

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

Синтез соединений со структурой $\text{NaZ}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP).
Оценка устойчивости керамик на их основе

Практикум

Рекомендовано методической комиссией физического факультета для
студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 03.03.02 «Физика»
и 03.04.02 «Физика»

Нижегород
2018

УДК 546.05+546.04

ББК 24.124

А 47

А-47 Синтез соединений со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP). Оценка устойчивости керамик на их основе: Автор: Алексеева Л.С. Практикум. – Нижний Новгород: Нижегородский университет, 2018. – 16 с.

Рецензент:

В практикуме описаны основные области применения соединений со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), особенности их строения и возможные изоморфные замещения. Описаны основные способы получения порошков соединений с этой структурой, а также керамик на их основе. Описаны экспериментальные методы определения химической устойчивости твердых материалов.

Практикум предназначен для студентов физического факультета ННГУ, обучающихся по специальностям 03.03.02 «Физика» и 03.04.02 «Физика», изучающих курсы «Химия твердого тела» и «Кристаллохимия новых неорганических соединений»

Ответственный за выпуск:

председатель методической комиссии физического факультета ННГУ,
к.ф.-м.н., доцент **А.А. Перов**

УДК 546.05+546.04

ББК 24.124

© Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2018

Содержание

1. Введение.....	4
2. Фосфаты со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) - основа новых полифункциональных материалов.....	4
2.1. Структура фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP).....	4
2.2. Изоморфизм в соединениях - структурных аналогах фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	6
2.3. Физико-химические свойства фосфатов структуры NZP.....	8
3. Методы получения соединений со структурой NZP.....	9
3.1. Твердофазный синтез.....	9
3.2. Золь-гель метод.....	10
4. Методы получения керамик.....	11
5. Экспериментальная часть.....	12
5.1. Освоение методики синтеза соединений со структурой NZP.....	12
5.2. Индексирование рентгенограмм и определение фазового состава соединений с использованием программного комплекса «PhasanX».....	15
5.3. Определение параметров элементарных ячеек.....	18
5.4. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР).....	18
5.5. Освоение методики расчета нормализованной потери массы, скорости выщелачивания i -компонента из керамик на основе NZP соединений.....	19
5.6. Экспериментальное определение химической устойчивости керамик на основе NZP соединений.....	20
6. Задание.....	22
7. Требования к отчету.....	23
8. Вопросы.....	24
Список рекомендуемой литературы.....	24

1. Введение

Одним из перспективных классов кристаллических соединений и материалов на их основе, обсуждающихся в литературе, является класс соединений со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Исследование химии и кристаллохимии ортофосфатов каркасного строения, кристаллизующихся в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), стимулируется развитием современных технологий и, как следствие, возрастающим спросом на новые кристаллические и, в т.ч., керамические материалы.

Несмотря на то, что первые исследования представителей этого обширного ряда изоструктурных соединений начались сравнительно давно, интерес к ним остается большим и до настоящих дней. Этот интерес объясняется возможностью сочетания в них разнообразных полезных свойств, таких как высокая температура плавления и высокая твердость, термомеханическая, гидrolитическая и радиационная устойчивость, оптические и магнитные свойства, ионная проводимость, каталитическая активность, способность к формованию и экологическая стабильность. Совокупность этих свойств фосфатов NZP строения является ценной для материалов космической, атомной и лазерной техники, нефтехимии и других областей, при разработке катализаторов, жаростойких композиционных и других функциональных материалов. Причем эти свойства можно направленно изменять, что обеспечивается большой изоморфной емкостью структуры (вхождением в нее атомов большинства элементов Периодической системы в разных сочетаниях и соотношениях).

2. Фосфаты со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) - основа новых полифункциональных материалов

2.1. Структура фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP)

Первое кристаллографическое исследование кристаллической структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ было проведено в 1968 г. Хагманом и Киркегардом. Было установлено, что данное соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа симметрии – $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Кристаллографические параметры гексагональной ячейки: $a = 8,8045(2) \text{ \AA}$, $c = 22,7585(9) \text{ \AA}$, $V = 1530,5 (\text{ \AA})^3$, $d_{\text{выч}} = 3,22 \text{ г/см}^3$.

Натрий цирконий фосфат имеет каркасную структуру, в которой цирконий наряду с фосфором выполняет анион-образующую функцию (Рисунок 1а).

Основу каркаса составляет структурная единица $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, состоящая из двух циркониевых октаэдров ZrO_6 (Т) ($d(\text{Zr-O}) = 2,048\text{--}2,084 \text{ \AA}$) и трех

фосфатных тетраэдров PO_4 ($d(\text{P-O}) = 1,516\text{--}1,546 \text{ \AA}$), объединенных посредством общих атомов кислорода $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^{1-}$ (Рисунок 1б). Сочлененные между собой блоки $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ формируют жесткий трехмерный анионный каркас состоящий из бесконечных лент $[\text{O}_3(\text{Zr})\text{O}_3(\text{PO}_4)_3]_\infty$, вытянутых вдоль кристаллографической оси c которые представлены на Рисунке 1а.

Каркас содержит в себе полости нескольких типов. Позиция $\text{Na}(1)$ расположена в искаженной тригональной антипризме из атомов кислорода (КЧ = 6), образованной треугольными гранями двух соседних октаэдров ZrO_6 . Позиции $\text{Na}(2)$ координируются широкой полостью (КЧ = 8) и расположены вокруг $\text{Na}(1)$ позиции. Также выделяют в структуре позицию $\text{Na}(3)$, которая координирована треугольной призмой, образованной боковыми гранями циркониевых октаэдров, принадлежащих одному блоку $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и недостаточно велика для вхождения даже небольших катионов. $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(2)$ позиции связаны между собой узкими проходами, образуют бесконечные сквозные спиралевидные каналы, пронизывающие структуру вдоль оси c . Вокруг одной $\text{Na}(1)$ позиции расположено три позиции типа $\text{Na}(2)$. В фосфате $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ позиции $\text{Na}(1)$ заселены полностью, позиции $\text{Na}(2)$ свободны.

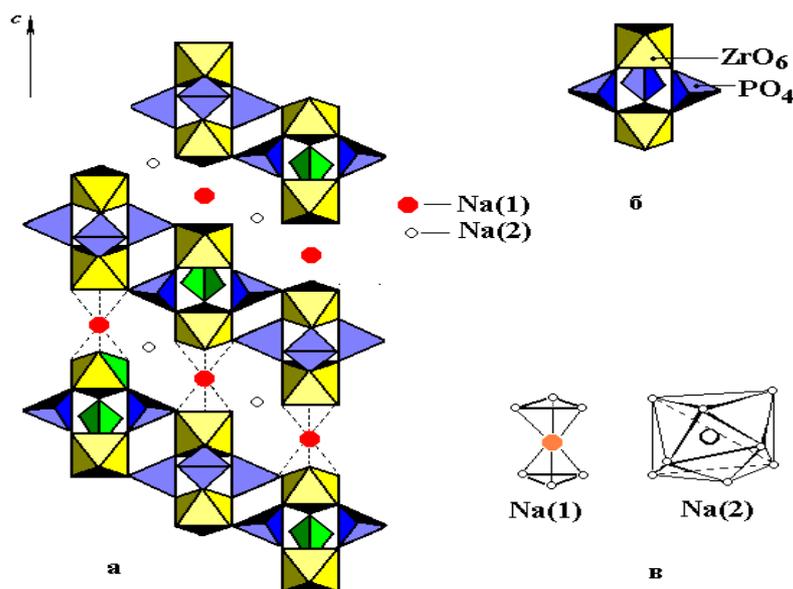


Рисунок 1 – Фрагмент структуры натрий цирконий фосфат (а), структурная единица каркаса $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б), координационные многогранники полостей каркаса (в)

С точки зрения кристаллохимии структура натрий цирконий фосфата и его структурных аналогов описывается общей кристаллохимической формулой $(\text{M1})^{\text{VI}}(\text{M2})^{\text{VIII}}_3 [\text{L}^{\text{VI}}_2(\text{PO}_4)_3]$, где M1 (Na1) и M2 (Na2) – позиции в пустотах каркаса, а 2L – позиции каркаса, занятые цирконием. Таким образом, на одну формульную единицу приходится четыре полости $1(\text{M1}):3(\text{M2})$, доступные для заселения ионами металла. Кристаллографическая неэквивалентность позиций M1 и M2 обуславливает и их энергетическую неэквивалентность. Так, согласно уточненной структурной модели натрий цирконий фосфата степень заполнения позиций типа M2 при комнатной температуре незначительна и увеличивается

до 10% лишь при 993 К. Это объясняется существованием между позициями потенциального барьера, который составляет – 300 мэВ и препятствует свободному диффундированию атомов из одной позиции в другую. В аналогах натрий цирконий фосфата позиции M2 могут быть заселены частично либо полностью в зависимости от состава и внешних условий.

