

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**СТРУТИНСЬКА НАТАЛІЯ ЮРІЇВНА**

УДК 546.185(4+31+41+33+82)

**СКЛАДНООКСИДНІ ФОСФАТИ ОДНО-, ДВО-, ТРИВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ  
ТА ТИТАНУ: ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ,  
СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

**КИЇВ – 2018**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

**Науковий консультант:** член-кореспондент НАН України,  
доктор хімічних наук, професор  
**Слободяник Микола Семенович**,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка МОН України  
завідувач кафедри неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Копілевич Володимир Абрамович**  
Національний університет біоресурсів  
і природокористування України МОН України, м. Київ,  
завідувач кафедри аналітичної і  
біонеорганічної хімії та якості води

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Кириллов Святослав Олександрович**,  
Міжвідомче відділення електрохімічної  
енергетики НАН України, м. Київ  
директор

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Манорик Петро Андрійович**  
Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського  
НАН України, м. Київ,  
завідувач відділу фізико-неорганічної хімії.

Захист відбудеться « 27 » лютого 2018 року о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58, к. 12.

Автореферат розісланий « 26 » січня 2018 р.

В.о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03,  
доктор хімічних наук, професор

С. А. Неділько

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Складнозаміщені фосфати різної будови є одним з найбільш перспективних класів сполук для створення нових ефективних матеріалів (сорбентів, каталізаторів, нелінійно-оптичних і люмінофорних матриць, катодів та анодів для альтернативних джерел струму, тощо). Значна різноманітність сфер застосування цих сполук обумовлена їх високою хімічною і термічною стійкістю, а також гнучкістю матриць при ізо- і гетеровалентному заміщенні атомів в катіонних та аніонних підгратках атомами суттєво відмінної природи, що відкриває додаткові можливості цілеспрямованого впливу на їх властивості. Слід також відмітити екологічність складнозаміщених фосфатів та їх відносно низьку собівартість.

Особливу увагу привертають фосфати з каркасами типу  $[M_2(PO_4)_3]$  (NASICON-овий – сполуки характеризуються значною величиною йонної провідності; лангбейнітовий – завдяки низькому коефіцієнту термічного розширення розглядаються як стійкі матриці для утилізації радіоактивних ізотопів),  $[M'M''_2(PO_4)_3]$  (алюодитовий тип – перспективні електродні матеріали) та  $[MPO_4]$  (цеолітовий тип – каталізатори). Крім зазначених існує значний масив інших сполук з особливими типами ґраток та властивостями. Однак, невирішеність питання ціленаправленого створення нових матеріалів із заданими властивостями на основі складних фосфатів лужних металів та пар  $M^{II}+M^{III}$ ,  $Ti+M^{II}$ ,  $Ti+M^{III}$  обумовлює актуальність дослідження закономірностей утворення таких сполук та встановлення взаємозв'язків між їх складом, будовою та властивостями. Враховуючи, що ефективність роботи матеріалу значною мірою визначається способом його одержання, важливим напрямком є оптимізація умов синтезу фосфатів у формі монокристалів, керамік, скло-керамік, полікристалів чи наночасточок, як із застосуванням традиційних методів (кристалізація розчин-розплавів, твердофазний, гідротермальний та розплавний методи, осадження з водних розчинів), так і з розробкою нових підходів до одержання сполук з бажаними характеристиками.

