смещение дифракционных максимумов (и соответственно, изменение межплоскостных расстояний) при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом  $x$  во всем интервале однофазных составов

( $0 \leq x \leq 1.0$ ), что свидетельствует об образовании в изученной системе ограниченного твердого раствора. Образцы с  $x > 1.0$  содержали примеси  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_3$ .

Результаты ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют о принадлежности изученных веществ к классу ортофосфатов и отсутствию в образцах рентгеноаморфных примесей (Рис. 1.2). Согласно фактор-групповому анализу, изолированный ион  $\text{PO}_4^{3-}$  с симметрией правильного тетраэдра  $T_d$  имеет 9 нормальных колебаний: полностью симметричное валентное колебание  $A_1$  ( $\nu_1$ ), дважды вырожденное деформационное колебание  $E$  ( $\nu_2$ ) и два трижды вырожденных асимметричных колебания  $F_2$  (валентное  $\nu_3$  и деформационное  $\nu_4$ ). Из них в ИК-области активны только колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . В кристаллической структуре ортофосфатов структурного типа NЗР с пр. гр.  $R\bar{3}$  позиционная симметрия фосфатных тетраэдров понижается. Это приводит к снятию вырождения и запрета на проявление отдельных колебаний. Правилами отбора в ИК-спектрах этих фаз разрешено по шесть полос валентных  $\nu_3$  и деформационных асимметричных  $\nu_4$  (из которых на практике часто реализуется лишь характерный триплет полос) колебаний, две полосы валентных  $\nu_1$  и четыре деформационных  $\nu_2$  симметричных колебаний. Для NЗР-фосфатов, кристаллизующихся в пр. гр.  $R\bar{3}c$ , число разрешенных полос колебаний меньше: одна  $\nu_1$ , две  $\nu_2$  и по пять полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  колебаний.

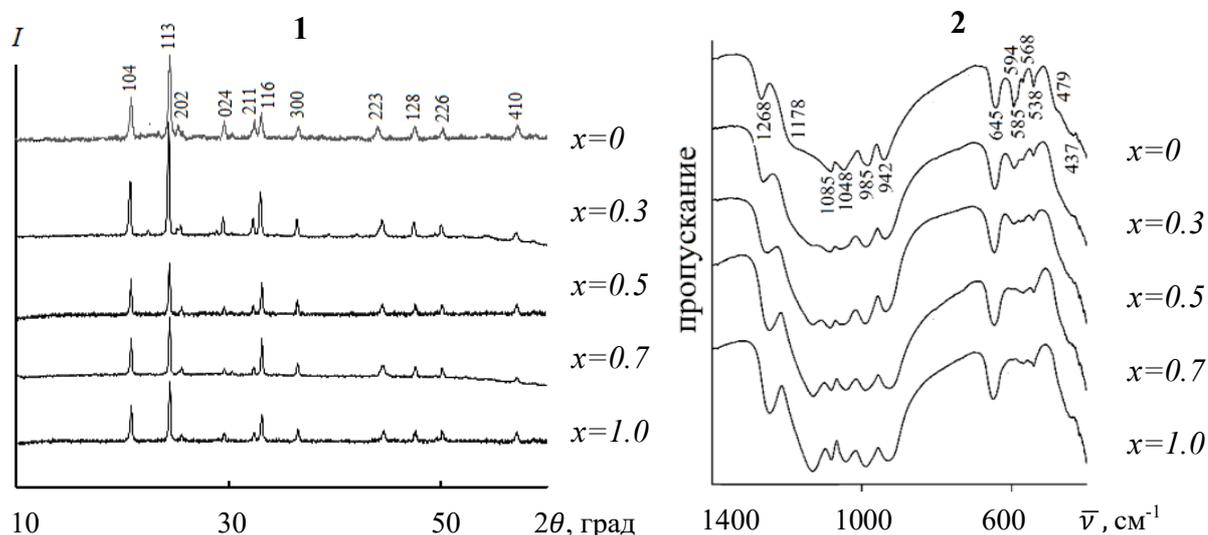


Рис. 1. Рентгенограммы (1) и ИК-спектры (2) фосфатов  $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

Для изученных фосфатов полосы поглощения в области  $1270\text{--}900\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным асимметричным колебаниям  $\nu_3$ . К валентным симметричным колебаниям  $\nu_1$  относятся полосы при  $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . Деформационные асимметричные колебания  $\nu_4$  проявляются в области  $650\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Симметричным деформационным колебаниям соответствуют полосы поглощения при  $490\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Общий вид спектров фосфатов  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0$  типичен для соединений, кристаллизующихся в пр. гр.  $R\bar{3}$ , тогда как спектральная картина фосфатов с  $x > 0$  характерна для пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

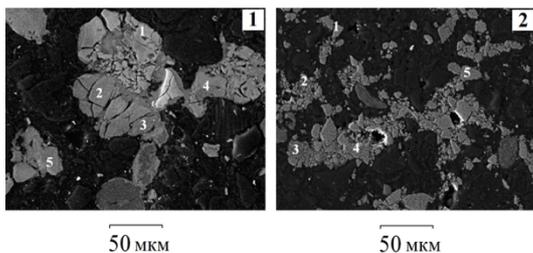


Рис. 2. Микрофотографии образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (1) и  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (2). Средний состав:  $\text{Ni}_{0.56(1)}\text{Ti}_{1.99(4)}\text{P}_{2.94(5)}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Zn}_{0.48(1)}\text{Ti}_{2.04(3)}\text{P}_{3.06(6)}\text{O}_{12}$ .

По результатам электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа (Рис. 2) синтезированные фосфаты были однородными, и их составы соответствовали теоретическим с погрешностью определения  $0.5\text{--}2.0\%$  мол.

В рядах  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $M - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $R - \text{Al}, \text{Fe}$ ) выявлено образование ограниченных твердых растворов со структурой вольфрамата скандия SW

(пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ). Фосфаты синтезированы при  $T = (873–973)$  К и были термически стабильны до  $T = (973–1473)$  К.

Результаты изучения фазообразования цирконийсодержащих фосфатов показаны на Рис. 3 на примере системы  $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ . Вследствие более низкой симметрии структуры на рентгенограммах этих веществ наблюдалось большее число дифракционных максимумов, а в спектрах – большее число полос колебаний по сравнению с NZP-фосфатами. Согласно результатам рентгенофазового анализа твердый раствор SW-типа в рассматриваемом ряду образуется при  $0 \leq x \leq 0.7$  (Рис. 3.1).

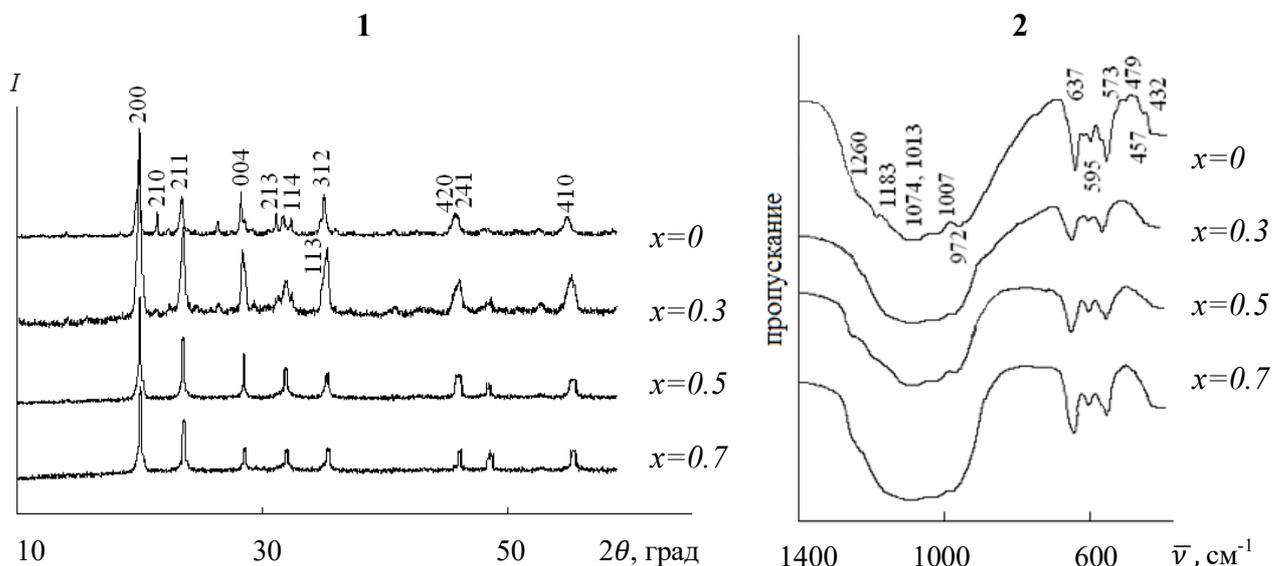


Рис. 3. Рентгенограммы (1) и ИК-спектры (2) фосфатов  $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ .

Наблюдаемые ИК-спектры фосфатов  $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (Рис. 3.2) по форме полос аналогичны ИК-спектроскопическим литературным данным известных ортофосфатов со структурой SW. Согласно фактор-групповому анализу колебаний, для SW-фосфатов с пр. гр.  $P2_1/n$  число активных в ИК-области и разрешенных правилами отбора валентных симметричных колебаний  $\nu_1$  равно трем, деформационных симметричных  $\nu_2$  – шести, валентных  $\nu_3$  и деформационных  $\nu_4$  асимметричных колебаний – по девять.

На Рис. 3.2 полосы поглощения в области  $1200–1000\text{ см}^{-1}$  отнесены к валентным асимметричным колебаниям  $\nu_3$  фосфатных тетраэдров. К валентным симметричным колебаниям  $\nu_1$  отнесены полосы в области  $1000–900\text{ см}^{-1}$ . Большое количество полос поглощения в этих областях приводит к частичному их наложению в спектрах фосфатов. Деформационные асимметричные колебания  $\nu_4$  представлены пятью–шестью полосами из девяти возможных в области  $660–500\text{ см}^{-1}$ . Симметричному деформационному колебанию  $\nu_2$  соответствуют полосы поглощения при  $470–400\text{ см}^{-1}$ .

Результаты электронной микроскопии и микрозондового анализа подтвердили однородность фосфатов вида  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  и соответствие их составов теоретическим в пределах погрешности метода.

Таким образом, получены ряды сложных фосфатов, кристаллизующихся в структурных типах NZP и SW. Среди них двойные фосфаты никеля–титана и цинка–титана синтезированы впервые. Поэтому следующим этапом работы было структурное исследование полученных веществ:  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ ,  $MnFeTi(PO_4)_3$  и  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ . Уточнение их кристаллических структур выполнено методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Структура  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  уточнена в пр. гр.  $R\bar{3}$  (NZP), структуры фосфатов  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  и  $MnFeTi(PO_4)_3$  – в пр. гр.  $R\bar{3}c$  (NZP),  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  – в пр. гр.  $P2_1/n$  (SW).

Фосфаты  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M - Ni, Zn$ ) характеризуются NZP-структурой, основу которой составляет каркас, образованный октаэдрами  $TiO_6$  и тетраэдрами  $PO_4$  (Рис. 4). Фрагменты из этих полиэдров формируют колонки вдоль оси  $c$  ячейки, а катионы металла  $M^{2+}$  занимают октаэдрически координированные позиции полостей внутри этих колонок. При этом фосфат никеля–титана кристаллизуется в пр. гр.  $R\bar{3}$ , для которой характерно расщепление позиций полостей на два типа, один из которых полностью заселен катионами никеля, а второй остается вакантным. Структура фосфата цинка–титана характеризуется пр. гр.  $R\bar{3}c$ , в ней все позиции полостей внутри колонок относятся к одному типу и частично заняты статистически распределяющимися в них ионами цинка. Такое различие в строении изоформульных фосфатов, вероятно, связано с особенностями их фазообразования. Температура синтеза  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $T = 1123$  К) значительно превышает температуру синтеза  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $T = 973$  К), что способствует разупорядочению катионов ( $Zn^{2+}$ ) в полостях его структуры. Соединение  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  при этом характеризуется невысокой термической устойчивостью, что делает невозможным его отжиг в условиях, аналогичных фосфату  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ .

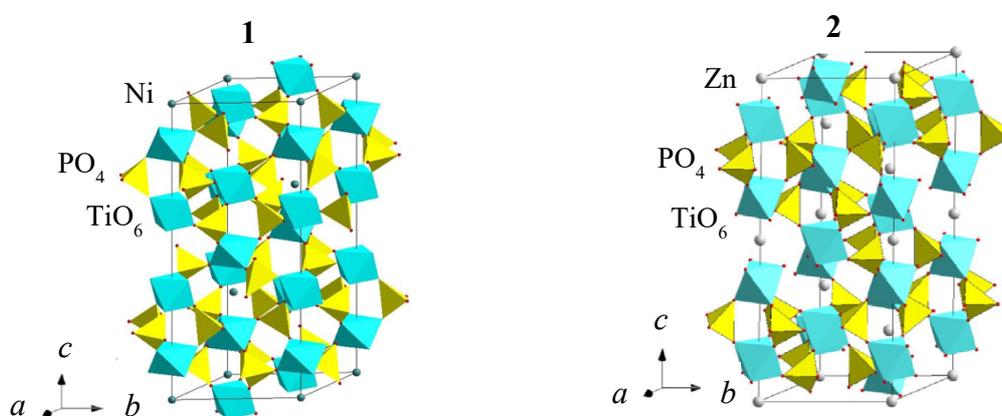


Рис. 4. Фрагменты кристаллических структур  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  (1) и  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  (2).

Для выявления распределения катионов в каркасе структур тройных железосодержащих фосфатов  $MnFeTi(PO_4)_3$  и  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  проведено их исследование методом мёссбауэровской спектроскопии.

Спектр фосфата  $MnFeTi(PO_4)_3$  (Рис. 5.1) описывается одним симметричным дублетом, что свидетельствует об одном типе позиций железа в его структуре, тогда как спектр фосфата  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  (Рис. 5.2) можно представить в виде суперпозиции двух дублетов, соответствующих двум типам позиций железа с соотношением заселенностей 1:2. Химические сдвиги железа ( $\delta = 0.41-0.45$  мм·с<sup>-1</sup>) в обоих соединениях характерны для ионов железа в степени окисления +3.

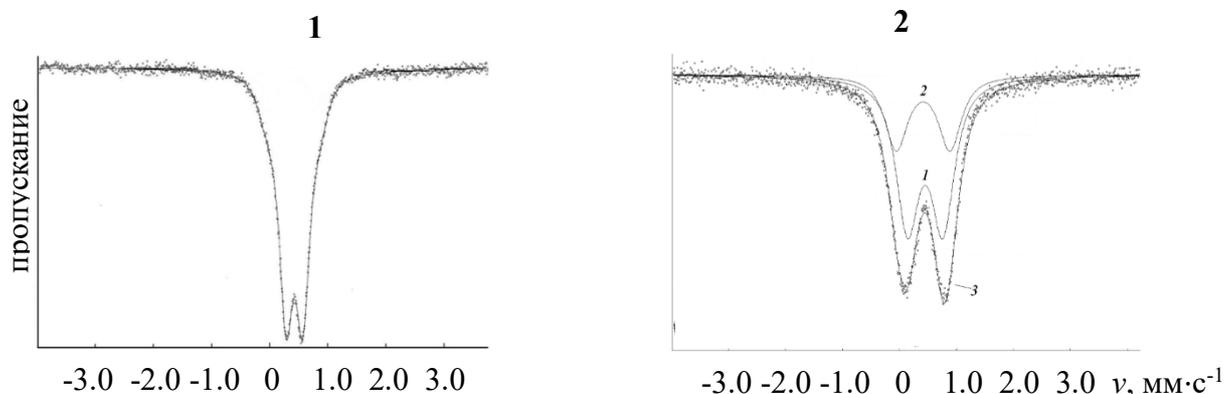


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры фосфатов  $MnFeTi(PO_4)_3$  (1) и  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  (2): дублет 1 (1), дублет 2 (2), экспериментальная (3) кривая.

Изученные в работе титансодержащие фосфаты кристаллизуются в NZP–структуре, а цирконийсодержащие – в структуре типа вольфрамата скандия. Рассмотренные структуры (Рис. 6.1, 6.2 и 6.3) различаются расположением колонок каркасообразующих полиэдров: в NZP–типе эти колонки ориентированы вдоль одного направления, а в SW – вдоль двух взаимно пересекающихся направлений. При этом в NZP–ячейке возникают октаэдрически координированные полости внутри колонок, а в SW – небольшие тетраэдрически координированные полости между каркасообразующими фрагментами. Установлено, что во всех рассмотренных случаях полости структур частично или полностью заняты катионами  $Mn^{2+}$ , а позиции каркаса занимают высокозарядные катионы титана и циркония совместно с ионами алюминия и железа. При этом в соответствии с данными мёссбауэровской спектроскопии, в структуре  $MnFeTi(PO_4)_3$  присутствует один тип позиций  $Fe^{3+}$  (Рис. 6.2), а в структуре фосфата  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  ионы  $Fe^{3+}$  занимают два типа октаэдрически координированных позиций (Рис. 6.3). Октаэдры  $(Fe/Zr(2)O_6)$  имеют большее искажение (рассчитанные длины связей находятся в интервале  $(1.860(12)–2.366(13) \text{ \AA})$ ), чем группировки  $(Fe/Zr(1)O_6)$ , где длины связей имеют существенно меньший разброс значений  $(2.024(12)–2.359(17) \text{ \AA})$ . Эти данные хорошо согласуются с разницей в значениях квадрупольных расщеплений, полученных для ионов  $Fe^{3+}$ , занимающих соответствующие позиции:  $\Delta_2 = 0.94(3) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$  для  $Fe/Zr(2)O_6$  и  $\Delta_1 = 0.62(3) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$  для  $Fe/Zr(1)O_6$ .