В общем случае, ряды структурных аналогов NZP могут быть расширены не только за счет того, что одинаковые катионы способны занимать разные, физически неэквивалентные позиции типа M1, M2 и L, но и за счет многочисленных замещений различных катионов в этих позициях.

2.2. Изоморфизм в соединениях - структурных аналогах фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Группа фосфатов со структурой NZP чрезвычайно широка благодаря возможности изоморфных замещений (изо- и гетеровалентных) в различных позициях структуры. В теоретических и экспериментальных исследованиях установлено, что в фосфатах NZP типа, характеризующихся кристаллохимической формулой $(\text{M1})^{\text{VI}}(\text{M2})^{\text{VI}}_3[\text{L}^{\text{VI}}_2(\text{XO}_4)_3]^n$, позиции M1 и M2 могут быть заселены полностью или частично, а также оставаться вакантными, вследствие чего изменяется и заряд каркаса n от 0 до 4 соответственно. Предпочтение в заселении M позиций имеют малозарядные и относительно большие катионы, тогда как каркас сформирован многозарядными катионами T со степенью окисления 5+, 4+, 3+ или 2+ небольшого размера и анионами XO_4 . Однако существует отступление от этого кристаллохимического принципа. Как правило, оно приводит к уменьшению интервала температурной устойчивости, появлению полиморфизма, возникновению кинетических затруднений при синтезе. К таким “необычным” соединениям NZP семейства относится фосфат циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$. В соответствии с его кристаллохимической формулой $\text{Zr}_{0,25}\square_{0,75}(\square_3)[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ очевидно, что цирконий занимает позиции полости M, несмотря на высокий заряд его катиона (4+) и небольшой ионный радиус ($r(\text{Zr}^{4+}) = 0,72 \text{ \AA}$). Аналогичные рассуждения относятся и к изоформульному фосфату гафния $\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_4$. Замена катионов в L позициях приводит к изменению отрицательного заряда каркаса, и его компенсация осуществляется за счет разнообразного заселения межкаркасных позиций. Известно, что в M позиции могут входить катионы с разными степенями окисления (от +1 до +4). Система возможных замещений в различных позициях структуры NZP представлена на Рисунке 2.

В NZP семействе наиболее изученными остаются соединения с четырехвалентными катионами M^{IV} в каркасе и малозарядными катионами (1+, 2+, или A^{I} , B^{II}) в полостях вида $\text{A}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{XO}_4)_3]$, $\text{B}^{\text{II}}_{0,5}[\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{XO}_4)_3]$ ($\text{X} = \text{P}$). В последние годы уделяется внимание соединениям вида $\text{R}^{\text{III}}_{0,33}[\text{M}_2(\text{XO}_4)_3]$, где R^{III} – 3-зарядные катионы: Sc, Fe, Y, Ln (Ln = Ce – Lu), Am. Совсем мало

соединений с четырехзарядными катионами M^{IV} в полостях вида $M^{IV}_{0,25}[M^{IV}_2(XO_4)_3]$ ($M^{IV} = Zr, Th, U$).

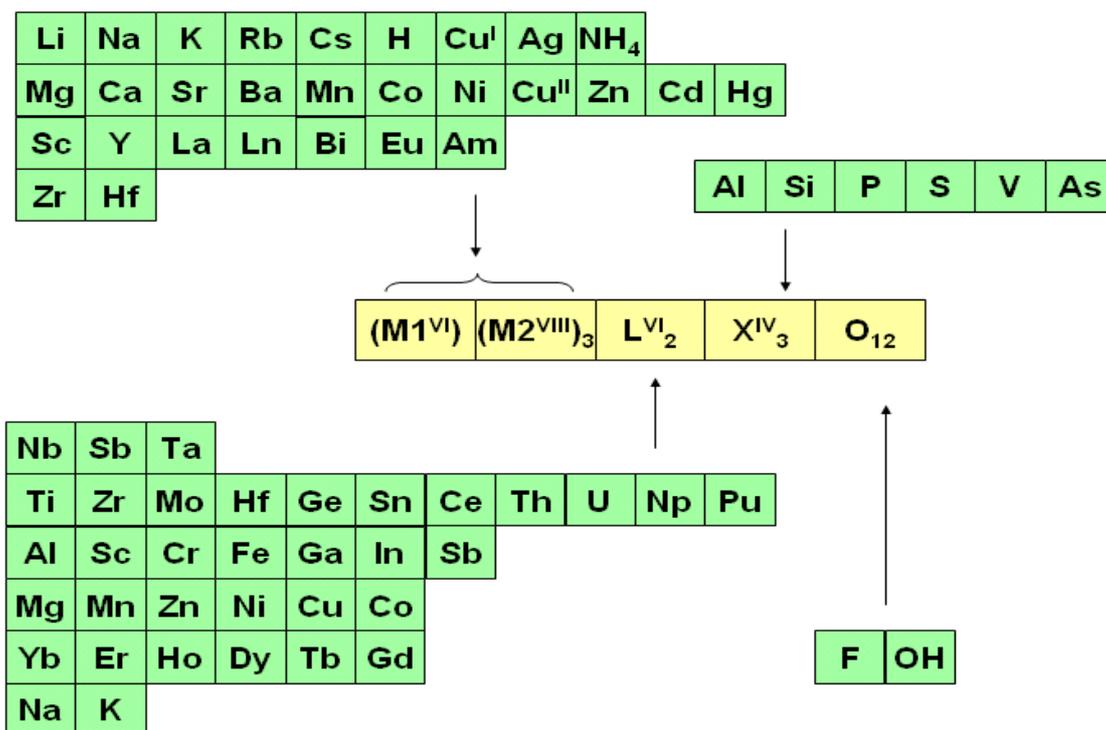


Рисунок 2 – Ионы в различных позициях структуры NZP известных соединений

Известно о вхождении лантанидов в межкаркасные позиции M1 в фосфатах $R_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Lu$). Возможно образование изоформульных соединений также и с другими R: Sc и Bi. Они кристаллизуются также в структурном типе NZP. Из серии фосфатов $R_{0,33}M_2(PO_4)_3$, $M = Ti, Zr$ исследованы также фосфаты циркония с иттрием и некоторые соединения титана с лантаном и европием.

Вхождение катионов редкоземельных элементов в состав соединений со структурой NZP впервые было описано для фосфатов и арсенатов серии $Na_{3(1+x)}Ln_{(2-x)}(XO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$, $Ln = Tm, Lu$; $X = P$ и $Ln = Er, Tm, Yb, Lu$; $X = As$). Детальное исследование структуры фосфата натрия и иттербия и его химического аналога арсената позволило записать структурную формулу этих соединений в виде $[Na]_{M1}[Na_3]_{M2}[Na_{0,5}Ln_{1,5}](XO_4)_3$ ($X = P, As$). В них катионы редкоземельных элементов расположены в октаэдрически координированных позициях L ковалентного каркаса, характерного для этой структуры, что обуславливается способностью более мелких ионов редкоземельных элементов (Yb) приспосабливаться к октаэдрическому окружению. В случае, когда $R = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$, образуются соединения $A_{4,5}Ln_{1,5}(XO_4)_3$ ($A = Na, K$; $X = P, As, V$) (иначе $A_3Ln(XO_4)_2$), обладающие другими структурными модификациями.