Не менш важливими в прикладному аспекті є фосфати кальцію апатитового та вітлокітового структурних типів, які є перспективними біоматеріалами, основою люмінофорів та ін. Це зумовлено можливістю впливу на їх характеристики шляхом заміщення атомів у підгратках матриць. Так, введення додаткових компонентів до складу біоматеріалів дає можливість наблизити їх склад до біологічних об'єктів, надати антимікробних властивостей чи вплинути на процеси їх розчинення у біологічних середовищах. Важливими характеристиками таких об'єктів є їх хімічний і гранулометричний склад, а також вміст ряду мікроелементів. Пригаманні кальцій фосфатним біоматеріалам недоліки стимулюють проведення досліджень, спрямованих на покращення їх властивостей. Одним із перспективних шляхів вирішення такого завдання є встановлення умов одержання складнозаміщених кальцій фосфатів необхідного хімічного складу і гранулометричними характеристиками частинок. Подальша хімічна та структурна модифікація отриманих фаз дозволить не лише впливати на властивості майбутнього матеріалу, але і розширяти області практичного застосування фосфатів даних класів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у рамках держбюджетних тем: “Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів” (номер державної реєстрації 0111U005046, 2011-2015р.) та “Синтез та дослідження складнооксидних та різнометалічних координаційних сполук як основи нових поліфункціональних матеріалів” (номер державної реєстрації 0116U002560, 2016-2018р.).

**Мета і задачі дослідження.** Основною метою роботи є спрямований синтез нових сполук заданої будови і особливими властивостями, а також модифікування відомих. Встановлення взаємозв'язків між складом, будовою та властивостями складних фосфатів лужних, дво-, тривалентних металів і титану, а також пошук шляхів покращення властивостей кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типів для створення ефективних матеріалів з розширенням областей їх практичного застосування.

Для досягнення поставленої мети, необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити закономірності формування складних фосфатів у багатокомпонентних розчин-розплавах  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$  і  $M^I_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$  ( $M^I$  – Na, K, Rb, Cs) в широких межах мольних співвідношень компонентів і ряду дво- і тривалентних металів та визначити умови утворення індивідуальних сполук чи твердих розчинів;
- встановити взаємний вплив пар катіонів лужних металів у формуванні складних фосфатів на основі  $M^{II}-M^{III}$ ,  $Ti^{IV}-M^{II}$  та  $Ti^{IV}-M^{III}$  різної будови та властивостями у багатокомпонентних змішаних лужнофосфатних системах;
- дослідити особливості будови синтезованих складних фосфатів та встановити для них взаємозв'язки між складом і будовою, а також проаналізувати вплив присутності пар катіонів лужних металів в структурі на локальне оточення каркасоформуєчих атомів;
- розробити критерії для направленої синтезу складних фосфатів лужних, дво- і тривалентних металів та титану заданої будови;
- провести систематичне дослідження особливостей формування складнозаміщених кальцій фосфатів та встановити кореляції між умовами їх одержання, хімічним і гранулометричним складом;
- встановити вплив природи та кількості допантів на характеристики синтезованих складнозаміщених кальцій фосфатів та розробити методики їх подальшого хімічного модифікування;
- дослідити фізико-хімічні характеристики синтезованих фосфатів та окреслити перспективи їх застосування.

*Об'єкти дослідження:* розчин-розплави типу  $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  та  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$  ( $M^I$  – Na, K, Rb, Cs, Na/K, Rb/K, Rb/Cs;  $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr;  $M^{III}$  – Fe, Al, Ga, Y, Bi); водні розчини систем  $Ca^{2+}-M^I-PO_4^{3-}-CO_3^{2-}-NO_3^-$  ( $M^I$  – Na, K); складні фосфати на основі лужних (Na, K, Rb, Cs) та різновалентних металів ( $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr;  $M^{III}$  – Fe, Al, Ga, Y, Bi та  $Ti^{VI}$ ).

*Предмет дослідження:* взаємодія сумішей оксидів  $M^{III}_2O_3+M^{II}O$ ,  $TiO_2+M^{II}O$  і  $TiO_2+M^{III}_2O_3$  з лужнофосфатними розплавами та закономірності формування кристалічних

фаз у даних системах; умови синтезу складнозаміщених фосфатів кальцію; вплив співвідношень компонентів у вихідних сумішах на хімічний та гранулометричний склад одержаних фосфатів та продуктів їх термічного перетворення; різні типи заміщень у матрицях апатитового та вітлокітового типів; будова, спектральні та електрофізичні властивості одержаних сполук.