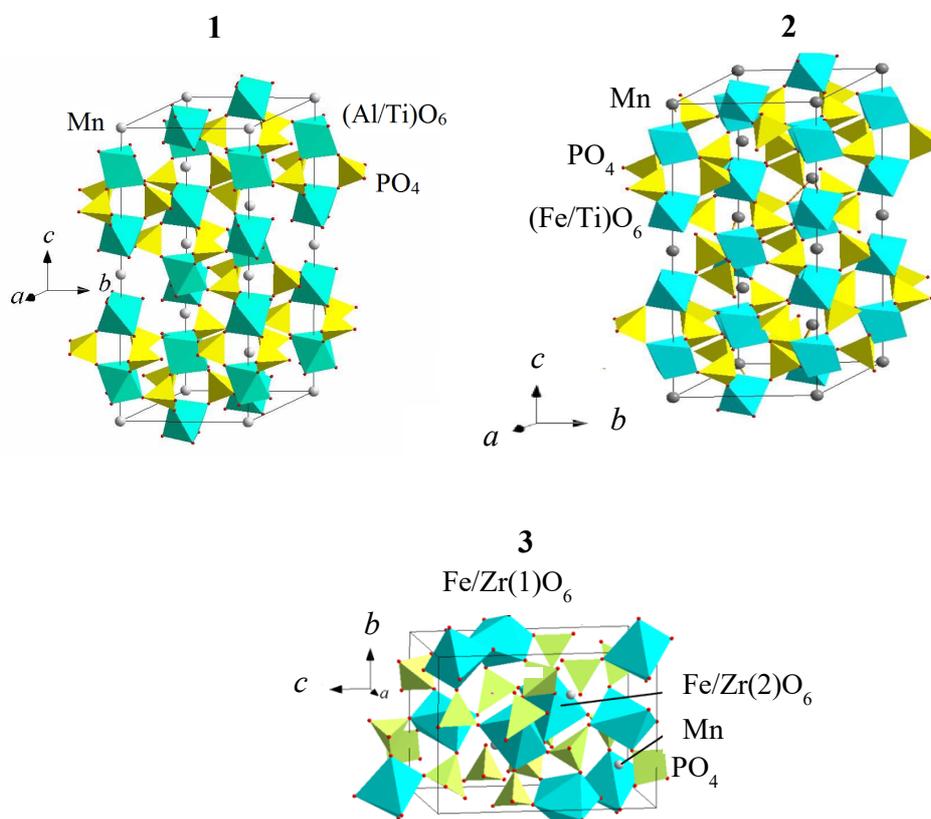


Рис. 6. Фрагменты кристаллических структур  $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (1),  $MnFeTi(PO_4)_3$  (2) и  $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  (3).

Итак, статистическое распределение ионов в каркасах структур тройных фосфатов свидетельствует о том, что в изученных системах получены ряды твердых растворов.

По рентгенографическим данным рассчитаны параметры элементарных ячеек фосфатов (Рис. 7 и 8). В обеих структурах введение в каркас ионов железа приводило к более широким пределам реализации твердых растворов по сравнению с алюминием, благодаря большей близости ионных радиусов железа и основного каркасообразующего иона титана или циркония. Структура NZP является более чувствительной к размеру катионов в полостях каркаса: наблюдается строгая зависимость пределов протяженности

твердых растворов этого типа от радиуса иона d-переходного металла. Формирование твердых растворов в структурном типе SW имеет более сложный характер по сравнению с фосфатами NZP и зависит как от ионного радиуса катиона-компенсатора, так и от общей деформации каркаса.

В ряду  $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  с  $M - Mn$  в области сохранения NZP-структуры наблюдается закономерное увеличение ширины (параметр  $a$ ) и высоты гексагональной ячейки (параметр  $c$ ) с ростом  $x$ , что связано с вхождением сравнительно крупных ионов марганца в полости структуры и замещением в каркасе катиона  $Ti^{4+}$  ( $r = 0.61 \text{ \AA}$ ) на  $Fe^{3+}$

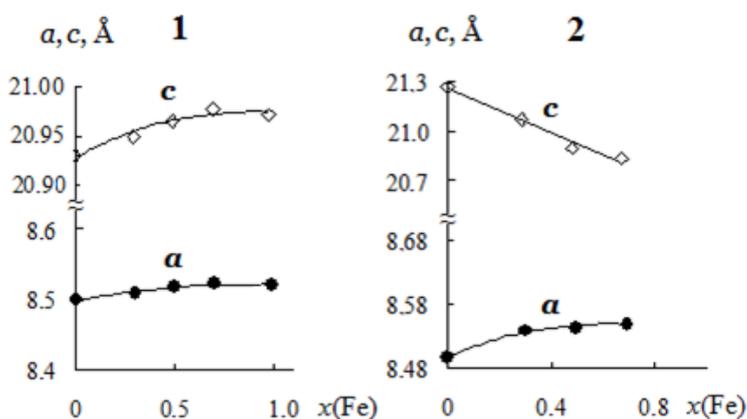


Рис. 7. Кристаллографические характеристики фосфатов  $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  (1) и  $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  (2).

титана на железо в каркасе структуры приводит к увеличению ширины ячейки  $a$ .

Концентрационные зависимости параметров моноклинных ячеек фосфатов  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  показаны на Рис. 8. В рядах фосфатов с  $M - Zn, Co, Ni, Cu$  линейные параметры элементарных ячеек ( $a, b, c$ ) и угол  $\beta$  плавно уменьшаются с ростом  $x$ . Очевидно, что замещение части ионов  $Zr^{4+}$ , характеризующихся относительно большим ионным радиусом ( $r = 0.72 \text{ \AA}$ ), на меньшие по размеру ионы  $Fe^{3+}$

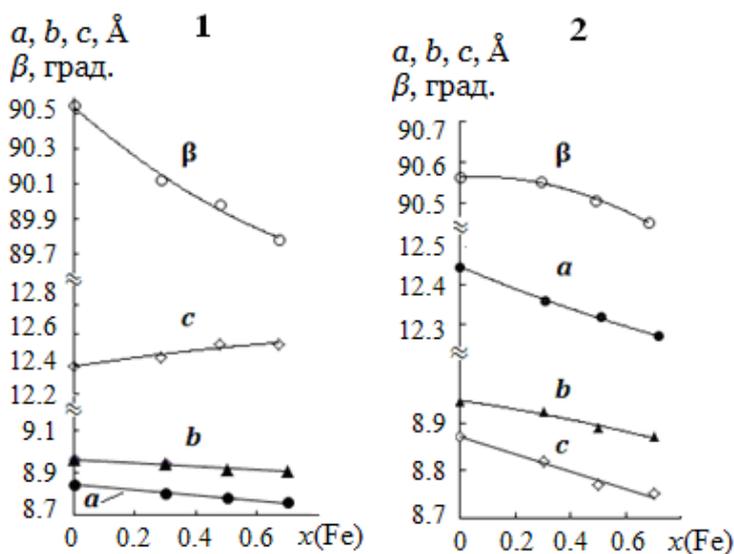


Рис. 8. Кристаллографические характеристики фосфатов  $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (1) и  $Ni_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (2).

вследствие электростатического отталкивания ионов кислорода и уменьшением высоты структурных фрагментов при вхождении в полости структуры небольших по размеру ионов  $M^{2+}$ . Тем не менее, постепенное заселение полостей и замещение

титана на железо в каркасе структуры приводит к увеличению ширины ячейки  $a$ .

Ионы  $Mn^{2+}$  обладают наибольшим радиусом в ряду  $Mn^{2+} - Zn^{2+} - Co^{2+} - Cu^{2+} - Ni^{2+}$ , и введение их в полости обуславливает рост размеров ячейки марганецсодержащих фосфатов вдоль одного из кристаллографических направлений.

Проведенные исследования показали, что структурообразование фосфатов в изученных рядах в значительной мере определяется размерным фактором (Табл. 1 и 2).

**Таблица 1.** Области реализации структурного типа NZP в рядах  $M_{0.5(1+x)}R_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ .

M	R – Al	R – Fe
Mn ( $r = 0.83 \text{ \AA}$ ) <sup>*</sup>	$0 \leq x \leq 0.4$	$0 \leq x \leq 1.0$
Co ( $r = 0.745 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 1.0$
Zn ( $r = 0.74 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 0.7$
Cu ( $r = 0.73 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.7$
Ni ( $r = 0.69 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.3$

<sup>\*</sup> К.Ч.( $M^{2+}$ ) = 6.

**Таблица 2.** Области реализации структурного типа SW в рядах  $M_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ .

M	R – Al	R – Fe
Mn ( $r = 0.66 \text{ \AA}$ ) <sup>*</sup>	$0 \leq x \leq 0.7$	$0 \leq x \leq 0.7$
Zn ( $r = 0.60 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 1.1$
Co ( $r = 0.58 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$
Cu ( $r = 0.57 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$
Ni ( $r = 0.55 \text{ \AA}$ )	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$

<sup>\*</sup> К.Ч.( $M^{2+}$ ) = 4.