Аналогично, для фосфатов формульного типа $A_3R_2(PO_4)_3$ только для мелких катионов иттербия и индия реализуется структурный тип NZP в

соединениях $\text{Na}_3\text{Yb}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, (пр. гр. $R\bar{3}$). В случае $A = \text{Na}$, K и $R = \text{Ce} - \text{Gd}$, Tm и Yb , а также Pu(III) , Am , Cm наблюдается реализация структурного типа монацита.

Изучаются твердые растворы вида $A_{1+x}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($R = \text{PЗЭ}$, In), где A – щелочные элементы, а также исследуется ионная проводимость щелочных катионов в таких системах. В этих соединениях ионы ПЗЭ наряду с цирконием выполняют анионообразующую функцию. Так, установлено замещение циркония в каркасе на катионы лантанидов с образованием ограниченных рядов твердых растворов вида $A_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ с $R = \text{In}$, Yb , Er , Y , Dy , Tb , Gd , Nd ; где R – трехзарядный катион. При этом максимально возможная концентрация лантанида в них (x_{max}) зависит от величины ионного радиуса $r(\text{Ln}^{3+})$ и уменьшается с его ростом от $x = 1,0$ для Yb^{3+} ($r = 0,87 \text{ \AA}$) до $x = 0,2$ для Gd^{3+} ($r = 0,94 \text{ \AA}$).

Для аналогичных систем фосфатов f -элементов сложного состава с цезием $\text{Cs}_{1+x}\text{R}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, характеризующихся ультрамалым тепловым расширением, при $R = \text{Nd}$ реализация твердых растворов NZP-типа наблюдается в интервале $0 \leq x \leq 1$, и NZP структура в установленных пределах устойчива при температурах от 20 до 1000 °С. При $R = \text{Pr}$, Sm , Eu , Gd , $x = 0.3$ также наблюдается образование фаз NZP-подобного строения с пр. гр. $R\bar{3}$ с.

Кроме того, реализация структурного типа NZP установлена для ортофосфатов состава $\text{B}^{\text{II}}\text{RZr}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba , Cd ; $R = \text{Sm}$, Al , Cr , Fe , In и $\text{GdEuZr}(\text{PO}_4)_3$. Показано, что для соединений $\text{BLnZr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sr}_{1,5}\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$ на границе Nd-Sm , являющейся областью наиболее ярко выраженной кристаллохимической нестабильности лантанидов, происходило изменение либо состава, либо структуры образующихся фосфатных фаз.

2.3. Физико-химические свойства фосфатов структуры NZP

Большинство из известных фосфатов – аналогов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ – характеризуются высокой термической устойчивостью (соединения не плавятся и не разлагаются при нагревании до 1000 – 1600 °С). Некоторые из них обладают малым и ультрамалым [до $(1-2) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$] регулируемым тепловым расширением и способны выдерживать многократные тепловые удары при изменении температуры в широких диапазонах.

Фосфатно-циркониевые керамики, содержащие в своем составе одно-пяти валентные элементы и имеющие структуру NZP, не разрушаются в гидротермальных условиях при температуре до 400 °С и продолжительности контактирования с водой до двух лет, в том числе образцы, предварительно γ -облученные.

Изучено поведение фосфатов NZP в радиационных полях. Действие γ -радиации на образцы (поглощенная доза до $5 \cdot 10^8$ Гр) не приводит к их

химической и фазовой деградации. Фосфат плутония $\text{NaPu}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP не изменяет химического и фазового состава в течение 2 лет наблюдений.

Исследованы ионообменные свойства NZP-фосфатов в расплавах хлоридов щелочных элементов и в водных растворах. Проявление их обусловлено наличием сквозных каналов в каркасной структуре, по которым возможна диффузия катионов, находящихся в позиции M.

В последние годы появились работы, в которых описываются каталитические свойства фосфатов типа NZP в связи с изучением реакций дегидрирования, селективного окисления, изомеризации углеводов, дегидратации, дегидрирования и конденсации спиртов. Возможность вхождения в структуру разнообразных d- или f-элементов, размещение их в структурно изолированных друг от друга октаэдрах, способность фосфатов благодаря их кислотной природе стабилизировать низшие степени окисления переходных металлов – все это делает большой класс фосфатных материалов перспективным для использования в катализе.

Кроме этого, отмечаются люминесцентные свойства фосфатов со структурой NZP, содержащих двухвалентный катион европия.

3. Методы получения соединений со структурой NZP

Наиболее распространенными методами синтеза порошков ортофосфатов являются твердофазные (методы “сухой” химии) и осадительные (методы “мокрой” химии), в т.ч. золь-гель процессы.

3.1. Твердофазный синтез

Твердофазный синтез основывается на химических реакциях, в которых, по крайней мере, хотя бы один из реагентов находится в твердом агрегатном состоянии. В этом методе исходными реагентами служат кристаллические соли, разлагающиеся или легко вступающие в реакцию при нагревании. В качестве подобных соединений могут выступать карбонаты, хлориды, нитраты, а также аморфные оксиды металлов.

Твердофазные реакции с участием кристаллических компонентов характеризуются ограниченной подвижностью их атомов или ионов и сложной зависимостью от многих факторов. К таким факторам относятся микроструктура и связанная с ней реакционная способность реагирующих твердых веществ, природа и концентрация дефектов, состояние поверхности, площадь контакта взаимодействующих реагентов и морфология реакционной зоны. Все они зависят от предварительной механохимической активации.

В твердофазном синтезе обычно применяется измельчение и гомогенизация смеси реагентов, взятых в необходимых соотношениях, с помощью агатовой

ступки или мельницы. Гомогенизация в этом случае облегчается при добавлении органических растворителей в количествах, достаточных для образования пастообразной смеси. Полученные таким методом порошки имеют распределение по размеру кристаллитов от 0,1 до 100 мкм и более.

Преимущества твердофазного метода заключаются в простоте оформления эксперимента, отсутствии стадии приготовления растворов исходных реагентов. Недостатками являются трудоемкий процесс диспергирования на начальных стадиях синтеза с целью обеспечения высокой гомогенности механической смеси исходных реагентов и промежуточных фаз, а также более высокие температуры отжига по сравнению с растворными методами (что определяется температурами разложения исходных и промежуточных соединений).

3.2. Золь-гель метод

Золь-гель синтез – это технология получения порошковых материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя и перевод его в гель.

Кристаллизация из водных растворов протекает при более низких температурах от 5 до 100 °С, чем при твердофазных взаимодействиях, и имеет неоспоримые преимущества, в особенности, если эти соединения неустойчивы при высоких температурах.

Метод Pechini является разновидностью золь-гель технологии. Его сущность заключается в достижении высокой степени смешения катионов в растворе, контролируемом переводе раствора в полимерный гель, удалении полимерной матрицы с образованием оксидного прекурсора и сохранении высокой степени гомогенности. В ходе синтеза соли или алкоксиды металлов вносят в раствор лимонной кислоты и добавляют этиленгликоль. Считается, что образование цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что способствует более полному смешению и позволяет избежать разделения компонентов на последующих стадиях синтеза. При нагревании выше 100 °С молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию поликонденсации, которая приводит к образованию полимерного геля с включенными в него молекулами цитратов. При нагревании выше 400 °С начинаются процессы окисления и пиролиза полимерной матрицы, приводящие к образованию рентгеноаморфного оксидного и (или) карбонатного прекурсора.

Последующая термическая обработка этого прекурсора позволяет получить нужный материал с высокой степенью однородности и дисперсности до 30 нм.