*Методи дослідження:* атомно-емісійна, атомно-адсорбційна та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, СНN аналіз, рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи, інфрачервона (ІЧ) та електронна спектроскопія, спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), термогравіметричний та диференціально-термічний аналізи (ТГ/ДТА), температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія, скануюча електронна мікроскопія. Метод імпедансної спектроскопія використано для дослідження йоннопрвідних властивостей синтезованих фосфатів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше систематично досліджено, проаналізовано та узагальнено закономірності формування складних фосфатів на основі пар  $M^I-M^{III}$ ,  $Ti^{IV}-M^I$  та  $Ti^{IV}-M^{III}$  у натрій-, калій-, рубідій- та цезійвмісних, у тому числі і змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах. З'ясовано вплив природи лужних і пар різновалентних металів, співвідношень вихідних компонентів, а також умов синтезу на принципи формування складних фосфатів з різними типами кристалічних ґраток:  $[M^I M^{III} (PO_4)_3]$ ,  $[M^I M^{III} (PO_4)_2]$ ,  $[M^I M^{III}_3 (PO_4)_5]$ ,  $[M^I_2 M^{III} (PO_4)_3]$ ,  $[(Ti/M^n)_2 (PO_4)_3]$  і  $[(Ti/M^n) OPO_4]$  ( $M^n - M^I, M^{III}$ ). Знайдено та оптимізовано умови вирощування монокристалів складних фосфатів на основі  $M^I-M^I-M^{III}$ ,  $M^I-Ti-M^I$  та  $M^I-Ti-M^{III}$  відомих та нових структурних типів.

На основі результатів РСА для одержаних монокристалів складних фосфатів, встановлено взаємозв'язки між їх складом та будовою. З'ясовано вплив природи  $M^I$  на координаційне оксигенове оточення  $M^I$  і  $M^{III}$ , що визначає утворення різних типів каркасів:  $[M^I M^{III} (PO_4)_3]$  з  $(M^I/M^{III})O_6$ -поліедрів – для натрію;  $[M^I M^{III} (PO_4)_2]$  та  $[M^I M^{III}_3 (PO_4)_5]$  з  $(M^I/M^{III})O_5$ -поліедрів – для калію;  $[M^I_2 M^{III} (PO_4)_3]$  з  $(M^I/M^{III})O_4$ -тетраедрів – для рубідію. Вперше встановлено вплив природи пари  $M^I+M^{III}$  на симетрію каркасів типу NASICON та ключову роль лужних металів зі значною координаційною ємністю (рубідію та цезію) у формуванні складних фосфатів за участю пар  $M^I-M^{III}$ ,  $Ti-M^I$  та  $Ti-M^{III}$  з типами ґраток:  $[M^I_2 M^{III} (PO_4)_3]$ ,  $[(Ti/M^n)_2 (PO_4)_3]$  і  $[(Ti/M^n) OPO_4]$  у тому числі і у змішаних лужнофосфатних системах.

Запропоновано використання нітратів чи хлоридів лужних металів як середовища для синтезу перспективних для практичного застосування подвійних фосфатів лужних та дво- чи тривалентних металів за короткої час (впродовж 6 годин) та за порівняно низьких температур (до 800°C).

Вперше досліджено провідні властивості ряду нових фосфатів  $Na_4 M^I M^{III} (PO_4)_3$  структурного типу NASICON та показано їх приналежність до суперйонних провідників.

Для одержаних  $M^+, CO_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів встановлено кореляції між умовами синтезу (співвідношеннями вихідних компонентів), природою допантів та хімічним і гранулометричним складом. Показано, що зростання мольного співвідношення  $CO_3^{2-}/PO_4^{3-}$  у вихідних розчинах, що містять катіони калію сприяє як катіонному, так і

аніонному заміщенню, а для Na-вмісних систем – більшою мірою катіонному. Встановлено, що при модифікуванні кальцій фосфатів катіонами калію підвищується стійкість їх частинок щодо агрегації при нагріванні, а легування катіонами натрію стабілізує карбонатні групи у матриці. Розроблено методики для подальшого хімічного модифікування одержаних  $M^+, CO_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів, зокрема показано шляхи їх контрольованого легування мікроелементами (йонами цинку та купруму).