Структурный тип NZP характеризуется сравнительно большим размером октаэдрически координированных полостей и реализуется для фосфатов, в которых радиус катиона, занимающего полости ( $M^{2+}$ ), заметно превышает размер каркасообразующих ионов ( $Ti^{4+}$ ). В структуре вольфрамата скандия присутствуют тетраэдрически координированные полости небольшого размера, что создает оптимальные условия для кристаллизации в ней фосфатов, каркас которых образован катионами циркония, более крупными по сравнению с ионами в полостях.

Области протяженности твердых растворов также зависят от размера ионов. В обеих структурах введение в каркас ионов  $Fe^{3+}$  ( $r = 0.65 \text{ \AA}$ ) приводило к более широким пределам реализации твердых растворов по сравнению с  $Al^{3+}$  ( $r = 0.54 \text{ \AA}$ ), благодаря большей близости радиусов  $Fe^{3+}$  и основного каркасообразующего иона  $Ti^{4+}$  или  $Zr^{4+}$ . Структура NZP является более чувствительной к размеру катионов в полостях каркаса: наблюдается строгая зависимость пределов протяженности твердых растворов этого типа от радиуса иона d–переходного металла.

Исключением среди приведенных систем является ряд  $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ , для которого обнаружена необычно широкая область существования твердых растворов типа вольфрамата скандия (Табл. 2). Причиной этого, вероятно, является электронная структура ионов  $Zn^{2+}$  (содержащих полностью заполненный 3d–подуровень), что предположительно создает благоприятные условия для их внедрения в тетраэдрические полости SW–каркаса.

Итак, исследования фазообразования иллюстрируют адаптацию октаэдро–тетраэдрического структурного каркаса к составу фосфатов, включающих катионы различного размера и химической природы.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ В СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ +2, +3 И +4

### Каталитические свойства в реакциях превращения метанола

Каталитическая активность фосфатов с общей формулой  $M_{0.5(1+x)}Fe_xE_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Mn, Co, Ni, Cu$ ;  $E - Ti, Zr$ ) исследована в реакциях конверсии метанола в интервале температур  $T = (473-723)$  К.

На Рис. 9 показаны экспериментально полученные температурные зависимости конверсии ( $W, \%$ ) для реакций, проведенных на катализаторах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Co, Ni, Cu$ ). Превращения метанола в изученном интервале температур протекали по двум основным направлениям – дегидрирование (1) и дегидратация (2):

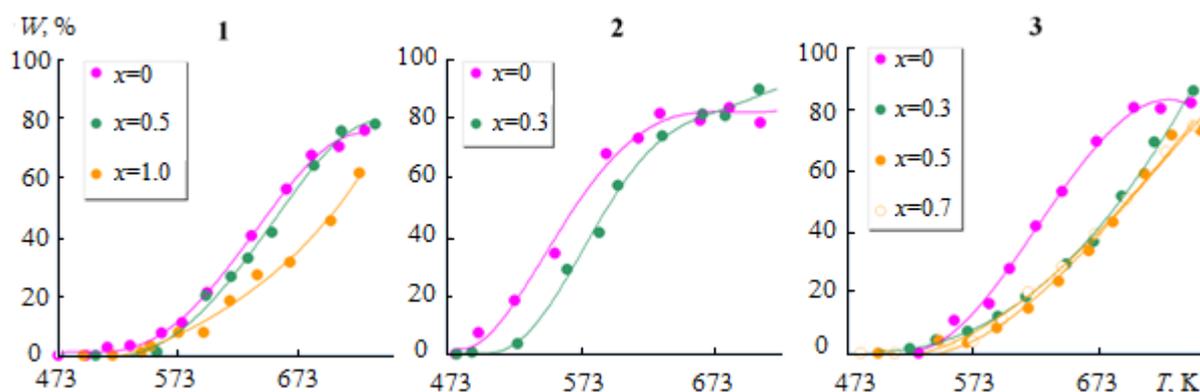
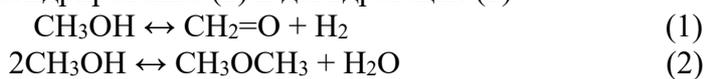


Рис. 9. Температурные зависимости конверсии метанола на фосфатах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  с  $M - Co$  (1),  $Ni$  (2),  $Cu$  (3).

Из данных по селективности изученных катализаторов ( $S, \%$ ; Рис. 10) видно, что основным продуктом реакции в приведенных условиях был формальдегид. С ростом содержания железа  $x(Fe)$  в составе катализатора направление конверсии сдвигалось в сторону образования диметилового эфира, однако селективность по этому продукту была выше 50% лишь при невысоких температурах процесса и, соответственно, небольшой общей степени конверсии спирта.

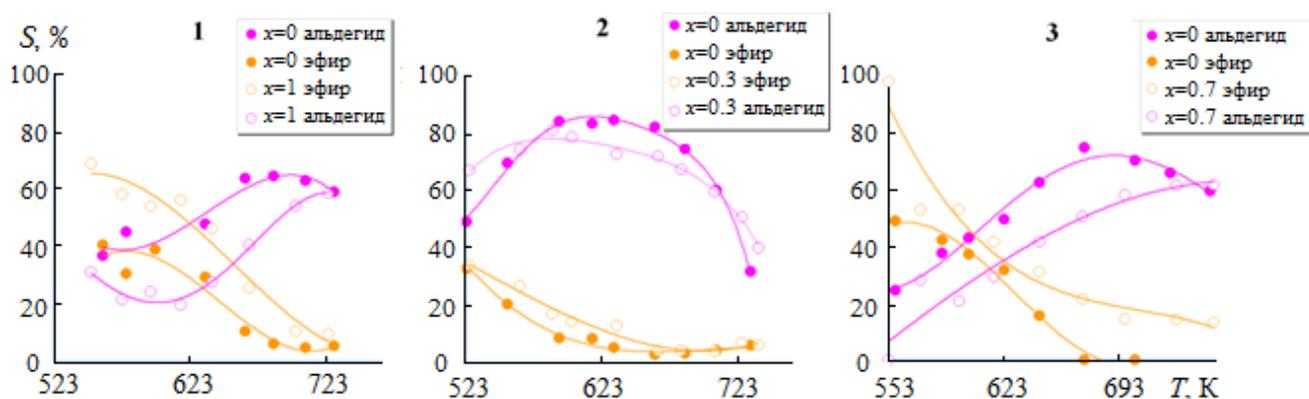


Рис. 10. Селективность по формальдегиду и диметиловому эфиру при превращении метанола на фосфатах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  с  $M - Co$  (1),  $Ni$  (2),  $Cu$  (3).

Наилучшая селективность по формальдегиду в сочетании с максимальной конверсией достигались при использовании в качестве катализаторов сложных фосфатов, содержащих никель, способствующий протеканию реакции дегидрирования.

Выход продуктов конверсии метанола ( $A, \text{ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ) на изученных катализаторах показан на Рис. 11.

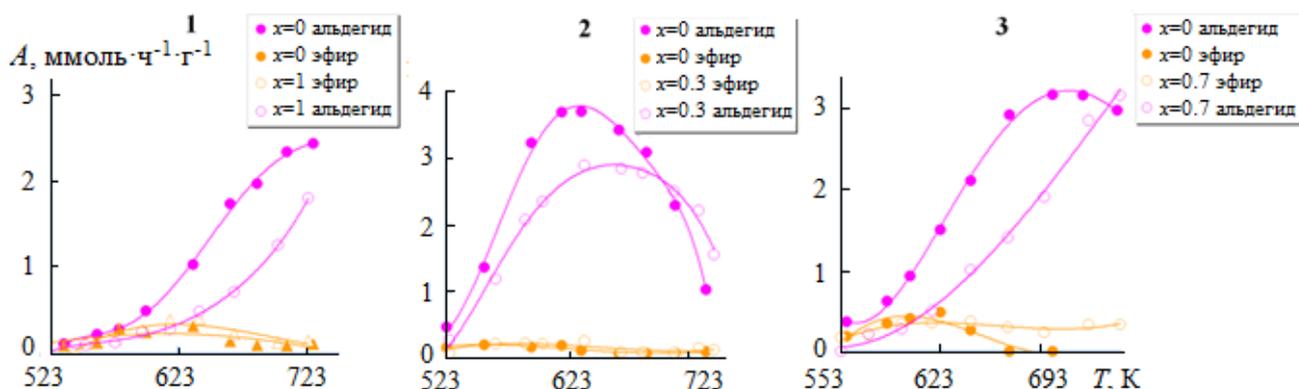
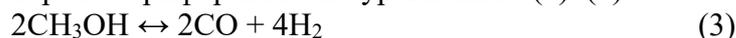


Рис. 11. Выход формальдегида и диметилового эфира на фосфатах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  с  $M - Co$  (1),  $Ni$  (2),  $Cu$  (3).

Оптимальными условиями получения формальдегида можно считать температурный интервал  $T = (613-633)$  К при использовании катализатора  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $x = 0$ ), выход получаемого продукта при этом достигает  $3.7$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> катализатора. Технологически проведение этой реакции безопаснее, а температура процесса значительно ниже, чем для используемой в промышленности реакции окислительной конверсии метанола ( $T = 923$  К) [1].