Преимущества метода:

- позволяет смешивать исходные реагенты на молекулярном уровне;
- понижение температуры отжига образцов (по сравнению с твердофазным методом).

Недостатки метода:

- непригоден, если в качестве исходных реагентов используются труднорастворимые соли;
- непригоден, если в качестве исходных реагентов используются металлы, изменяющие степень окисления в растворе;
- сложная подготовка к процессу синтеза (приготовление растворов, определение их концентраций).

4. Методы получения керамик

Известные способы синтеза керамик на основе соединений со структурой NЗР включают:

- 1) двухстадийный процесс холодного прессования с последующим отжигом;
- 2) одностадийный процесс горячего прессования;
- 3) микроволновое спекание.

Недостатками этих методов являются: формирование керамик в большинстве случаев с невысокими относительными плотностями (до 70 - 80%), большая продолжительность процессов (10 - 40 ч), высокие температуры (более 1100 - 1300 °С), проведение процесса при повышенном давлении (150 - 500 МПа), а также невозможность управления процессом спекания (в силу его инертности).

- 4) Метод высокоскоростного электроимпульсного спекания.

В последние десятилетия проявляется интерес к изготовлению керамик с высокой относительной плотностью методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS).

Метод SPS основан на высокоскоростном (до 2500 °С/мин) нагревании порошковых материалов в вакууме путем пропускания импульсов постоянного тока (сила тока до 5000 А, длительность импульса 3,3 мс) через спекаемый материал и графитовую пресс-форму с одновременным приложением давления до 100 кН.

За счет большого градиента температур появляется возможность не только упорядоченной перегруппировки атомов (диффузия), но и нивелирование локальных неоднородностей механических напряжений в объеме образцов непосредственно в процессе их спекания. Также преимущество метода SPS заключается в возможности изменения параметров спекания в широких диапазонах и возможности их корректировки во время процесса спекания. Получение материалов с уникальными свойствами стимулирует развитие этого метода в разных научных центрах мира.

В основном метод высокоскоростного электроимпульсного спекания применяют для получения оксидных, нитридных и карбидных керамик.

Известно применение этого метода при изготовлении нанокompозитных материалов.

Также известно о применении этого метода для изготовления керамик на основе ортофосфатов со структурой NZP: $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ и др.

Применение метода высокоскоростного электроимпульсного спекания для изготовления керамик на основе NZP ортофосфатов возможно и является перспективным, т.к. обеспечивает высокие характеристики керамического материала (плотность, твердость, трещиностойкость) за очень незначительный промежуток времени (≤ 30 мин).

5. Экспериментальная часть

Цель работы:

1. Освоить методики синтеза соединений со структурой NZP: твердофазный метод, золь-гель метод.
2. Научиться индцировать рентгенограммы полученных соединений и определять их фазовый состав с использованием программного комплекса «PhasanX» или аналогичного.
3. Рассчитать параметры элементарных ячеек полученных соединений.
4. Рассчитать размер областей когерентного рассеяния (ОКР) полученных соединений и сделать вывод о влиянии метода синтеза и состава соединений на размер ОКР.
5. Освоить методику расчета характеристик устойчивости керамик на основе NZP соединений: нормализованной потери массы в процессе выщелачивания и скорости выщелачивания i -компонента.
6. Экспериментально определить химическую устойчивость керамик.
7. Сделать вывод о влиянии радиуса катиона в полости каркаса структуры на скорость его выщелачивания.

5.1. Освоение методики синтеза соединений со структурой NZP

Твердофазный метод

Исходными реагентами служат кристаллические соли:

- хлориды: NaCl (хч), KCl (хч), CsCl (хч), CaCl_2 (ч), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда);
- оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (хч);
- дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда).

Пример расчета количества исходных реагентов

Для синтеза $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ потребуются NaCl , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Количество вещества находится по формуле:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (1)$$

где n – количество вещества, моль; m – масса, г; M – молярная масса, г/моль.

$$m(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3) = 1 \text{ г}$$

$$M(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3) = 490,352 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3) = 1 \text{ (г)} : 490,352 \text{ (г/моль)} = 0,002 \text{ моль}$$

Расчет количеств веществ исходных реагентов производится, исходя из количества вещества $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и стехиометрических индексов каждого компонента:

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{Na}) = 1 \cdot 0,002 \text{ (моль)} = 0,002 \text{ моль}$$

$$n(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Zr}) = 2 \cdot 0,002 \text{ (моль)} = 0,004 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = n((\text{PO}_4)^{3-}) = 3 \cdot 0,002 \text{ (моль)} = 0,006 \text{ моль}$$

Массы исходных реагентов рассчитываются по уравнению (1).

$$m(\text{NaCl}) = 0,002 \text{ (моль)} \cdot 58,443 \text{ (г/моль)} = 0,117 \text{ г}$$

$$m(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 0,004 \text{ (моль)} \cdot 322,252 \text{ (г/моль)} = 1,289 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 0,006 \text{ (моль)} \cdot 115,026 \text{ (г/моль)} = 0,69 \text{ г}$$

Методика проведения эксперимента

Навески исходных реагентов диспергируют в агатовой ступке в течение 10 мин, после чего переносят в фарфоровый тигель. Полученную смесь отжигают в течение 8 ч сначала при 600 °С, затем при 800 °С с диспергированием в агатовой ступке между стадиями отжига.

Образование конечных продуктов контролируют методом рентгенофазового анализа (РФА). Запись рентгенограмм проводят в интервале углов 2θ : 10 – 50°, со скоростью 2 град./мин.

Золь-гель метод

Исходными реагентами служат растворы:

- хлоридов: NaCl , KCl , CsCl , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 ;
- оксихлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
- фосфорной кислоты H_3PO_4 .

Приготовление растворов солей

Навеску кристаллического вещества, соответствующую рассчитанной для получения определенного объема раствора заданной концентрации, аккуратно переносят в мерную колбу и растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды. Полученный раствор при периодическом взбалтывании разбавляют водой, доводя до объема раствора в мерной колбе несколько ниже метки. Затем колбу с раствором выдерживают 15-20 мин при комнатной температуре и осторожно добавляют воду до метки. Колбу закрывают пробкой и содержимое взбалтывают в течение 15-30 мин.

Приготовление растворов кислот

Водные растворы кислот (H_3PO_4) готовят разбавлением исходных химически чистых концентрированных кислот. Разбавление проводят из расчета на объем. Плотность полученного раствора кислоты определяют с помощью ареометра. Концентрацию рассчитывают по уравнению прямой на градуировочном графике $C(\text{моль/л}) - \rho(\text{г/см}^3)$.

Пример расчета количества исходных реагентов

Для синтеза $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ потребуются растворы NaCl , ZrOCl_2 и H_3PO_4 .

$$m(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3) = 1 \text{ г}$$

$$M(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3) = 490,352 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3) = 1 \text{ (г)} : 490,352 \text{ (г/моль)} = 0,002 \text{ моль}$$

Расчет количеств веществ исходных реагентов производится, исходя из количества вещества $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и стехиометрических индексов каждого компонента:

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{Na}) = 1 \cdot 0,002 \text{ (моль)} = 0,002 \text{ моль}$$

$$n(\text{ZrOCl}_2) = n(\text{Zr}) = 2 \cdot 0,002 \text{ (моль)} = 0,004 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n((\text{PO}_4)^{3-}) = 3 \cdot 0,002 \text{ (моль)} = 0,006 \text{ моль}$$

Объемы растворов исходных реагентов рассчитываются по уравнению:

$$V = \frac{n}{C}, \quad (2)$$

где V – объем раствора, л; n – количество вещества, моль; C – молярная концентрация раствора, моль/л.

$$V(\text{NaCl}) = 0,002 \text{ (моль)} \cdot 1 \text{ (моль/л)} = 0,002 \text{ л} = 2 \text{ мл}$$

$$V(\text{ZrOCl}_2) = 0,004 \text{ (моль)} \cdot 0,5 \text{ (моль/л)} = 0,002 \text{ л} = 2 \text{ мл}$$

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,006 \text{ (моль)} \cdot 1,5 \text{ (моль/л)} = 0,009 \text{ л} = 9 \text{ мл}$$

Методика проведения эксперимента

Исходные растворы солей смешивают в количествах, взятых в стехиометрическом соотношении, а затем к полученной смеси при постоянном интенсивном перемешивании постепенно по каплям прибавляют раствор ортофосфорной кислоты.