**Практичне значення одержаних результатів.** Сформульовано критерії для направлено одержання складних фосфатів лужних та пар полівалентних металів  $M^I-M^{II}$ ,  $Ti^{IV}-M^{II}$  та  $Ti^{IV}-M^{III}$  різного складу, будови (типи кристалічних ґраток:  $[M^I M^{III}(PO_4)_3]$ ,  $[M^I M^{III}(PO_4)_2]$ ,  $[M^I M^{III}_3(PO_4)_5]$ ,  $[M^I_2 M^{III}(PO_4)_3]$ ,  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$  і  $[(Ti/M^n)OPO_4]$  ( $M^n - M^I, M^{III}$ )) і властивостей. Встановлені особливості впливу пар лужних металів на геометрію поліедрів різновалентних металів у каркасах типу  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$  є важливими для одержання нових сполук з певним ступенем деформації структурних одиниць їх каркасів для подальшого впливу на їх властивості.

Розроблені методики одержання подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів із застосуванням розплавів хлоридів та нітратів лужних металів в якості середовища синтезу, дозволяють у ряді випадків скоротити час одержання перспективних каталізаторів чи люмінофорів з можливістю контролю розмірів їх кристалітів.

Експериментально встановлені взаємозв'язки умов синтезу, хімічного і гранулометричного складу та структурних характеристик хімічномодифікованих кальцій фосфатів, а також запропоновані способи їх подальшого легування мікроелементами є вагомим підґрунтям для розробки технологій одержання новітніх ефективних біоматеріалів із необхідними функціональними властивостями.

Показано нові можливості підвищення питомої провідності фосфатів NASICON-ового типу шляхом варіювання природи каркасоформуєчих металів  $M^I-M^{III}$  та часткового ізовалентного заміщення катіону лужного металу. Виявлені властивості синтезованих сполук свідчать про перспективи їх застосування в якості основи сучасних матеріалів.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виборі напрямку дослідження і об'єктів, формулюванні мети та постановці задач, організації і виконанні експериментальних досліджень, інтерпретації, аналізі і узагальненні одержаних результатів. Автор висловлює щире подяку заслуженому діячу науки і техніки України, член-кореспонденту НАН України, доктору хімічних наук, професору Слободянику Миколі Семеновичу за допомогу у формулюванні наукових ідей та положень, що виносяться на захист та остаточному узагальненні результатів; доктору хімічних наук Затовському Ігорю Вікторовичу за проведення спільних розробок окремих перспективних напрямків дослідження, наукові поради в обговоренні та аналізі одержаних результатів при написанні статей; к.х.н. Огороднику І.В. та к.х.н. Бабарику А.А. за проведення спільних рентгеноструктурних досліджень та уточнення структур; к.х.н. Одинцю Є.В. за проведення термічних досліджень; д.х.н., проф. Іщенко О.В. за сприяння у проведенні температурно-програмованих мас-спектрометричних досліджень; провідному інж. Кузьміну Р.М. за спільні дослідження по вимірюванню провідності. Окремі частини експериментальних досліджень виконувалися разом з к.х.н. Яцкіним М.М., к.х.н. Малишенко А.І., к.х.н.

Бондаренко М.О. та магістром Лівіцькою О.В. Ряд досліджень синтезованих фосфатів та експериментів проведено на обладнанні інших організацій у співробітництві з к.х.н., с.н.с. Баумером В.М. та асп. Пузан А.М. (НТК „Інститут монокристалів” НАН України, м. Харків) – структурні дослідження монокристалів; д.х.н., проф. Еппле М. та д.х.н., доц. Примаком О. (Центр неорганічної хімії та наноінтеграції (CeNIDE) Університету Дюйсбург-Ессен, Німеччина) – атомно-адсорбційний і енергодисперсійний рентгенівський методи та мікроскопічні дослідження; д.ф.-м.н., с.н.с. Вороною І.П. та к.ф.-м.н., н.с. Носенко В.В. (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ) – УФ та  $\gamma$ -опромінення зразків, запис та інтерпретація ЕПР-спектрів; к.ф.-м.н., с.н.с. Шеховцовим А.Н. (НТК „Інститут монокристалів” НАН України, м. Харків) – вирощування монокристалів. Результати досліджень, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі.

