

УДК 544.3.03+543.572.3+543.442.2+543.422.3-74+544.188+536.21:546.742'185-383

Козьма А.А., к.х.н.; доц.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.;
Гомонай В.І., д.х.н., проф.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ (II) ОРТОФОСФАТУ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Кафедра фізичної та колоїдної хімії
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: Anton_Kozma@yahoo.com

Вступ

Нікель (II) ортофосфат $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ відноситься до перспективних каталізаторів, які використовуються в реакціях ізомеризації диметилбутену [1], а також при окисненні метану і пропану з одержанням альдегідів та карбонових кислот [2].

Розробка оптимальних способів застосування зазначеного фосфатного каталізатора потребує наявності даних про його теплофізичні властивості: теплопровідність, теплоємність, характеристичну температуру. У зв'язку з цим було проведено пошук літературних відомостей і реалізовано вивчення ще невідомих параметрів $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Нікель (II) ортофосфат $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ одержують різними способами [3], і від цього у деякій мірі можуть залежати його фізико-хімічні властивості. Зокрема, у роботі [4] синтезували зазначений фосфат із суміші стехіометричного співвідношення NiO і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при температурах 1373–1623 К. Альтернативний спосіб одержання $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ полягає у взаємодії необхідних кількостей NiCO_3 та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, які перемішують в диметилкетоні та піддають двоетапному відпалу: спочатку при 873 К, а потім при 1173 К [5]. Крім цього, у багатьох випадках спочатку отримують гідрат вихідного складу $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$, який прожарюють при 1073 К [6-8] або додають розчин KH_2PO_4 до киплячого NiCl_2 [9].

Кристалічна структура $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ досліджена в роботах [4, 10]. Встановлено, що він відноситься до моноклінної сингонії з просторовою групою $P2_1/c$, параметри ґратки становлять $a=5.830(2)$, $b=4.700(2)$, $c=10.107(4)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.22(2)^\circ$, число формульних одиниць $Z=2$, густина

$d=4,86 \times 10^{-3}$ кг/м³. Згідно із [11], параметри елементарної комірки незначно відрізняються: $a=5.824(1)$, $b=4.694(1)$, $c=10.101(1)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.13(1)^\circ$. У цій же роботі [1] досліджено ізобарну теплоємність $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в області низьких температур 1.8–100 К, а в [12] розрахунковим методом встановлено величину даного термодинамічного параметра при 298 К, який приблизно рівний 250 Дж/(моль×К).

Отже, із відомих джерел виявлено, що сполука $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ термодинамічно стабільна, для неї встановлена кристалічна структура та описано досить багато способів її синтезу. Водночас, теплофізичні властивості цього фосфату досліджені в недостатній мірі. Таким чином, була сформульована мета даної роботи, яка полягала у визначенні важливих теплофізичних параметрів $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: теплопровідності, характеристичної температури та низки взаємопов'язаних із ними. Для досягнення поставленої мети реалізовували синтез зазначеної сполуки з використанням найбільш оптимального способу, проводили її ідентифікацію та вивчали невідомі властивості.

Експериментальна частина

Синтез нікельфосфату здійснювали методом осадження при $pH=5$ [2, 13]. Утворений октагідрат $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ відпалювали при 973 К до повної втрати кристалізаційної води.

Безводну фазу $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ідентифікували методами диференційного термічного (ДТА) [14], рентгенівського фазового (РФА) аналізів [15] та ІЧ-спектроскопії [16].

Теплофізичні властивості (теплопровідність, характеристичну температуру та

споріднені з ними параметри) визначали згідно з методами й підходами, які наведені в роботах [17-21].

Одержані результати

За результатами ДТА встановлено, що синтезований безводний зразок плавиться конгруентно при 1610 ± 5 К, що узгоджується із даними [4, 5].

Одержану дифрактограму порошкоподібного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ порівнювали з наведеними в літературних джерелах [10, 11]. Підтверджено, що синтезована фосфатна сіль відноситься до моноклінної сингонії, розраховані параметри ґратки добре узгоджуються з [11].

Відповідний ІЧ-спектр в області $1080\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ мав п'ять максимумів, які можна віднести до вироджених валентних коливань фосфат-аніону. Це свідчить про дещо деформовану структуру тетраедрів PO_4^{3-} , яка характерна для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Одержані результати не суперечать [2, 3].

Теплопровідність χ нікельфосфатного каталізатора визначали аналогічно до роботи [21], використовуючи фононну теорію Дебая [17, 18]:

$$\chi = \frac{c_{num} v_0 l}{3}, \quad (1)$$

де c_{num} – питома теплоємність, v_0 – середня теплова швидкість, l – довжина вільного пробігу фононів.

Для розрахунку c_{num} використовували значення ізобарної теплоємності C_p із роботи [12]. Також, для визначення питомої теплоємності одиничного об'єму речовини, брали до уваги експериментальні значення рентгенівської густини дослідженого методом РФА зразка $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. У результаті встановлено, що величина c_{num} близька до 3000 кДж/м^3 .

Як показано в [17], середня теплова швидкість v_0 приблизно рівна

$$v_0 \approx 0.6v. \quad (2)$$

У свою чергу, згідно з теорією плавлення Ліндемана [17], теплова швидкість v пов'язана з температурою плавлення T_{nl} :

$$v = \frac{T_{nl}^{1/2}}{M^{1/2} \text{const}}, \quad (3)$$

де \overline{M} – частка молярної маси, яка припадає на вузел ґратки.