Полученный гель высушивают при 90 °С. Сухой остаток диспергируют в агатовой ступке в течение 10 мин, после чего переносят в фарфоровый тигель. Полученную смесь отжигают в течение 8 ч сначала при 600 °С, затем при 800 °С с диспергированием в агатовой ступке между стадиями отжига.

Образование конечных продуктов контролируют методом рентгенофазового анализа (РФА). Запись рентгенограмм проводят в интервале углов 2θ : 10 – 50°, со скоростью 2 град./мин.

5.2. Индексирование рентгенограмм и определение фазового состава соединений с использованием программного комплекса «PhasanX»

Стартовое окно программы представлено на Рисунке 3. Работа проводится в трех вкладках:

- 1 – «Raw Files»: работа с исходным *.txt файлом;
- 2 – «Search/Match Criteria»: выбор критериев поиска;
- 3 – «Search/Match Result»: качественный анализ и индексирование рентгенограмм.

Порядок работы:

1. Открыть *.txt файл. Для этого нажать кнопку меню «File», выбрать подменю «Import Raw Data File» и указать путь к *.txt файлу с данными РФА.
2. Вычистить фон. Для этого нажать кнопку 1 «Modify Background» (Рисунок 4), выставить фон точками, нажать опять кнопку 1 и принять изменения.
3. Нажать кнопку 2 «Add Peaks» (Рисунок 4) и выставить дифракционные максимумы. Для того чтобы подогнать профильные линии пиков под экспериментальные данные, нужно нажать кнопку 3 «Fit All Peaks» (Рисунок 4).
4. Нажать кнопку 4 «Export Peak File» и сохранить внесенные изменения в *.psk файл.
5. Открыть вкладку 2 «Search/Match Criteria» (Рисунок 5).
6. Нажать кнопку 1 «Browse» и указать путь к созданному *.psk файлу.
7. Задать химические элементы, которые нужно найти. Например, для $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ необходимо ввести Na, Zr, P, O. Для этого используются кнопки 2

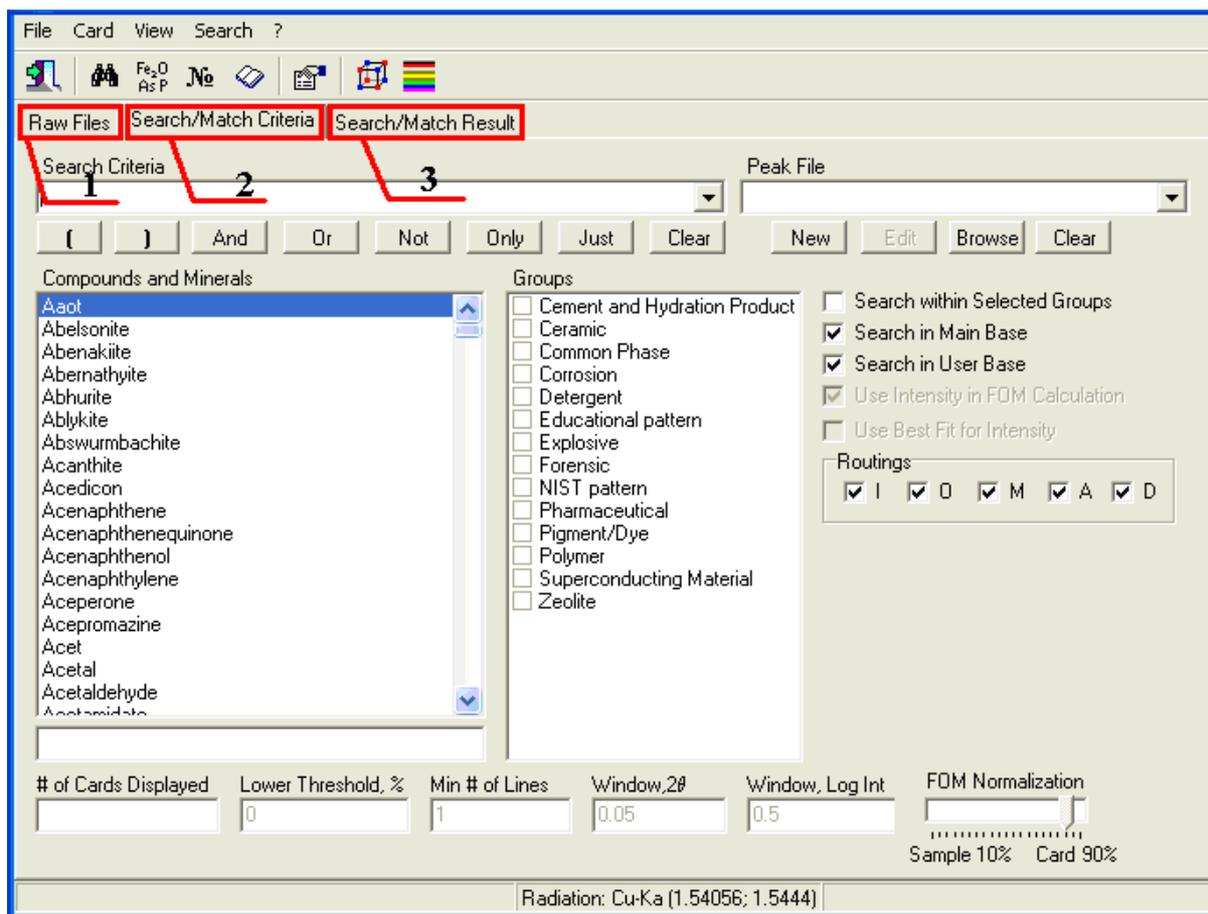


Рисунок 3 – Стартовое окно программного комплекса «Phasax»

«Only» и 3 «Just». Разница между ними заключается в том, что после применения выбранных параметров поиска программа выдаст разные наборы карточек базы данных: для «Only» - карточки с данными для соединений, в состав которых входят все заданные химические элементы, для «Just» - карточки с данными для соединений, которые содержат хотя бы один из заданных элементов.

8. Применить заданные критерии поиска, для чего нажать кнопку 4 «Apply Criteria».

9. В открывшейся вкладке 3 «Search/Match Result» (Рисунок 3, б) вручную выбрать карточку, которая наиболее подходит к экспериментальной рентгенограмме. Для того чтобы проиндексировать полученные рентгенограммы (т.е. приписать индексы Миллера каждому дифракционному максимуму), необходимо открыть наиболее подходящую карточку и соотнести данные с экспериментальной рентгенограммой.