Основные направления конверсии метанола на цирконийсодержащих катализаторах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Mn, Ni, Cu$ ), как и в случае титансодержащих фосфатов, описывались уравнениями (1) и (2). Помимо этого, при высоких температурах протекали процессы дегидрирования метанола и парового риформинга по уравнениям (3)–(5):



Максимальная (до 95%) конверсия метанола достигалась при использовании  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ , в то время как наименее эффективным ( $W \sim 60\%$ ) оказался  $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

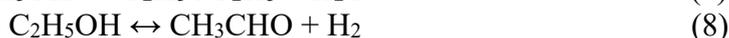
Основным продуктом конверсии метанола на катализаторах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  был диметиловый эфир. При этом селективность по диметиловому эфиру снижалась при замещении части циркония на железо, что, по-видимому, связано с достаточно активным участием ионов циркония в реакции дегидратации.

С учетом всех факторов, наилучшими катализаторами получения диметилового эфира в изученных рядах проявили себя фосфаты  $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  ( $T = (650-660)$  К,  $W = 81-83\%$ ,  $S = 85\%$ ,  $A = 4.64$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>) и  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  с характеристиками:  $T = (640-650)$  К,  $W = 75-77\%$ ,  $S = 78\%$ ,  $A = 5.25$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>). По выходу диметилового эфира они превосходят известные оксидные ( $Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ ,  $A = 0.9-3.0$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>) и фосфатные катализаторы ( $Al_2O_3 \cdot nP_2O_5$ ,  $A = 1.2-2.7$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>), приведенные в работах [2, 3] и уступают лишь цеолиту H-ZSM-5 с  $A = 12.8$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> [4]. По своей селективности они немного уступают лишь алюмосиликатным и алюмофосфатным системам [2].

### Каталитические свойства в реакциях превращения этанола

Исследование каталитической активности в реакциях конверсии этанола проведено на катализаторах состава  $M_{0.5(1+x)}Al_xE_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Mn, Ni, Cu$ ;  $E - Ti, Zr$ ) в интервале температур  $T = (473-723)$  К.

На всех изученных образцах превращения этанола протекали по 3 направлениям: внутри- и межмолекулярная дегидратация (с образованием этилена и диэтилового эфира, соответственно), а также дегидрирование (до ацетальдегида):



Сравнение результатов, полученных для исходных образцов и в повторных опытах с теми же образцами, показало, что изученные фосфаты характеризуются высокой стабильностью к действию реакционной среды.

Наилучшие результаты среди изученных катализаторов показали фосфаты  $Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  (Табл. 3). Максимальная конверсия спирта на них составила  $W = 70\text{--}73\%$  при  $T = 693$  К. Фосфат с  $x = 0$  характеризовался высокой селективностью по ацетальдегиду, что обусловлено активностью ионов никеля и титана, выступающих в качестве центров окислительно–восстановительных реакций. С введением в состав фосфата ионов алюминия, играющих роль кислотных центров, среди продуктов конверсии наблюдалось повышение содержания диэтилового эфира.

**Таблица 3.** Каталитические характеристики  $Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ : суммарная конверсия этанола при  $T = 653$  К,  $W_{653}$ , %; селективность,  $S_{653}$ , %; энергия активации,  $E_a$ , кДж·моль<sup>-1</sup>.

$x$	$W_{653}$	$S_{653}$			$E_a$		
		AcA*	Et**	DEE***	AcA	Et	DEE
0	42	64	22	14	74	111	53
0.2	43	49	23	28	54	127	71

\* AcA – ацетальдегид; \*\* Et – этилен; \*\*\* DEE – диэтиловый эфир.

Для катализаторов  $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  максимально достигаемая степень конверсии спирта варьировалась от 50 до 70% при  $T = 693$  К. Основным продуктом реакции на двойном фосфате марганца–титана ( $x = 0$ ) был ацетальдегид, а при постепенном увеличении содержания иона–допанта алюминия, как и в предыдущем случае, направление конверсии смещалось с сторону образования диэтилового эфира (Табл. 4). Однако высокая селективность по диэтиловому эфиру для фосфата с  $x = 0.4$  сочеталась с небольшой степенью конверсии спирта в том же диапазоне температур.

**Таблица 4.** Каталитические характеристики  $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ : суммарная конверсия этанола при  $T = 653$  К,  $W_{653}$ , %; селективность,  $S_{653}$ , %; энергия активации,  $E_a$ , кДж·моль<sup>-1</sup>.

$x$	$W_{653}$	$S_{653}$			$E_a$		
		AcA*	Et**	DEE***	AcA	Et	DEE
0	39	41	28	28	29	129	51
0.4	36	11	24	65	70	126	67

\* AcA – ацетальдегид; \*\* Et – этилен; \*\*\* DEE – диэтиловый эфир.

Общая степень конверсии на фосфатах меди–алюминия–титана была невысока и не превышала 20% при  $T = 653$  К (Табл. 5). Основным продуктом превращения этанола на медьсодержащих фосфатах был этилен, причем селективность существенно увеличивалась с ростом содержания алюминия.

**Таблица 5.** Каталитические характеристики  $Cu_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ : суммарная конверсия этанола при  $T = 653$  К,  $W_{653}$ , %; селективность,  $S_{653}$ , %; энергия активации,  $E_a$ , кДж·моль<sup>-1</sup>.

$x$	$W_{653}$	$S_{653}$			$E_a$		
		AcA*	Et**	DEE***	AcA	Et	DEE
Исходный опыт							
0	15	31	53	14	100	160	132
0.2	19	10	70	20	105	135	80
Повторный опыт							
0	17	28	55	16	95	154	127
0.2	18	12	74	17	99	139	76

\* AcA – ацетальдегид; \*\* Et – этилен; \*\*\* DEE – диэтиловый эфир.

Для выяснения роли различных каталитических центров в процессах конверсии спиртов температурные зависимости выхода продуктов, полученных на катализаторах  $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Mn, Ni, Cu$ ), построены в координатах Аррениуса ( $\ln A - 1/T, K^{-1}$ ). Рассчитанные из этих зависимостей значения экспериментальных энергий активации реакций синтеза этих продуктов приведены в Табл. 3–5.

Для никельсодержащих катализаторов с ростом  $x$  (ростом содержания никеля) наблюдается уменьшение энергии активации реакции образования ацетальдегида, обусловленное высокой активностью ионов  $Ni^{2+}$  (большей, чем у  $Cu^{2+}, Mn^{2+}$ ) в качестве центров протекания реакции дегидрирования (Табл. 3).

Для марганецсодержащих образцов, согласно Табл. 4, при введении алюминия в состав фосфатов изменяется соотношение значений энергии активации для различных направлений конверсии. Если для образца с  $x = 0$  минимальное значение энергии активации наблюдается для реакции дегидрирования, то для фосфата с  $x = 0.4$  с минимальной энергией активации проходит реакция межмолекулярной дегидратации. Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что в состав каталитически активного центра реакции межмолекулярной дегидратации входит ион алюминия. При этом значительное различие значений экспериментальной энергии активации реакций свидетельствует о протекании реакций межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации на центрах различной природы.

Для медьсодержащих катализаторов (Табл. 5) увеличение выхода продуктов реакций дегидратации с ростом  $x$  связано с внедрением дополнительных кислотных центров ( $Al^{3+}$ ), на которых могут идти процессы внутри- и межмолекулярной дегидратации, что подтверждается уменьшением экспериментальной энергии активации реакций образования этилена и диэтилового эфира.

Изучение каталитической активности фосфатов  $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  в реакциях превращения этанола показало, что основной наблюдаемой реакцией было дегидрирование спирта с образованием ацетальдегида (Табл. 6). Селективность по этилену была намного ниже и не превышала 9–11%. Таким образом, образцы можно считать катализаторами получения ацетальдегида с селективностью до 50%.

**Таблица 6.** Каталитические характеристики  $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ : суммарная конверсия этанола при  $T = 653 K$ ;  $W_{653}$ , %; селективность,  $S_{653}$ , %; энергия активации,  $E_a$ , кДж·моль<sup>-1</sup>.

$x$	$W_{653}$	$S_{653}$		$E_a$		
		AcA *	DEE **	AcA	DEE	Et ***
0	29	53	35	75	81	131
0.7	34	50	41	88	60	126

\* AcA – ацетальдегид; \*\* DEE – диэтиловый эфир; \*\*\* Et – этилен.

Итак, результаты исследования каталитической активности фосфатов  $M_{0.5(1+x)}Al_xE_{2-x}(PO_4)_3$  в реакциях превращения этанола показали, что изученные вещества по выходу продуктов сопоставимы с промышленными катализаторами получения ацетальдегида. В частности, фосфат  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  (выход ацетальдегида  $A = 63.4$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>) конкурентоспособен по сравнению с такими катализаторами дегидрирования этанола в ацетальдегид, как  $Cu/SiO_2-Aq$ ,  $Cu/SiO_2-IE$  (выход  $A = 4.7$  и  $79.8$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>, соответственно) [5];  $ZnO+CuO+Al_2O_3$  ( $A = 31.5$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>) [6];  $Ag/MnO_x/SiO_2$  ( $A = 1.6$  ммоль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>) [7]).