Уточнивши методом ДТА температуру плавлення $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, за формулами (1) і (2) визначили середню теплову швидкість. Ця величина виявилась рівною 4.5 км/с .

Довжину вільного пробігу фононів l визначали подібно до роботи [20], спираючись на дані [4, 10, 11] та результати РФА. Встановлено, що $l = 6.5 \times 10^{-10}\text{ м}$.

За допомогою одержаних величин c_{num} , v_0 і l , використовуючи формулу (1), визначили $\chi = 2.95\text{ Вт/м}\times\text{К}$.

Інший важливий параметр для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ – характеристичну температуру θ_D обраховували через функцію Дебая [19]:

$$f_D(\theta_D/T) = \frac{C_V}{m}, \quad (4)$$

де $f_D(\theta_D/T)$ – функція Дебая, C_V – ізохорна теплоємність, m – кількість атомів у молекулі сполуки.

Ізохорну теплоємність визначали із співвідношенням Магнуса-Ліндемана [19]:

$$C_V = C_p - \alpha T^{3/2}, \quad (5)$$

де T – абсолютна температура, а α – коефіцієнт Кубашевського [19], який вираховують як

$$\alpha = \frac{6.076m}{T_{nl}^{3/2}}. \quad (6)$$

Величина ізохорної теплоємності, розрахована з використанням значення C_p із [12], становить $244\text{ Дж/(моль}\times\text{К)}$ при 298 К . За виразом (4) та з використанням таблиць із [19], визначали величину функції Дебая й відношення θ_D/T . Як результат, встановлено характеристичну температуру $\theta_D(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2) = 732\text{ К}$.

Висновки

Здійснено синтез, ідентифікацію та визначено низку важливих теплофізичних параметрів для перспективного каталізатора $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Встановлено, що нікель (II) ортофосфат при кімнатній температурі має порівняно невисоку теплопровідність $\chi = 2.95\text{ Вт/м}\times\text{К}$, а його характеристична температура рівна 732 К . Одержані результати важливі для розробки оптимальних способів застосування зазначеного каталізатора при

реалізації гетерогенних процесів органічного синтезу.

Список використаних джерел

- Gallace B., Moffat J.B. A comparative catalytic study of stoichiometric metal phosphates. *Catalysis*. 1982, 76(1), 182–187.
- Гомонай В.І., Баренблат І.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей нікельфосфатного каталізатору. *Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія «Хімія»*. 2002, 8, 30–34.
- Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987. С. 371.
- Диндуне А.П. Исследование соединений, полученных в системах $\text{NiO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{CoO-P}_2\text{O}_5$. *Дис...канд. хим. наук. Рига*, 1975. С. 165.
- Sarver J.F. Compound formation and phase-equilibrium relationships in the systems $\text{CoO-P}_2\text{O}_5$ and $\text{NiO-P}_2\text{O}_5$. *Trans. Brit. Ceramic. Soc.* 1966, 65(4), 191–198.
- Сычев М.М., Комлев В.Г. Твердение железо-, кобальт- и никель-фосфатных цементов. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1971, 7(9), 1612–1615.
- Щегров Л.Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов. *Журн. неорг. химии*. 1975, 20(4), 998–1001.
- Kullyakool S., Danvirutai C., Siritwong K., Noisong P. Determination of kinetic triplet of the synthesized $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ by non-isothermal and isothermal kinetic methods. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 115(2), 1497–1507.
- Джолли У. Синтез неорганических соединений. М.: *Мир*, 1967. Т. 2. С. 439.
- Calvo C., Faggiani R. Structure of nickel orthophosphate. *Canad. J. Chem.*, 1975, 53(10), 1516–1520.
- Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Rojo J.M., Bazan B., Arriortua M.I., Rojo T. Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 2626–2634.
- Blum M., Teske K., Glaum R. Oxygen equilibrium pressures in ternary systems M/P/O (M=Co, Ni) end heats of formation of anhydrous cobalt (II) and nickel (II) phosphates. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, 629, 1709–1717.
- Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану. *Дис...канд. хим. наук. Ужгород*, 1978. С. 140.
- Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: *СамВен*, 1996. С. 270.
- Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: *Изд-во МГУ*, 1976. С. 185.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: *Мир*, 1982. С. 160.
- Сокольский Ю.М. Расчет тепловых свойств солей с оксианионами. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1983, 19(1), 120–122.
- Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: *Советское радио*, 1967. С. 452.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. М.: *Металлургия*, 1985. С. 136.
- Kurosaki K, Uneda H., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of thallium antimony telluride. *J. Alloys Comp.* 2004, 376, 43–48.
- Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. Розрахунок теплофізичних властивостей кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 63–65.

Стаття надійшла до редакції: 16.09.2016.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF NICKEL (II) ORTHOPHOSPHATE $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Gomonay V.I.

Nickel (II) orthophosphate $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ was obtained as a result of an annealing octahydrate $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ at 973 K. Thermophysical properties studied with usage of the phonon theory of Debye, theory of a melting Lindeman, function of Debye, method Magnus-Lindeman, method Kubaschewski, known x-ray and thermodynamic data for a nickel (II) of orthophosphate. Is established, what $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ at a room temperature has rather low-level thermal conduction $\chi = 2,95 \text{ W/m}\times\text{K}$, and his characteristic temperature θ_D is equal 732 K.