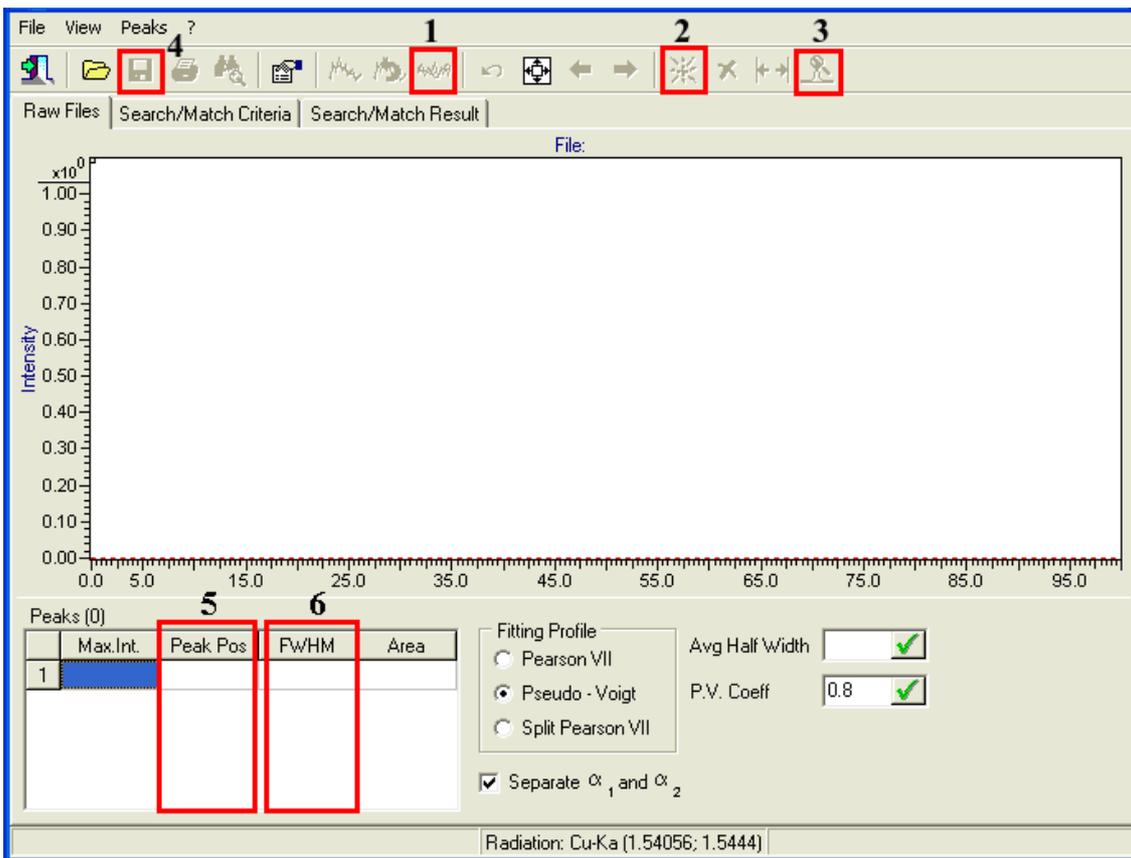


Рисунок 4 – Вкладка «Raw Files» программного комплекса «Phasax»

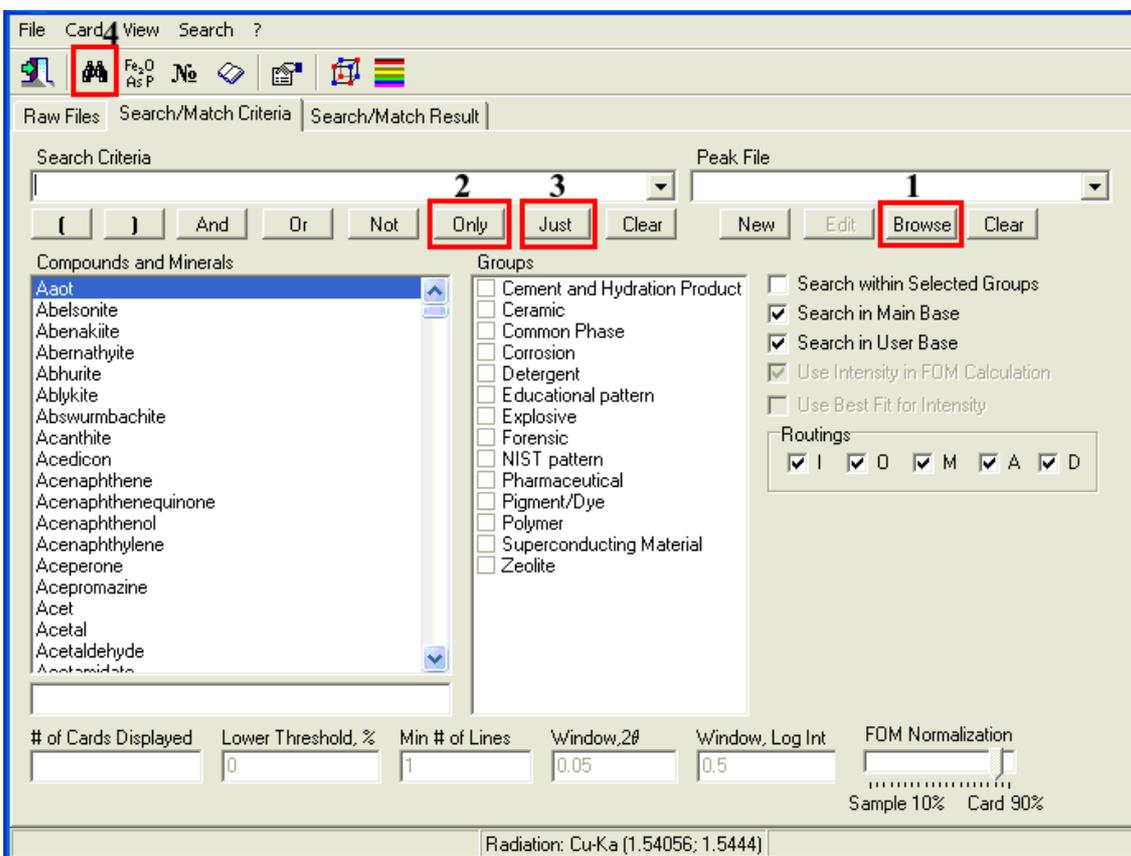


Рисунок 5 – Вкладка «Search/Match Criteria» программного комплекса «Phasax»

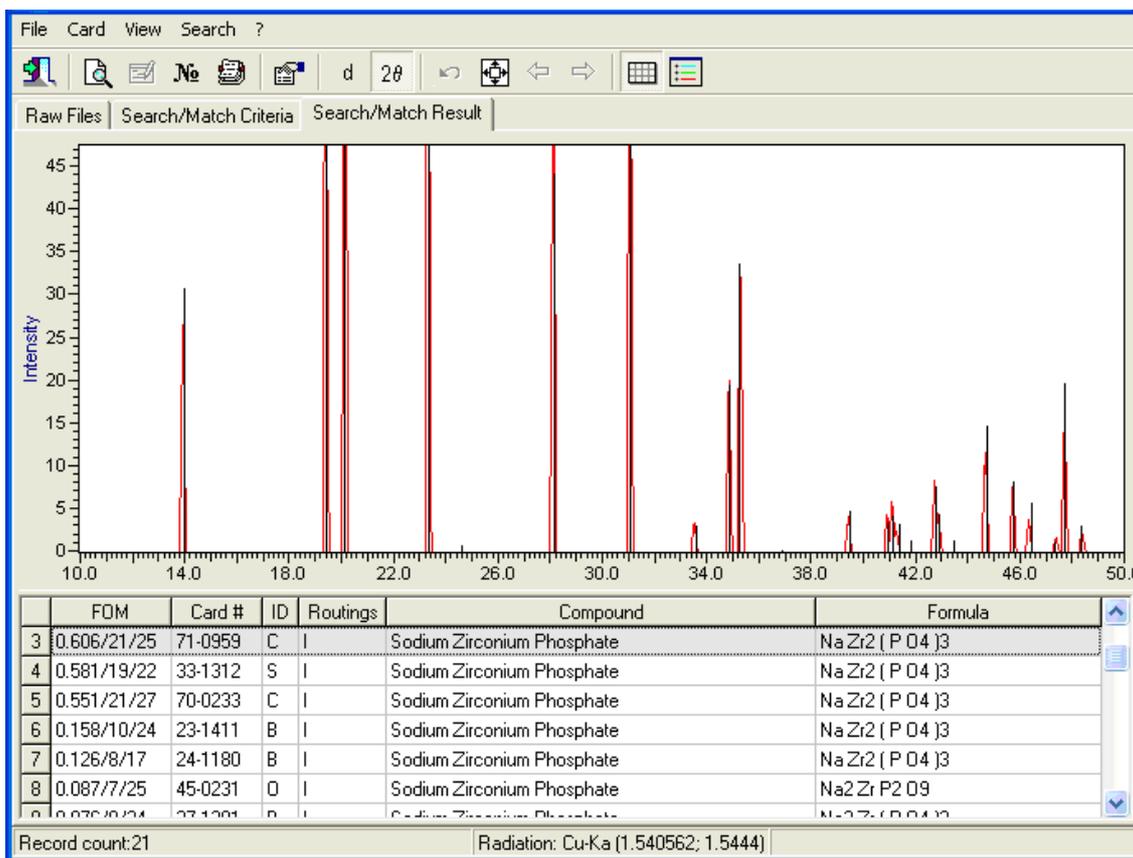


Рисунок 6 – Вкладка «Search/Match Results» программного комплекса «Phasax»