### Теплофизические свойства: тепловое расширение и теплоемкость

Проведенные исследования показали перспективы применения сложных фосфатов структурных типов NZP и вольфрамата скандия в качестве катализаторов синтеза альдегидов и диметилового эфира. Поскольку условия проведения гетерогенно-

каталитических реакций подразумевают нагрев катализаторов до повышенных температур и их охлаждение, необходимо знать не только пределы термической стабильности фосфатов, но и характеристики их термического поведения, в частности, возможности деформации структуры при нагревании. С этой целью проведено исследование теплового расширения фосфатов методом терморентгенографии.

Оценено тепловое расширение тройных фосфатов структурного типа NZP:  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.3$ ),  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 1.0$ ) (Рис. 12 и 13).

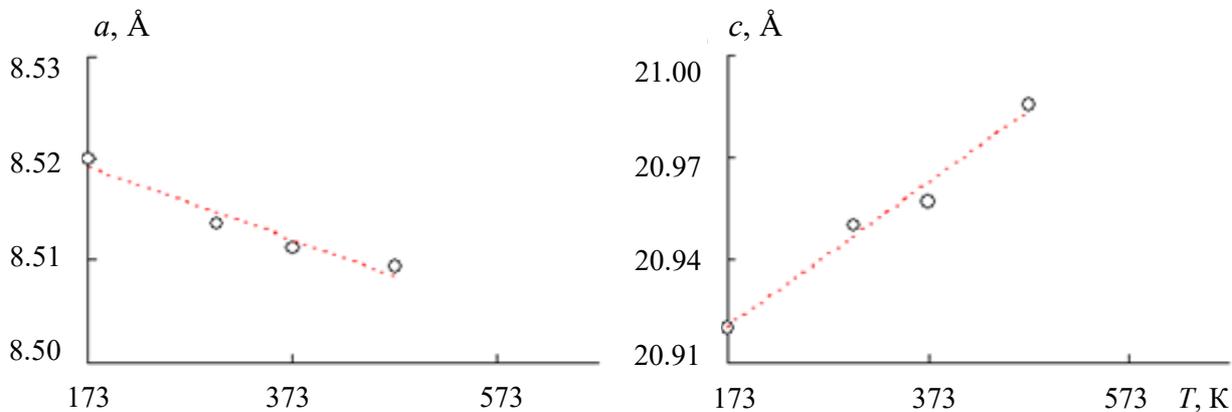


Рис. 12. Температурные зависимости параметров ячейки фосфата  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

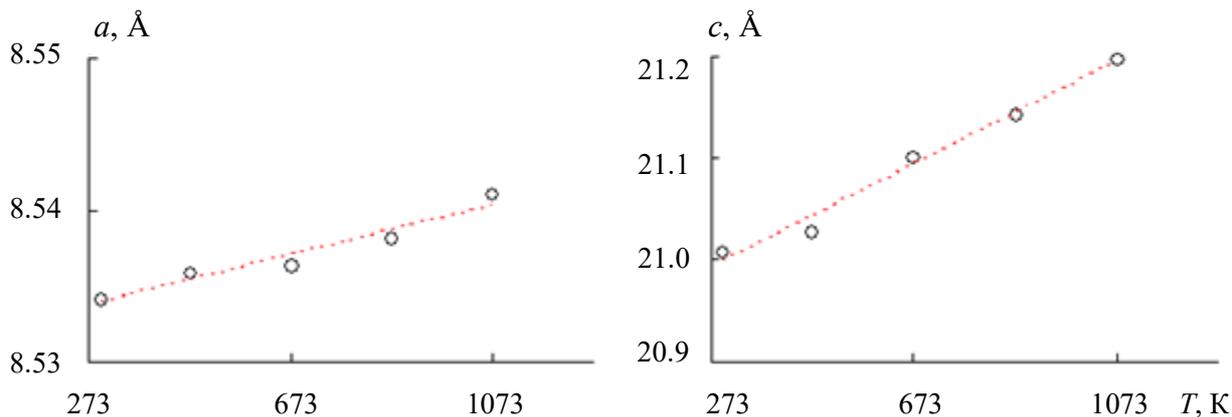


Рис. 13. Температурные зависимости параметров ячейки фосфата  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$ .

Структура фосфата  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  обладает большим количеством вакантных полостей, поэтому с ростом температуры наблюдается сжатие его ячейки вдоль оси  $a$  и ее растяжение вдоль оси  $c$  (вдоль колонок полиэдров), что характерно для множества NZP-фосфатов. В структуре фосфата  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$  позиции в полостях внутри колонок полиэдров заполнены полностью, и при нагреве этого вещества наблюдается увеличение обоих линейных параметров ячейки. По значению среднего линейного коэффициента теплового расширения ( $\alpha_{av}$ ) фосфат  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  относится к малорасширяющимся,  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$  является среднерасширяющимся материалом (Табл. 7).

**Таблица 7.** Коэффициенты теплового расширения NZP-фосфатов  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$ .

Фосфат	Интервал $T$ , К	$\alpha_a \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$	$\alpha_c \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$	$ \alpha_a - \alpha_c  \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$	$\alpha_{av} \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$
$\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	173–473	-4.7(3)	13.8(5)	18.5(5)	1.5
$\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$	298–1073	1.1(3)	12.3(5)	11.2(5)	4.8

Данные по тепловому расширению фосфатов структурного типа вольфрамата скандия до настоящего времени в литературе практически отсутствовали. В связи с этим в данной работе проведено терморентгенографическое исследование твердых растворов SW–типа  $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} - \text{Al}, \text{Fe}; 0 \leq x \leq 0.7$ ) в диапазоне температур  $T = (298-473)$  К. Алюминий– и железосодержащие фосфаты проявляли сходное поведение при нагревании. Положительное тепловое расширение наблюдалось вдоль осей  $a, b, c$ , и угла  $\beta$ , однако анизотропия расширения их моноклинных ячеек была значительна. Рассчитанные значения коэффициентов объемного термического расширения увеличивались с ростом содержания алюминия (Табл. 8).

**Таблица 8.** Коэффициенты теплового расширения SW–фосфатов  $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

$\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	R – Al	R – Fe
Интервал $T$ , К	298–473	
Интервал $x$	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$
$\alpha_V \cdot 10^5$ , К	4.7–12.4	4.7–11.8

Такой эффект объясняется влиянием на размер ячейки конкурирующих факторов уменьшения объема при замещении  $\text{Zr}^{4+}$  на ионы  $\text{R}^{3+}$  меньшего радиуса и одновременного заполнения полостей структуры катионами меди. В результате с ростом  $x$  наблюдается все большее искажение кристаллической решетки фосфатов, структура становится менее жесткой и, следовательно, менее устойчивой к действию температуры. В целом, изученные твердые растворы  $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} - \text{Al}, \text{Fe}$ ) относятся к классу высокорасширяющихся материалов.

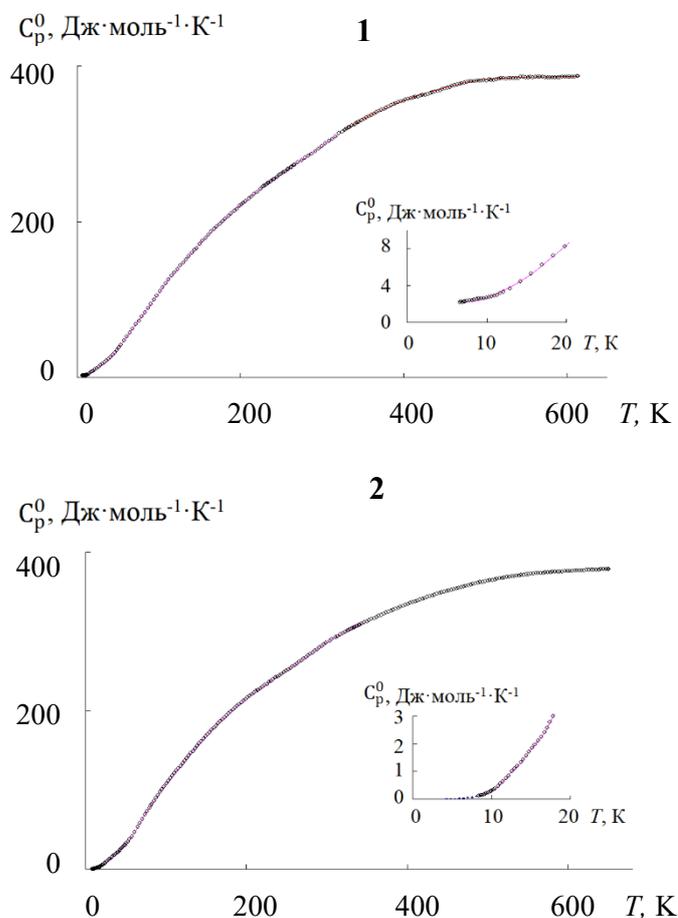


Рис. 14. Кривые теплоемкости  $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (1) и  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (2).

