

## Низкотемпературное калориметрическое исследование фосфата $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Щербаков Семён Олегович

11 класс, МБОУ Лицей № 8 Нижнего Новгорода, Научное объединение «Школа юного исследователя» АНО ДО «Академ клуб», ИПФ РАН

Научный руководитель: С.С. Сологубов, доцент кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, к.х.н.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии была определена температурная зависимость теплоемкости кристаллического свинецсодержащего фосфата циркония  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  семейства NZP в интервале 8–300 К. В указанной области температур отсутствовали полиморфные превращения фосфата, что обусловлено устойчивостью кристаллической структуры соединения. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны термодинамические функции фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (энтальпия  $\Delta H$ , энтропия  $\Delta S$ , энергия Гиббса  $\Delta G$ ) в области от  $T \rightarrow 0$  до 300 К. Проведен сравнительный анализ термодинамических свойств исследованного фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и ранее изученных фосфатов каркасного строения  $M_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ); выявлена тенденция к изменению теплоемкости фосфата NZP-типа в зависимости от атомного радиуса металла  $M_{0.5}$ , входящего в его состав.

Одним из стратегических направлений научно-технологического развития нашей страны является разработка новых материалов, обладающих заданными и регулируемыми функциональными характеристиками. В этой связи большой интерес вызывают фосфаты структурного типа NZP, которые обладают высокой термической и гидролитической устойчивостью, химической и радиационной стойкостью, низким тепловым расширением, ионной проводимостью, а также каталитической активностью. Совокупность ценных свойств фосфатов каркасного строения обуславливает их широкое применение в атомной промышленности для иммобилизации радиоактивных отходов, а также в разработке катализаторов и перспективных керамических материалов. Благодаря широкому изоморфизму структуры кристаллических сложных фосфатов (вхождение в нее атомов большинства элементов Периодической системы в разных сочетаниях и соотношениях) реализуется возможность целенаправленного изменения их свойств за счет изменения состава. Это позволяет разрабатывать научно-обоснованные способы получения новых материалов с требуемым набором физико-химических характеристик [1–3].

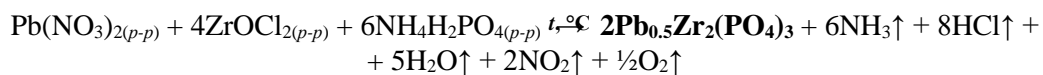
Фундаментальные исследования, направленные на изучение строения и свойств кристаллических фосфатов NZP-типа, формируют теоретическую базу по разработке матриц минералоподобного типа, обеспечивающих длительное хранение радиоактивных отходов. При разработке керамических материалов актуальной является информация о процессах синтеза фосфатов каркасного строения, превращениях фаз, а также знания о термодинамическом поведении соединений в широком диапазоне температур [4–7].

**Цель работы:** исследование термодинамических свойств кристаллического фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  методом адиабатической вакуумной калориметрии.

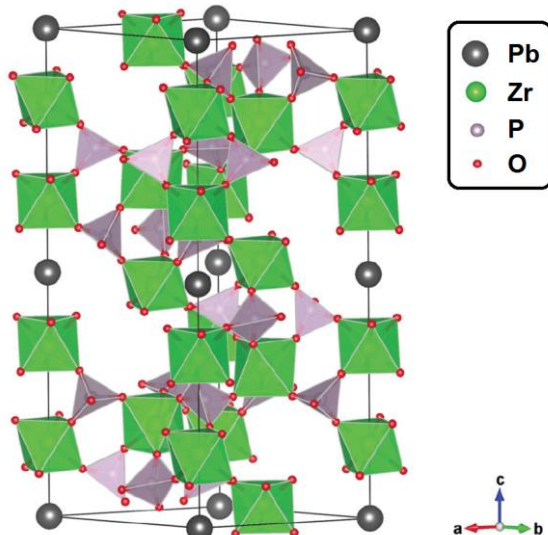
**Задачи:**

1. Определение температурной зависимости теплоемкости кристаллического фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в интервале 8–300 К методом адиабатической вакуумной калориметрии.
2. Расчет стандартных термодинамических функций фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  по полученным экспериментальным данным в температурной области от  $T \rightarrow 0$  до 300 К.
3. Сравнительный анализ термодинамических свойств исследованного фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и ранее изученных фосфатов каркасного строения  $M_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

**Экспериментальная часть:** исследуемый образец свинецсодержащего фосфата циркония  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  был синтезирован золь-гель методом с последующей термообработкой на кафедре химии твердого тела химического факультета Университета Лобачевского. В качестве исходных реагентов были использованы твердые нитрат свинца(II)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , октагидрат оксихлорида циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и дигидроортофосфат аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  высокой чистоты. Перед проведением синтеза реактивы растворяли в дистиллированной воде. Далее водные растворы солей  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{ZrOCl}_2$  смешивали в стехиометрических количествах при комнатной температуре, после чего добавляли раствор  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  при постоянном перемешивании. Полученную реакционную смесь высушивали при температуре около 90 °С, а затем подвергали термообработке при температуре 600 °С (4 суток) и 800 °С (2 суток) в условиях свободного доступа воздуха. Общая схема синтеза фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет вид:



Синтезированный свинецсодержащий фосфат циркония представлял собой бесцветный поликристаллический порошок. Исследуемый образец был идентифицирован и охарактеризован с точки зрения состава и структуры с использованием методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Кристаллическая структура фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Кристаллическая структура фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Для изучения теплоемкости исследуемого кристаллического фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  был использован адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 («ТЕРМИС», Московская область). Внешний вид прибора показан на рис. 2. Конструкция калориметра и методика эксперимента описаны в работе [8].



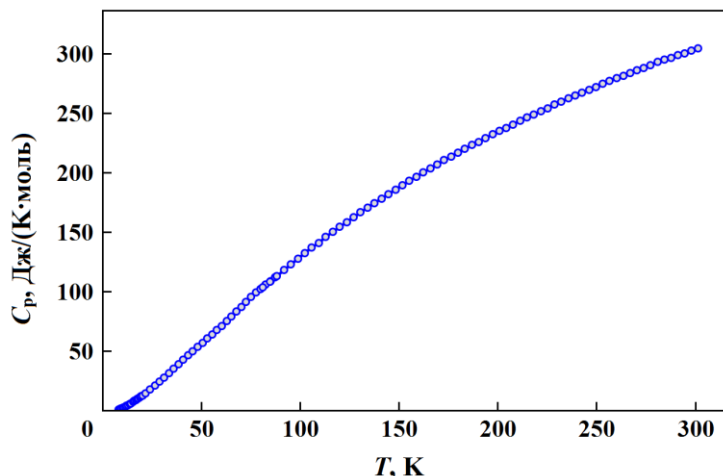
**Рис. 2.** Внешний вид калориметрической установки БКТ-3

Установка состоит из миникриостата погружного типа с калориметрическим устройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы. Калориметрическое устройство погружается в сосуд с жидким гелием для изучения термодинамических свойств веществ в области  $T = (5-80)$  К, либо в сосуд с жидким азотом для изучения свойств в интервале  $T = (80-350)$  К. Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана, закручивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. Масса образца фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , загруженного в ампулу, составляла 1.47 г. В качестве датчика разности температур используется железо-медная дифференциальная термопара; температура измеряется железо-родиевым термометром сопротивления. Чувствительность термометрической схемы –  $1 \cdot 10^{-3}$  К; абсолютная погрешность измерений температуры составляет  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  К в соответствии с МТШ-90.

Калибровку калориметра проводили путем измерения теплоемкости калориметрической системы с пустой ампулой. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой составляет  $\pm 0.1\%$  в температурной области 5–350 К. Проверку надежности

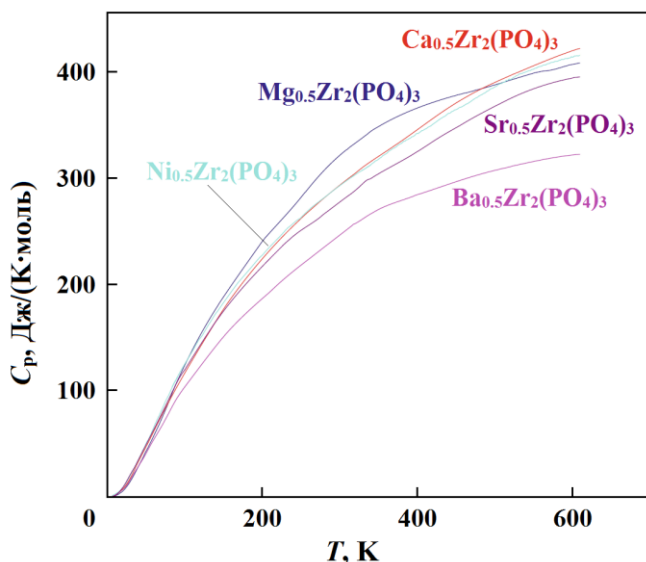
работы калориметрической установки проводили посредством измерения теплоемкости эталонных образцов бензойной кислоты, корунда и высокочистой меди [9]. Установлено, что погрешность определения теплоемкости соединений с помощью БКТ-3 составляет  $\pm(1.5-2)\%$  в интервале 6–15 К,  $\pm 0.5\%$  в области 15–40 К и  $\pm(0.2-0.3)\%$  в интервале 40–350 К.

*Результаты работы и их обсуждение:* температурная зависимость теплоемкости изученного свинецсодержащего фосфата циркония  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в интервале 8–300 К приведена на рис. 3.