5.3. Определение параметров элементарных ячеек

Расчет параметров элементарных ячеек производится методом наименьших квадратов с помощью программы UnitCell. Запуск программы осуществляется при загрузке файла UnitCell.exe. Для расчета необходимо предварительно создать файл с расширением .dat или .txt (пример создания такого файла приведен в описании программы readme.txt). Угол дифракции рентгеновских лучей для каждого пика можно найти во вкладке 1 «Raw Files» программного комплекса «Phasax» в колонке 5 (Рисунок 4). Для расчета параметров ячейки выбирают соответствующее число проиндексированных, наиболее четких, неперекрывающихся, достаточно интенсивных линий. Желательно выбирать линии в области больших углов.

5.4. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР)

Размеры ОКР определяют, используя классическую формулу Дебая-Шеррера:

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}, \quad (3)$$

где β_D – интегральная ширина рефлексов на рентгенограмме, D – размеры кристаллитов (ОКР), K – фактор формы (численно равен 0,9), λ – длина волны рентгеновского излучения (зависит от материала катода), $\cos \theta$ – косинус угла дифракции рентгеновских лучей.

Угол дифракции рентгеновских лучей можно найти во вкладке 1 «Raw Files» программного комплекса «Phasax» в колонке 5 (Рисунок 4), интегральную величину рефлексов – в колонке 6 (Рисунок 4).

5.5. Освоение методики расчета нормализованной потери массы, скорости выщелачивания i -компонента из керамик на основе NZP соединений

Одним из требований, предъявляемых к керамическим материалам, является химическая устойчивость, определяемая как скорость выхода R компонента i с единицы площади (принятая размерность для скорости выщелачивания – г/см²·сут). При этом сначала рассчитывают убыль массы компонента i , так называемую нормализованную потерю массы:

$$(NL)_i = \frac{a_{ki} \cdot m_{обр.}}{a_{0i} \cdot S}, \quad (4)$$

где $(NL)_i$ – нормализованная потеря массы элемента i , г/см², a_{ki} – масса компонента i , перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г; a_{0i} – масса компонента i , в образце массой $m_{обр.}$, S – площадь открытой «геометрической» поверхности образца, см².

Расчет скорости выщелачивания компонента (нормализованной скорости выщелачивания) $R_{i, норм.}$ производится по формуле:

$$R_{i, норм.} = \frac{NL_i}{t_n}, \quad (5)$$

где t_n – промежуток времени, сут.

Разработано много методик испытаний на выщелачиваемость: ISO 6961-82 (методика МАГАТЭ), ГОСТ Р 52126-2003, МСС-1, -2, -3, -4 (методики Materials Characterization Center, USA), Hesse, Soxhlet, PTC (Product Consistency Test), VHT (Vapor Hydration Test). Эти методики различаются условиями проведения эксперимента: температурой, составом раствора, скоростью течения раствора, отношением объема выщелачивателя к площади поверхности образца и др. Всего в литературе упоминается около 30 тестов.

Существует также два способа проведения экспериментов: статические и динамические тесты.

В статических тестах образец выдерживается в течение длительного времени, иногда до нескольких лет, без смены выщелачивателя. В этом случае скорость течения раствора $F = 0$. При этом весьма вероятно изменение природы поверхности – происходит гидролиз и на поверхности образуется слой из менее растворимых компонентов (обычно гидроксидов). Поверхностный слой может предотвращать дальнейшее разрушение керамики даже в случае обновления выщелачивателя. И совсем непредсказуемые результаты можно получить, если в процессе длительного выщелачивания будет нарушен температурный режим, т.е. периоды нагревания будут чередоваться с периодами охлаждения. В этом случае будет трудно предсказать поведение поверхностного слоя в условиях изменения температурного режима и возможного проникновения конвекционных токов.

В динамических тестах с частой сменой выщелачивателя ($F \neq 0$) реализуется система, заведомо далекая от равновесия. Скорость выщелачивания определяется скоростью отрыва ионов от поверхности образца, тогда как обратный процесс – осаждение ионов на поверхности образца – практически отсутствует из-за очень малых концентраций ионов в растворе. Часто выщелачивание в динамическом режиме проводят с помощью аппарата Сокслета. В нем выщелачивание осуществляется конденсатом растворителя, заведомо не содержащим каких-либо продуктов выщелачивания, т.е. отсутствует сама возможность осаждения продуктов выщелачивания на поверхности образца. К числу факторов, которые влияют на результаты измерения, следует отнести а) соотношение масса/объем в ячейке выщелачивания, б) скорость тока конденсата, в) фракционный состав порошка.

На скорость выщелачивания сильно влияют также температура процесса, состав выщелачивателя и свойства керамики. Наибольшее количество измерений скорости выщелачивания проведено при использовании в качестве выщелачивателя деионизированной воды. Следует отметить, что в аппарате Сокслета можно применять только чистые растворители и, прежде всего, воду. Однако в последние годы появляется все больше работ, где выщелачивателем являются растворы, содержащие соли, кремневую кислоту и т.д.

5.6. Экспериментальное определение химической устойчивости керамик на основе NZP соединений

В настоящей работе необходимо оценить химическую устойчивость керамик на основе соединений со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ посредством длительного выщелачивания в статическом и динамическом (в приборе Сокслета) режимах и сравнить устойчивость керамик на основе соединений с катионами различного радиуса в полости каркаса к выщелачиванию в контролируемых условиях.

Статический режим

Промытый керамический образец помещают в контейнер для выщелачивания (плоскодонную колбу) и заливают контактным раствором, имеющим заранее известный объем. Габариты контейнера должны быть такими, чтобы отношение объема контактного раствора к площади открытой геометрической поверхности образца было от 3 до 10 см. Открытую геометрическую поверхность рассчитывают из измерения всех линейных размеров образца.

Контейнер во время испытаний должен быть закрыт крышкой. Потеря контактного раствора за счет испарения в каждом интервале между его сменами не должна превышать 3%.

Контактную воду меняют через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут, далее (при необходимости) ежемесячно от начала опыта.

В установленное время образцы извлекают из емкости, промывают свежим контактным раствором, объемом, равным объему контактного раствора. Промывной раствор присоединяют к отработанному контактному раствору. Образец, не давая ему высохнуть, необходимо поместить в тот же контейнер и залить новой порцией контактного раствора. В случае образования осадка в процессе выщелачивания необходимо следить за его переносом вместе с контактной водой.