**Апробація роботи.** Результати роботи були представлені на 20 вітчизняних та міжнародних конференціях: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE) (Lviv, 2012, 2014); VII<sup>th</sup>, VIII<sup>th</sup>, IX<sup>th</sup> Scientific International conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Kiev, 2013 and 2017, Toulouse, 2015); Конференції стран СНГ по росту кристаллов РК СНГ-2012 (г. Харків, 2012 г.); XIV, XV Наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013, 2015 р.); VI, VII Всеукраїнських наукових конференцій студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (м. Харків, 2014, 2015 р.); XIII Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2012 р.); XIV, XV, XVI, XVII, XVIII Міжнародних конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017р.); Міжнародній науково-практичній конференції присвяченій Всесвітньому дню здоров'я (м. Київ, 2014, 2015 р.); The XX<sup>th</sup> International seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015); XVIII науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (м. Одеса, 2016 р.).

**Публікації.** Основні результати роботи опубліковано у 31 статті та 40 тезах доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, опису методик проведення експериментів та методів досліджень (розділи 1 та 2), 6 розділів власних досліджень, аналізу та узагальнення результатів, висновків, списку цитованої літератури (433 найменувань) та додатків. Робота викладена на 424 сторінках друкованого тексту і містить 160 рисунків і 103 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну та окреслено практичне значення результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

У **першому розділі** подано аналіз літературних даних щодо досягнень по синтезу та дослідженню складних фосфатів на основі лужних та полівалентних металів. Розглянуто ряд найбільш перспективних для практичного використання фосфатів різних структурних типів та основні області їх застосування. Детально проаналізовано типи ізо- та гетеровалентних заміщень в матрицях типу NASICON (Na Super Ionic Conductor – натрієвий суперіонний провідник), лангбейнітового, олівінового та цеолітового типів, а також сполук, які містять два різних аніони – орто- та дифосфатні групи. Показано, що питання можливості впливу на принцип формування складних фосфатів різних структурних типів на основі пар металів  $M^{II}-M^{III}$ ,  $Ti-M^{III}$ ,  $Ti-M^{II}$  шляхом варіювання природи лужного металу залишаються епізодично вивченими, а дослідження змішаних лужнофосфатних систем взагалі не проводилися. Розуміння можливостей впливу на процес формування каркасу є ключовим при одержанні нових сполук або модифікування відомих. Також розглянуто основні способи заміщення в аніонній та катіонній підґратках кальцій фосфату апатитового та вітлокітового типу – перспективних матеріалів для медичного застосування, оптики та створення люмінофорів. Важливими характеристиками таких матеріалів є морфологія, хімічний та гранулометричний склад частинок, а також наявність допантів. Підкреслено, що актуальним залишається оптимізація умов і розробка нових підходів до синтезу складнозаміщених кальцій фосфатів контрольованого хімічного складу та характеристиками частинок.

У **другому розділі** наведено перелік використаних у роботі реактивів та матеріалів, описано синтез вихідних речовин. Детально розглянуто застосовані підходи щодо одержання складних фосфатів: розчин-розплавна кристалізація, розплавний та твердофазний методи, взаємодія в середовищі сольових розплавів (нітратів чи хлоридів лужних металів), а також співосадження з водних розчинів. Наведено використані фізико-хімічні та аналітичні методи дослідження синтезованих сполук. Перераховано використане обладнання та описано суть ряду застосованих підходів щодо обробки експериментальних результатів.