Таким образом, в структуре фосфатов, принадлежащих к структурному типу SW (моноклинная элементарная ячейка), имеется больше направлений для сжатия или расширения вследствие большего искажения каркаса по сравнению со структурой NZP (гексагональная ячейка). Различия в окружении полиэдров обуславливают разницу в поведении этих веществ при действии температуры: соединения и твердые растворы со структурой SW склонны иметь менее жесткие межатомные связи, которые ответственны за большее растяжение структуры при нагревании вдоль всех кристаллографических направлений, поэтому такие вещества характеризуются более высоким тепловым расширением по сравнению с NZP–фазами.

Другой важной термической характеристикой веществ является их теплоемкость. Поскольку в настоящей работе фосфаты  $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Ni}, \text{Zn}$ ; Рис. 14) синтезированы впервые, поставлена

задача изучения их теплоемкости и термодинамических свойств в широком диапазоне температур  $T = (6-650)$  К. Отсутствие полиморфных переходов и фазовых превращений на кривых теплоемкости фосфатов обусловлено стабильностью структуры NZP.

Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая утверждают, что теплоемкость стремится к нулю при гелиевых температурах в результате замораживания колебательных уровней (степеней свободы), а при нагреве эти степени свободы размораживаются. Такое поведение наблюдается для кривой теплоемкости  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ . Однако  $C_p^0(Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3)$  не стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$  К, что может быть вызвано неполным замораживанием колебательных уровней вследствие структурных дефектов, обусловленных невысокой температурой синтеза этого образца. Термическая стабильность этого фосфата невысока, и отжиг выше  $T = 1023$  К приводил к разрушению его структуры.

Рассчитанные по данным низкотемпературной теплоемкости ( $T = (35-50)$  К) значения фрактальной размерности фосфатов  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  и  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $D = 3$ ) подтверждают полученные ранее результаты о каркасной топологии их структуры.

Для количественной оценки термодинамических свойств были рассчитаны стандартные термодинамические функции фосфатов  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  и  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  в интервалах температур  $T = (6.65-614)$  К и  $T = (0-650)$  К, соответственно. Вычисление функций  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  выполнено численным интегрированием кривых  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p^0 = \ln f(T)$ , соответственно. Функции Гиббса  $\Delta G^\circ$  рассчитаны по соответствующим значениям  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с использованием уравнения (9):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Значения термодинамических функций  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M - Ni, Zn$ ) приведены в Табл. 13, 14.

**Таблица 13.** Стандартные термодинамические функции фосфата  $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M = 409.9953$  г·моль<sup>-1</sup>) при  $p^\circ = 0.1$  МПа.

$T, K$	$C_p^0,$ Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$H^0(T) - H^0(6.65),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^0(T) - S^0(6.65),$ Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$-\Phi^0(T),^*$ кДж·моль <sup>-1</sup>
6.65	2.18	0	0	0
100	108.1	4.295	68.75	2.581
200	220.6	21.17	181.2	15.07
298.15	295.0	46.63	283.8	37.98
300	296.4	47.18	285.6	38.51
400	354.8	80.09	379.8	71.83
500	382.2	117.1	462.4	114.1
600	386.7	155.6	532.6	163.9
614	387.1	161.0	541.5	171.5

\*  $\Phi^0(T) = [H^0(T) - H^0(6.65)] - T[S^0(T) - S^0(6.65)]$ .

**Таблица 14.** Стандартные термодинамические функции фосфата  $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M = 413.3388$  г·моль<sup>-1</sup>) при  $p^\circ = 0.1$  МПа.

$T, K$	$C_p^0,$ Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$H^0(T) - H^0(0),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^0(T),$ Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$-[G^0(T) - H^0(0)],$ кДж·моль <sup>-1</sup>
0	0	0	0	0
100	107.6	4.018	60.35	2.017
200	215.6	20.61	170.9	13.58
298.15	284.7	45.18	270.0	35.32
300	285.9	45.70	271.8	35.82
400	334.4	76.92	361.2	67.57
500	364.1	112.0	439.4	107.7
600	376.4	149.1	507.1	155.1
650	378.9	168.0	537.3	181.2

Теплоемкость фосфатов при высоких температурах хорошо согласуется с ее теоретическим значением ( $436.7 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), оцененным по правилу Дюлонга–Пти, согласно которому теплоемкость одноатомных твердых кристаллических веществ  $C_p^0 \approx 26.4 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Стандартная энтропия образования  $\Delta_f S^0$  двойного фосфата  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  рассчитана по закону Гесса по значению  $S^0(T)$  и абсолютным энтропиям простых веществ  $\text{Zn}(тв.)$ ,  $\text{Ti}(тв.)$ ,  $\text{O}_2(г.)$ ,  $\text{P}(тв., \text{ бел.})$  при  $T = 298.15 \text{ К}$  [8]. Рассчитанное значение стандартной абсолютной энтропии образования фосфата  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  составило  $\Delta_f S^0 = -1166(9) \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Полученная величина соответствует протеканию следующей реакции:



где *тв.* – твердое состояние, *г.* – газообразное состояние реагента.

Полученные данные по термодинамическим характеристикам и тепловому расширению NZP и SW–фосфатов являются фундаментальными характеристиками этих веществ и имеют практическую важность при использовании катализаторов на их основе при повышенных температурах. В частности, двойной фосфат никеля–титана и ряд других двойных и тройных фосфатов показали высокую каталитическую активность в реакциях превращения метанола и этанола, поэтому знание их теплофизических свойств представляется необходимым для выбора наилучших условий эксплуатации.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы золь–гель методом фосфаты состава  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x^3+\text{E}_{2-x}^{4+}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{R} - \text{Al}, \text{Fe}$ ;  $\text{E} - \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $0 \leq x \leq 2.0$ ). Образцы исследованы методами рентгенографии, ИК–спектроскопии, электронной микроскопии и микронзондового анализа.
2. В изученных рядах фосфатов установлены концентрационно–температурные пределы реализации твердых растворов структурных типов NZP и SW, и выявлены зависимости их кристаллографических характеристик от химического состава.
3. Проведено структурное исследование (метод Ритвельда) новых фосфатов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP),  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP),  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$  (NZP),  $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (SW),  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (NZP). Показано, что в рассмотренных структурах позиции каркаса занимают высокозарядные катионы титана и циркония совместно с ионами алюминия и железа. Катионы  $\text{M}^{2+}$  частично или полностью заселяют полости этих структур.
4. Изучены каталитические характеристики фосфатов  $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_x^3+\text{E}_{2-x}^{4+}(\text{PO}_4)_3$  в модельных реакциях риформинга метанола и этанола. Некоторые фосфатные катализаторы по значению производительности конкурентоспособны с промышленными катализаторами синтеза формальдегида, ацетальдегида и диметилового эфира. Выявлены оптимальные условия получения этих продуктов.
5. Исследовано тепловое расширение фосфатов  $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (NZP),  $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$  (NZP) и  $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} - \text{Al}, \text{Fe}$ ; SW), охарактеризована зависимость коэффициентов теплового расширения от состава и структуры этих веществ. Показана возможность регулирования теплового расширения фосфатов путем изменения химического состава твердых растворов.
6. Охарактеризована теплоемкость и стандартные термодинамические функции новых соединений  $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Ni}, \text{Zn}$ ) в интервале температур  $T = (6-650) \text{ К}$ . Для  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  определена стандартная энтропия образования при  $T = 298.15 \text{ К}$ . Полученные данные по теплофизическим свойствам фосфатов каркасного строения являются фундаментальными характеристиками этих веществ и имеют практическую важность при выборе условий эксплуатации катализаторов на их основе.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородников, С. К. Формальдегид / Огородников, С. К. – Л. : Химия. – 1984. – 280 с.
2. Yaripour, F. Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts / F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard // *Catalysis Communications*. – 2005. – V. 6. – № 8. – P. 542–549.
3. Vishwanathan, V. Surface properties and catalytic activity of TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether / V. Vishwanathan, H. S. Roh, J. W. Kim, K. W. Jun // *Catalysis Letters*. – 2004. – V. 96. – №. 1–2. – P. 23–28.
4. Khandan, N. Dehydration of methanol to dimethyl ether employing modified H–ZSM–5 catalysts / N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati // *Iranian journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2009. – V. 6. – №. 1. – P. 3–11.
5. Raich B.A. Ethanol dehydrogenation with a palladium membrane reactor: an alternative to Wacker chemistry / Raich B.A., Foley Henry C. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1998. – V.37. – P. 3888–3895.
6. Патент RU 2 644 770 Катализатор и способ получения ацетальдегида с его использованием от 19.12.2016 г., Тарасов А. Л., Кустов Л. М. Патентообладатель ФГАУО ВО "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".
7. Патент RU 2 558 368 Катализатор переработки этанола и способ получения ацетальдегида и водорода из этанола с использованием этого катализатора от 28.06.2014 г. Мамонтов Г. В. Патентообладатель ФГАУО ВО "Национальный исследовательский Томский государственный университет" (ТГУ, НИ ТГУ).
8. Chase, M. W. NIST–JANAF Thermochemical Tables / M. W. Chase // *Journal of Physical Chemistry Reference Data, Monograph №. 9. – fourth ed. –1998. – P. 1–1951.*