Динамический режим

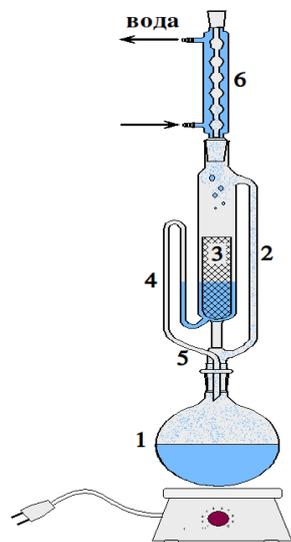


Рисунок 7 – Прибор Сокслета. 1 – колба для кипячения экстрагента; 2 – трубка для паров растворителя; 3 – камера экстрактора с помещенным внутри образцом; 4 – сифон; 5 – слив сифона; 6 – обратный холодильник

Прибор Сокслета (Рисунок 7) используют для выщелачивания компонентов из керамик путем их непрерывного контактирования с выщелачивателем. Растворитель нагревается в колбе 1. Пары растворителя поднимаются по трубке 2, и, охлаждаясь в холодильнике 6, конденсируются в камере 3 экстрактора Сокслета, в которую помещен керамический образец. Таким образом, камера медленно наполняется растворителем. При этом некоторые из компонентов, содержащихся в образце, будут растворяться. Как только камера заполняется, жидкость через боковую трубку сифона 4 автоматически полностью сливается обратно в колбу 1. Весь цикл повторяется многократно в течение нескольких часов или даже суток. Таким образом, растворитель в камере 3 постоянно обновляется свежими порциями, не содержащими загрязнителей, при этом экстрагируемые компоненты накапливаются в колбе 1. Тест был разработан с целью быстрого накопления экстрагируемых компонентов.

Тест проводят в бидистиллированной воде с керамическими образцами известной геометрической поверхности. Температура теста поддерживается около 90 °С. Продолжительность испытания составляет 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 дней и далее ежемесячно при необходимости. Опыты прекращают, когда скорость выщелачивания становится практически постоянной (предел точности измерения $\pm 10\%$).

В растворе после выщелачивания определяют концентрации компонентов полости каркаса. При этом должны быть известны концентрации этих компонентов в образцах перед определением выщелачивания. Измерение концентрации проводят любыми аналитическими методами, обладающими необходимой точностью и чувствительностью для определения малых концентраций компонентов в контактном растворе.

Результаты измерения концентраций компонентов заносят в таблицу. С использованием этих данных рассчитывают нормализованную потерю массы по уравнению (4), скорость выщелачивания по уравнению (5) и приводят графические зависимости $(NL)_i = f(t)$ и $R_i = f(t)$.

6. Задание

1. Приготовить растворы:

- хлорида натрия NaCl с концентрацией 1 моль/л;
- хлорида калия KCl с концентрацией 0,5 моль/л;
- хлорида цезия CsCl с концентрацией 0,5 моль/л;
- хлорида натрия CaCl₂ с концентрацией 1 моль/л;
- хлорида калия SrCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л;
- хлорида цезия BaCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л;
- оксихлорида циркония ZrOCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л;
- фосфорной кислоты H₃PO₄ с приблизительной концентрацией 1,5 моль/л.

Измерить плотность полученного раствора с помощью ареометра и рассчитать его концентрацию.

2. Получить соединения NaZr₂(PO₄)₃, KZr₂(PO₄)₃, CsZr₂(PO₄)₃, Na_{0,5}K_{0,5}Zr₂(PO₄)₃, Ca_{0,5}Zr₂(PO₄)₃, Sr_{0,5}Zr₂(PO₄)₃, Ba_{0,5}Zr₂(PO₄)₃, Ca_{0,25}Sr_{0,25}Zr₂(PO₄)₃ твердофазным и золь-гель методом.

3. Записать рентгенограммы полученных соединений, определить их фазовый состав с помощью программного комплекса «Phasax», приписать индексы Миллера каждому рентгенографическому пику.

4. Рассчитать параметры элементарных ячеек для каждого полученного соединения.

5. Построить графические зависимости параметров элементарных ячеек от радиуса атома в полости каркаса отдельно для соединений, полученных твердофазным методом и золь-гель методом.

6. Проанализировать полученные данные и сделать выводы о влиянии радиуса атома в полости каркаса и метода синтеза на величину параметров ячейки полученных соединений.

7. Рассчитать размеры ОКР полученных соединений.

8. Построить графические зависимости размеров ОКР от радиуса атома в полости каркаса.

9. Проанализировать полученные данные и сделать вывод о влиянии радиуса атома в полости каркаса и метода синтеза на размер ОКР.

10. Методом SPS получить керамику на основе соединений $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных золь-гель.

11. Провести гидrolитические испытания в статическом и динамическом режимах для всех образцов керамик.

12. Рассчитать нормализованные потери массы компонентов (Ca, Sr и Ba) и скорости их выщелачивания, построить графики зависимости $(\text{NL})_i = f(t)$ и $R_i = f(t)$.

13. Проанализировать полученные данные и сделать вывод о влиянии радиуса катиона в полости каркаса и условий эксперимента на скорость выщелачивания компонентов.

7. Требования к отчету

Отчет должен содержать краткое описание структуры NZP, примеры применения соединений со структурой NZP, методику экспериментов, включая расчеты количеств исходных реагентов.

Результатом фазового анализа должны стать рентгенограммы с приписанными индексами Миллера к каждому рентгенографическому максимуму.

Результаты расчета параметров элементарных ячеек и их зависимость от радиуса атома в полости каркаса и метода синтеза должны быть представлены в виде графиков, таблиц, после которых должны быть сделаны соответствующие выводы.

Результаты расчета размеров ОКР и их зависимость от радиуса атома в полости каркаса и метода синтеза должны быть представлены в виде графиков, таблиц, после которых должны быть сделаны соответствующие выводы.

Исходные данные и результаты экспериментов по выщелачиванию должны быть занесены в таблицу. Зависимости $(\text{NL})_i = f(t)$ и $R_i = f(t)$ должны быть представлены в виде графиков, после которых должны быть сделаны соответствующие выводы.

Вывод в отчете должен заключать в себе краткий итог проделанной работы.

8. Вопросы

1. Области применения соединений со структурой NZP.
2. Особенности структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.
3. Атомы каких элементов могут занимать позицию полости М в соединениях со структурой NZP?
4. Атомы каких элементов могут занимать позицию каркаса L в соединениях со структурой NZP?
5. Атомы каких элементов могут занимать позицию каркаса X в соединениях со структурой NZP?
6. Твердофазный метод.
7. Золь-гель метод.
8. Чем обусловлен выбор метода синтеза соединений со структурой NZP?
9. Методика приготовления растворов заданной концентрации.
10. Обозначьте критерии выбора способа получения керамик.
11. Методика расчета скорости выщелачивания компонентов.
12. Достоинства и недостатки разных режимов определения выщелачиваемости.

Список рекомендуемой литературы

1. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск: «Наука». – 1986. – 200 с.
2. Вест, А. Химия твердого тела / А. Вест // Москва: «Мир». – 1988. – С. 13.
3. Волков, Ю.Ф. Систематика и кристаллохимические аспекты неорганических соединений с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами / Ю.Ф. Волков, А.И. Орлова // Димитровград: «ГНЦ РФ НИИАР». – 2004. – 286с.
4. Орлова, А.И. Изоморфизм в фосфатах NZP-подобного строения и радиохимические проблемы / А.И. Орлова // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. - №5. – С. 385 – 403.
5. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // Москва: «Химия». – 1982. – 13 с.
6. Шишиц, И.Ю. Комплексное прогнозирование оценок безопасности при захоронении радиоактивных отходов. Учебное пособие. – М.: Изд-во Московского гос. горного института. – 2006. – 132 с.
7. Kakihana, M. Sol-Gel preparation of high temperature superconduction oxides / M. Kakihana // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1996. – V. 6. – P. 7 – 55.
8. Kanunov, A.E., Orlova, A.I. Phosphors based on phosphates of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and langbeinite structural families // Review Journal of Chemistry. – 2018. – V. 8. – No. 1. – P. 1-33.

**Синтез соединений со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP).
Оценка устойчивости керамик на их основе**

Практикум

Автор:

Алексеева Людмила Сергеевна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.