У **третьому розділі** розглянуто результати дослідження закономірностей формування складних фосфатів на основі пари  $M^{II} - M^{III}$  у фосфатних розчин-розплавах, що містили лужні метали різних розмірів та координаційної ємності (від натрію до рубідію) або їх комбінації, в широкому діапазоні мольних співвідношень  $M^{I}/P = 0,6-1,4$ ,  $M^{III}/P = 0,15-0,3$  при фіксованому значенні  $M^{III}/M^{II} = 1,0$  у температурному інтервалі 1000–600 °С. Встановлено вплив умов синтезу, у тому числі і співвідношень компонентів у розчин-розплаві та природи лужного і полівалентних металів на фазоформування.

Загальною закономірністю для розчин-розплавів систем  $Na_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  ( $M^{III}$  – Al, Fe, Ga;  $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) є вплив вихідного співвідношення Na/P в розплаві на склад утворених кристалічних фаз. У Fe-вмісних системах у області  $Na/P < 1,0$  формуються дифосфати  $NaFeP_2O_7$  та  $Na_2M^{II}P_2O_7$  ( $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn), а при

зростанні значення  $\text{Na/P} > 1,0$  – ортофосфати NASICON-ового структурного типу  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  і  $\text{Na}_{3+x}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu). Особливістю даних систем є збільшення кількості натрію у складі кристалічних фаз по мірі зростання його вмісту у вихідному розплаві, що також сприяє залученню в процес каркасоформування в однаковій мірі обох полівалентних металів. Так, за значень  $\text{Na/P} = 1,4$  у розплаві, одержано фази з максимальним вмістом катіонів натрію та однаковим співвідношенням  $M^{\text{III}}/M^{\text{II}} = 1,0$  –  $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni). Ці результати свідчать, що зростання лужності у системі призводить до формування складних фосфатів з більшим вмістом катіонів натрію.

У розчин-розплавах систем  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-}M^{\text{III}}_2\text{O}_3\text{-}M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga) встановлено відмінний характер взаємодії: кристалізація  $\text{NaAlP}_2\text{O}_7$  і склування Ga-місних розплавів (при  $\text{Na/P} = 0,7$ ) та формування нових змішаноаніонних фосфатів  $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga) (в широкій області значень  $\text{Na/P}$  від 1,0 до 1,3). Для решти досліджених двовалентних металів відбувалося склування (при  $\text{Na/P} = 1,0$ ) чи формування сумішей:  $M^{\text{III}}\text{PO}_4$  та  $\text{Na}M^{\text{II}}\text{PO}_4$  (при  $\text{Na/P} = 1,3$ ). Подібний характер взаємодії для Fe- та Al-вмісних систем мав місце лише у випадку формування фосфатів  $\text{Na}_4\text{Mn}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  (структурний тип NASICON). Слід відмітити, що фосфат  $\text{Na}_4\text{MnFe}(\text{PO}_4)_3$  належить до пр. гр.  $R\bar{3}c$ , а  $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$  – до пр. гр.  $R3_2$ , остання досить рідко спостерігається для сполук даного класу, зокрема відомих  $\text{Na}_5M^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{IV}}$  – Ti, Zr, Hf).

У системах  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3(\text{YF}_3)\text{-}M^{\text{II}}\text{O}$  встановлено суттєвий вплив тривалентного металу на взаємодію з формуванням  $M^{\text{III}}\text{PO}_4$ . У випадку ітрію це зумовлено високою температурою плавлення і низькою розчинністю монацитової модифікації  $\text{YPO}_4$  у фосфатних розплавах. Формування останнього вже при температурі 890 °C суттєво зміщує співвідношення компонентів у розплаві і не сприяє утворенню фаз за участю обох різновалентних металів. Для бісмуту одержано моноклинну (при охолодженні розплавів з  $\text{Na/P} \leq 1,0$  нижче 750°C) та гексагональну (за значень  $\text{Na/P} = 1,3$ , нижче 650 °C) модифікації  $\text{BiPO}_4$ , а також зафіксовано співкристалізацію  $\text{BiPO}_4$  з  $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$  при зростанні лужності розплаву – співвідношення  $\text{Na/P}$  до 1,3.