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Глухова, И.О. Фосфаты циркония и d–переходных металлов как катализаторы для селективной дегидратации метанола в диметилловый эфир / И. О. Глухова, Е. А. Асабина, В. И. Петьков, Е. Ю. Миронова, Н. А. Жилиева, А.М. Ковальский, А. Б. Ярославцев // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. № 4. – С. 415–421.
2. Glukhova, I.O. Heat capacity and thermodynamic functions of the NZP–structured phosphates M<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M – Ni, Zn) / I.O. Glukhova, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, A.V. Markin, S.S. Sologubov, N.N. Smirnova, A.M. Kovalskii // *Thermochimica Acta*. – 2020. – V. 686. – P.178575.
3. Glukhova, I.O. Synthesis, crystal structure of M<sub>0.5(1+x)</sub>Fe<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphates, M – transition metals in oxidation state +2 / I.O. Glukhova, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, O.V. Butrina, A.M. Kovalsky // *Journal of Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2019. – V. 194. – № 4–6. – P. 554–555.
4. Asabina, E.A. Synthesis and crystal structure of phosphates Zn<sub>0.5(1+x)</sub>Fe<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / E.A. Asabina, I.O. Glukhova, V.I. Pet'kov, O.V. Butrina, A.M. Kovalsky // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 741. – P. 1229–1234.
5. Асабина, Е.А. Синтез и структура фосфатов M<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M – Ni, Zn) / Е.А. Асабина, И.О. Глухова, В.И. Петьков, Е.Ю. Боровикова, А.М. Ковальский // *Журнал общей химии*. – 2017. – Т. 87. № 4. – С. 550–555.
6. Глухова, И.О. Фазообразование, структура и тепловое расширение фосфатов M<sub>0.5(1+x)</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Mn, Zn) / И.О. Глухова, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, Е.Ю. Боровикова, А.М. Ковальский // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. № 6. – С. 717–723.
7. Асабина, Е.А. Синтез и каталитические свойства M<sub>0.5(1+x)</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M – Co, Ni, Cu; 0 ≤ x ≤ 2) в реакциях превращения метанола / Е.А. Асабина, Н.В. Орехова, М.М. Ермилова,

В.И. Петьков, **И.О. Глухова**, Н.А. Жилиева, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. № 8. – С. 864–869.

Патенты:

1. Способ получения диметилового эфира (варианты): пат. 2698094 Рос. Федерация; МПК С07С 41/09, С07С 43/04, В01J 27/18, В01J 27/185 / **И.О. Глухова**, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, Е.Ю. Миронова, Н.А. Жилиева, А.Б. Ярославцев; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. – № 2019104144; заявл. 14.02.2019; опубл. 22.08.19, Бюл. № 24.

2. Способ получения композитного термостабильного катализатора каркасного строения для дегидратации метанола в диметиловый эфир (варианты): пат. 2717686 Рос. Федерация; МПК В01J 23/00, В01J 27/185, В01J 23/72, В01J 23/755, В01J 23/745, В01J 21/06, В01J 37/04, В01J 37/08, С07С 41/09 / **И.О. Глухова**, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, Е.Ю. Миронова, Н.А. Жилиева, А.Б. Ярославцев; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. – № 2019104145; заявл. 14.02.2019; опубл. 25.03.20, Бюл. № 9.

В тезисах докладов научных конференций:

8. **Glukhova, I.O.** The thermal expansion of complex phosphates, containing copper, iron and zirconium / **I.O. Glukhova**, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov // RCCT–2019. XXII International conference on chemical thermodynamics in Russia. –Saint–Petersburg, Russia. – 19–23 June 2019. – P. 181.

9. **Glukhova, I.O.** Thermodynamic properties of the NZP compounds  $M^{2+}Ti_4P_6O_{24}$  (M – Ni, Zn) / **I.O. Glukhova**, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, N.N. Smirnova, A.V. Markin // RCCT–2019. XXII International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Saint–Petersburg, Russia. – 19–23 June 2019. – P. 182.

10. **Asabina, E.A.** Thermal expansion of the phosphates with kosnarite and langbeinite type structures / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, A.S. Shipilov, A.A. Alekseev, P.A. Mayorov, **I.O. Glukhova** // RCCT–2019. XXII International conference on chemical thermodynamics in Russia. –Saint–Petersburg, Russia. – 19–23 June 2019. – P. 58.

11. **Asabina, E.A.** Synthesis, structure and thermal expansion of the mineral–like framework phosphates / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, A.S. Shipilov, **I.O. Glukhova**, P.A. Mayorov, A.A. Alekseev // Global chemistry congress. – Rome, Italy. – 10–12 June 2019. – P. 37.

12. **Глухова, И.О.** Перспективные катализаторы получения диметилового эфира из метанола на основе соединений со структурой вольфрамата скандия / **И.О. Глухова** // XXII Всероссийская конференция молодых ученых–химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия. – 23–25 апреля 2019. – С. 226.

13. Akhmedova, L.S. Acidic properties of  $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  catalysts: effect on ethanol dehydration activity / L.S. Akhmedova, A.I. Pylinina, E.I. Knyazeva, S.M. Abrosimova, **I.O. Glukhova**, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, Y.A. Fionov, D.A. Osaulenko, E.A. Sokolova // The Fifth International scientific conference "Advances in synthesis and complexing". Book of abstracts. – Moscow, Russia. –22–26 April 2019. – P. 145.

14. **Глухова, И.О.** Сложные фосфаты каркасного строения вида  $M^{2+}_{0.5(1+x)}Fe_xA^{4+}_{2-x}(PO_4)_3$  (M – Co, Ni, Cu; A – Ti, Zr) как потенциальные катализаторы конверсии метанола /

- И.О. Глухова** // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико–химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). – Москва, Россия. – 16–19 октября 2018. – С.193–194.
15. Akhmedova, L.S. Synthesis and properties of complex Manganese–Aluminum–Phosphates  $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  in ethanol conversion / L.S. Akhmedova, S.M. Abrosimova, **I.O. Glukhova**, A.I. Pylinina // Catalysis: from science to industry. Proceedings of V International scientific school–conference for young scientists. Book of Abstracts. – Tomsk, Russia. – 25–29 September 2018. – V.2. –P. 36.
16. **Glukhova, I.** Synthesis, phase formation, crystal structure of  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  phosphates, M – transition metals in oxidation state +2 / **I. Glukhova**, E. Asabina, V. Pet'kov, O. Butrina, A. Kovalsky // ICPC–2018. 22<sup>nd</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry. – Budapest, Hungary. – 8–13 July 2018. – P. 36.
17. **Глухова, И.О.** Исследование риформинга метанола на катализаторах  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (M = Ni, Cu, Mn) / **И.О. Глухова**, Е.А. Асабина, В.И. Пет'ков, Е.Ю. Миронова, А.Б. Ярославцев // Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Санкт–Петербург, Россия. – 21–27 мая 2018. – С. 194.
18. **Глухова, И.О.** Синтез и свойства каркасных фосфатов с общей формулой  $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / **И.О. Глухова** // XXI Всероссийская конференция молодых ученых–химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия. – 15–17 мая 2018. – С. 222–223.
19. **Глухова, И.О.** Синтез и исследование фазообразования сложных фосфатов, содержащих элементы в степени окисления +2 и +3 / **И.О. Глухова**, А.М. Абросимова // XX Всероссийская конференция молодых ученых–химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия. – 18–20 апреля 2017. – С. 237.
20. **Глухова, И.О.** Синтез и структурное исследование двойных фосфатов  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / **И.О. Глухова** // XX Всероссийская конференция молодых ученых–химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия. – 18–20 апреля 2017. – С. 238–239.
21. Асабина, Е.А. Фазообразование, строение и каталитические свойства фосфатов структурного типа NZP/NASICON / Е.А. Асабина, **И.О. Глухова**, В.И. Пет'ков, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, А.Б. Ярославцев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия. – 26–30 сентября 2016. – С. 130.
22. **Глухова, И.О.** Сложные фосфаты, включающие металлы в степени окисления +2 (медь, кобальт и никель), как катализаторы процессов конверсии метанола / **И.О. Глухова** // XIV Международная молодежная научно–техническая конференция «Будущее технической науки». – Нижний Новгород, Россия. – 22 мая 2015. – С. 400–401.
23. Pet'kov, V. Low thermal expansion NZP ceramics / E. Asabina, I. Schelokov, A. Shipilov, **I. Glukhova**, V. Shatunov, A. Alekseev, I. Korchemkin // 3<sup>rd</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Processes. –Miskolc–Lillafüred, Hungary. – October 6–10, 2014. – P. 60.
24. Pet'kov, V. New complex phosphates of titanium, iron and metals in oxidation state +2 / V. Pet'kov, E. Asabina, I. Schelokov, **I. Glukhova**, V. Kurazhkovskaya, E. Borovikova // SSC 2014. 11<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry. Slovakia. – 6–11 July 2014. – P. 148.