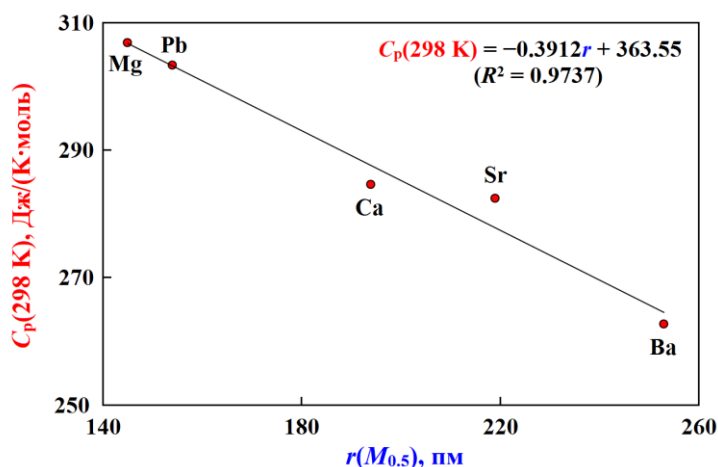
**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Видно, что теплоемкость соединения плавно и вполне закономерно увеличивается с ростом температуры. Отсутствие полиморфных превращений фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в указанной температурной области обусловлено устойчивостью кристаллической структуры соединения. Аналогичное поведение кривых теплоемкостей наблюдается и в случае ранее исследованных кристаллических фосфатов  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в области температур 6–600 К. На рис. 4 приведены температурные зависимости теплоемкостей всех вышеуказанных кристаллических фосфатов.



**Рис. 4.** Температурные зависимости теплоемкостей фосфатов  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [4–7]

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны термодинамические функции (энтальпия  $\Delta H$ , энтропия  $\Delta S$ , энергия Гиббса  $\Delta G$ ) свинецсодержащего фосфата циркония  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в интервале температур 8–300 К. По результатам сравнительного анализа термодинамических свойств фосфата  $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и ранее изученных фосфатов каркасного строения  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) была построена зависимость полученных значений теплоемкости кристаллических фосфатов при  $T = 298.15$  К от атомного радиуса металла  $M_{0.5}$ , входящего в состав соединений (рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость теплоемкости ( $T = 298.15$  К) кристаллических фосфатов  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  ( $M = Pb, Mg, Ca, Sr, Ba$ ) от атомного радиуса металла  $M_{0.5}$

Из рисунка 5 видно, что экспериментальные значения теплоемкости фосфатов достаточно хорошо согласуются с построенной линией тренда. Выявленная тенденция к изменению теплоемкости фосфата со структурой NZP в зависимости от атомного радиуса металла  $M_{0.5}$ , входящего в его состав, вероятно, обусловлена различными электронными вкладами металлов  $M_{0.5}$  в теплоемкость соединений. Полученная информация может быть использована для оценки значений теплоемкости еще не изученных кристаллических фосфатов NZP-типа.

#### Заключение

В ходе выполнения работы были сделаны следующие выводы:

1. Определена температурная зависимость теплоемкости кристаллического фосфата  $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  в интервале 8–300 К методом адиабатической вакуумной калориметрии.
2. Рассчитаны термодинамические функции фосфата  $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  для температурного интервала 8–300 К на основании полученных экспериментальных данных.
3. Проведен сравнительный анализ термодинамических свойств исследованного фосфата  $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  и ранее изученных фосфатов каркасного строения  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ); выявлена тенденция к изменению теплоемкости фосфата NZP-типа в зависимости от атомного радиуса металла  $M_{0.5}$ , входящего в его состав.

#### Литература

1. Орлова А.И. Изоморфизм в кристаллических фосфатах структурного типа  $NaZr_2(PO_4)_3$  и радиохимические проблемы // *Радиохимия*. 2002. Т. 44. № 5. С. 385 – 403.
2. Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Синтез и изучение структурных аналогов минерала коснарита в гидротермальных условиях // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 4. С. 302 – 310.
3. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials*. 2019. V. 12. 2638. P. 1 – 45.
4. Петьков В.И., Маркин А.В., Быкова Т.А., Лошкарев В.Н., Суханов М.В., Смирнова Н.Н. Термодинамические свойства кристаллического фосфата  $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  в области от  $T \rightarrow 0$  до 665 К // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 8. С. 1351 – 1357.
5. Pet'kov V.I., Shchelokov I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Sukhanov M.V. Thermodynamic properties of crystalline phosphate  $Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  over the temperature range from  $T \rightarrow 0$  to 610 K // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. V. 102. P. 1147 – 1154.
6. Петьков В.И., Маркин А.В., Щелоков И.А., Смирнова Н.Н., Суханов М.В. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического фосфата  $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  в области от  $T \rightarrow 0$  до 650 К // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 84. № 4. С. 621 – 627.
7. Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Markin A.V., Smirnova N.N. Thermodynamic properties of crystalline magnesium zirconium phosphate // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. V. 115. P. 1453 – 1463.
8. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. Т. 28. № 6. С. 195 – 197.
9. Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S., Planas Leitão M.L., Roux M.V., Torres L.A. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis // *Thermochimica Acta*. 1999. V. 331. P. 93 – 204.