

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

Щербаков Семён Олегович

10 класс, МБОУ «Лицей № 8», ШОИ ИПФ РАН

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

В данной работе 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 ΔH , энтропия ΔS , энергия Гиббса ΔG) 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.

Актуальность: 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].

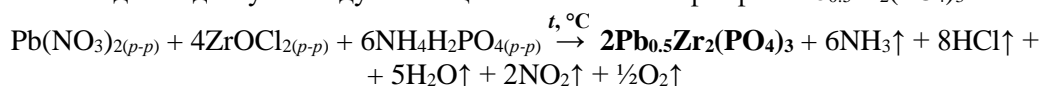
Цель работы: исследование термодинамических свойств кристаллического фосфата $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ методом адиабатической вакуумной калориметрии.

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 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.

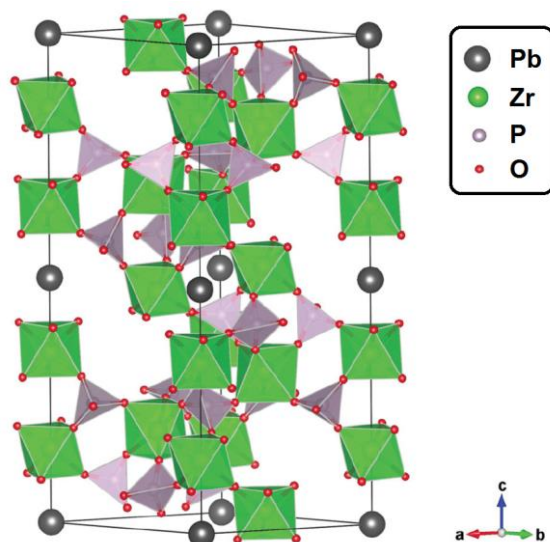


Рис. 1. Кристаллическая структура фосфата $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

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. Поверку 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.

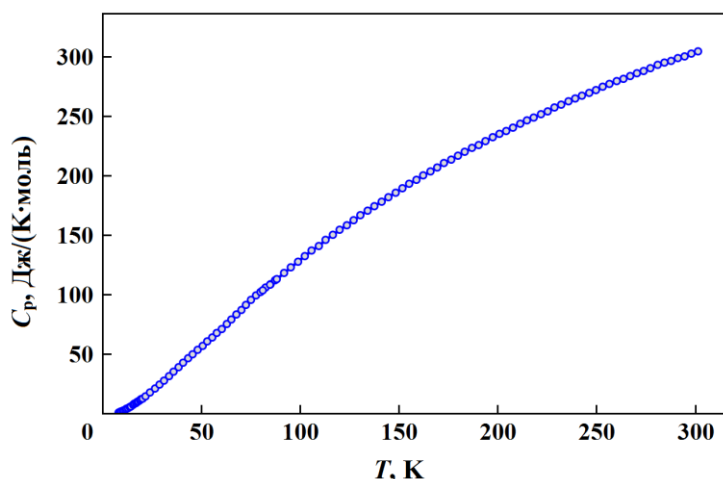


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

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.

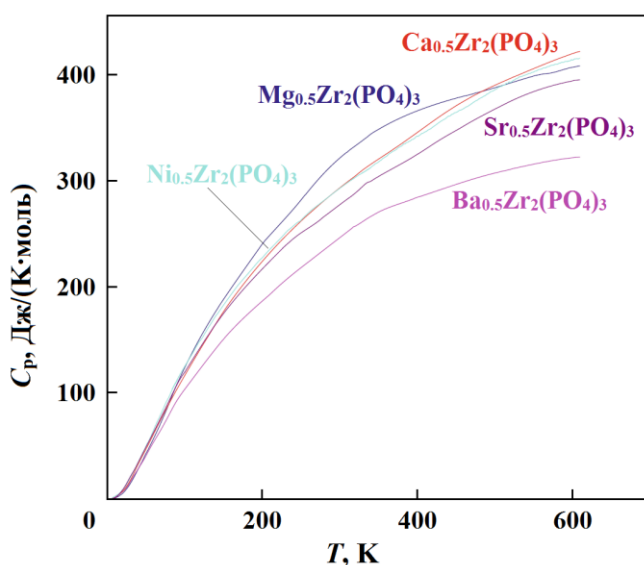


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей фосфатов $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [4–7]

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны термодинамические функции (энтальпия ΔH , энтропия ΔS , энергия Гиббса ΔG) 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).

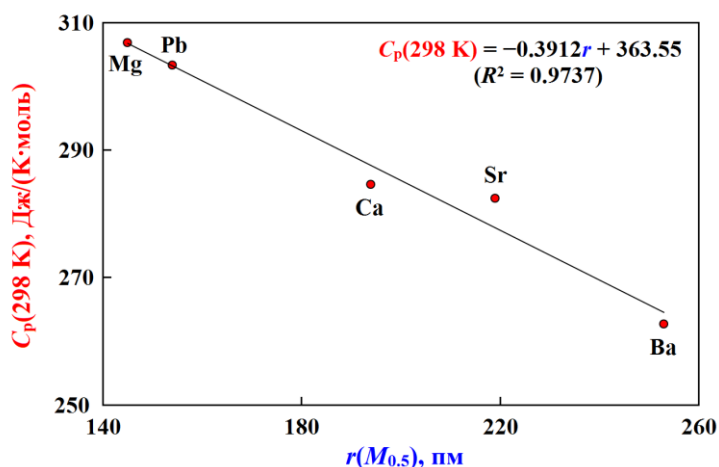


Рис. 5. Зависимость теплоемкости ($T = 298.15\text{ K}$) кристаллических фосфатов $M_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Pb}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) от атомного радиуса металла $M_{0.5}$

Из рис. 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 $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале 8–300 К методом адиабатической вакуумной калориметрии.
2. Рассчитаны термодинамические функции фосфата $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ для температурного интервала 8–300 К на основании полученных экспериментальных данных.
3. 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.

Список литературы:

- [1] Орлова А.И. Изоморфизм в кристаллических фосфатах структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и радиохимические проблемы // *Радиохимия*. **2002**. Т. 44. № 5. С. 385–403.
- [2] Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р., Тананаев И.Г., Мясоєдов 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 $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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., Шibaкин 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.