При застосуванні розплавного методу синтезу були одержані фосфати  $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni) та  $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn), а для решти двовалентних металів формувалися суміші подвійних фосфатів лужних та дво- чи тривалентних металів. Встановлено, що, як і у випадку фаз синтезованих розчин-розплавною кристалізацією, Fe-вмісні фосфати належать до пр.гр.  $R\bar{3}c$ , а Al-вмісні – до пр. гр.  $R3_2$ .

Для синтезу фосфатів складу  $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn,  $M^{\text{III}}$  – Y, Bi) застосовано метод твердофазної взаємодії. Формування монофазних продуктів встановлено лише для пар  $M^{\text{II}}+Y$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Co, Cu), а для решти  $M^{\text{II}}$  типовим було утворення сумішей: твердих розчинів  $\text{Na}_{3+x}M^{\text{II}}\text{Y}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mn, Ni, Zn),  $\text{Na}_3Y(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Na}M^{\text{II}}\text{PO}_4$ . У випадку бісмуту одержано суміші  $\text{Na}M^{\text{II}}\text{PO}_4$  та  $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$  для усіх досліджених двовалентних металів. Одержані результати вказують, що можливості формування фосфатів  $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  визначаються розмірами  $M^{\text{III}}$  та способом їх одержання.

Аналіз результатів дослідження провідних властивостей ряду нових ортофосфатів  $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{III}}$  – Fe, Al;  $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu) методом імпедансної спектроскопії вказує на їх приналежність до суперіонних провідників (рис. 1). Найвище значення питомої провідності спостерігається для  $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , при  $350^\circ\text{C}$ ), що на чотири порядки перевищує відповідні характеристики для відомого аналогу  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Встановлено, що значення енергії активації провідності для сполук ряду  $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mn, Co, Ni) адитивно зменшується зі збільшенням об'єму елементарної комірки.

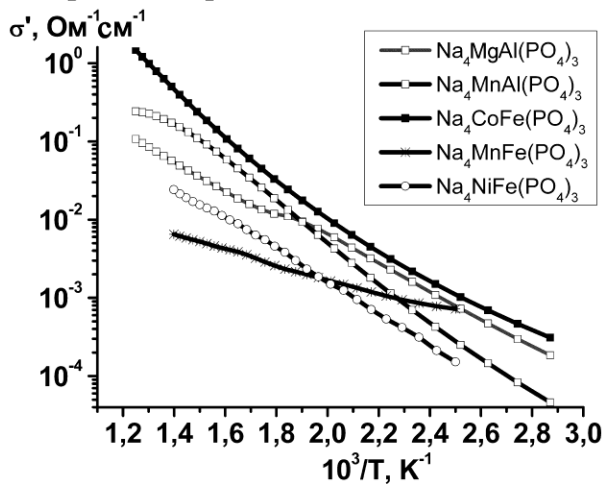


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності (постійний струм) від зворотної температури для нових синтезованих сполук складу  $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ .

Дослідження закономірностей формування кристалічних фаз у системах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3(\text{YF}_3)-M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M^{\text{III}}$  – Fe, Al, Ga, Bi;  $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) (мольні співвідношення  $\text{K/P} = 0,75; 1,0$  і  $1,3$  та  $M^{\text{III}}/\text{P} = 0,3; M^{\text{III}}/M^{\text{II}} = 1,0$ ) виявило області утворення лише подвійних та простих фосфатів. У Fe-, Al-, Ga-вмісних системах одержано ортофосфати  $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  (в межах значень  $\text{K/P} = 1,0-1,3$ ) та зафіксовано склування (при  $\text{K/P} = 0,75$ ). Для ітрію та бісмуту одержано ортофосфати тривалентних металів. Однак, при додаванні до таких розплавів незначної кількості димолібдату калію ( $\text{Mo/P} = 0,2$ ) для підвищення їх розчинної здатності відмічено не лише прискорення процесу розчинення сумішей оксидів, але і пониження температури застигання розплавів на  $200^\circ\text{C}$ . Це дозволило встановити умови формування різнометалічних фосфатів. Для розчин-розплавів  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$  у розрізі  $\text{K/P} = 0,75$  встановлено формування фосфатів  $\text{KM}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Ni, Cu), а зростання кількості катіонів калію ( $\text{K/P} = 1,0$ ) призводить до формування ізоструктурних кристалічних фаз  $\text{K}_4M^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$  для магнію і нікелю (тетрагональна сингонія, пр. гр.  $P \bar{4}_21c$ ). У розрізі  $\text{K/P} = 1,3$  одержано ортофосфати  $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .

Загальною закономірністю для систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga, Bi, Y;  $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) є формування простих або подвійних фосфатів:  $M^{\text{III}}\text{PO}_4$  (у розрізі  $\text{K/P} = 0,75$ ), а підвищення кількості катіонів калію у розплавах сприяє формуванню  $\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{K/P} = 1,0$ ) чи суміші  $\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  і  $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn, Cu) при мольному

Для фосфату  $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  досліджено властивості для різних форм (кераміки, склокераміки та скла) та показано, що найвищі значення питомої провідності спостерігається у випадку склоподібного стану, що зумовлено більшою рухливістю йонів.

Таким чином, дослідження властивостей фосфатів  $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  виявило можливості впливу на йонну провідність фаз типу NASICON шляхом варіювання природи каркасоформуючих металів  $M^{\text{II}} + M^{\text{III}}$ , а також при застосуванні розплавного методу для їх синтезу.

співвідношенні  $K/P = 1,3$ . Для Ga, Bi, Y-вмісних розплавів у цьому ж розрізі  $K/P$  характерним є формування монофазних  $KM^{II}PO_4$  ( $M^{II} - Mn, Co, Ni, Zn$ ).

При дослідженні кристалізації багатокомпонентних рубідійвмісних систем  $Rb_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  ( $M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M^{III} - Fe, Al, Ga$ ) (за значень мольних співвідношень:  $Rb/P = 0,75$ ; 1,0 та 1,2,  $M^{III}/P = 0,3$  і  $M^{III}/M^{II} = 1,0$  у діапазоні температур 1000-750°C) встановлено формування нових різнометалічних фосфатів загального складу  $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$  ( $M^{II} - Mg, Co, Ni, Zn$ ;  $M^{III} - Al, Ga$ ) (у розплавах з  $Rb/P = 1,0$ ), що формуються у вигляді шестигранних призм (рис. 2). За даними порошкової рентгенографії синтезовані сполуки є ізоструктурними та належать до кубічної сингонії, пр. гр.  $Ia\bar{3}d$  (цеолітове сімейство сполук). Особливостями будови фосфатів  $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$  є тетраедричне оксигенове оточення каркасоформуючих дво- та тривалентних металів. Дані термічного аналізу свідчать про стійкість цих сполук при нагріванні до 1100 °C.

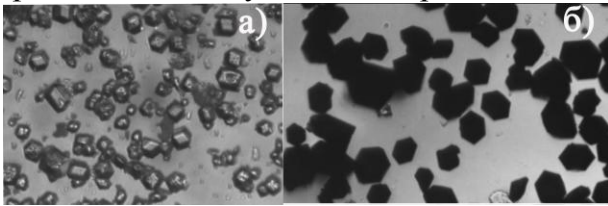


Рис. 2. Фотографії монокристалів фосфатів:  $Rb_2Mg_2Ga(PO_4)_3$  – (а),  $Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3$  – (б) (збільшення в 10 разів).

Дещо відмінними виявились розчин-розплави системи  $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-Fe_2O_3$  ( $M^{II} - Co, Ni, Cu, Zn$ ), для яких в розрізі  $Rb/P = 0,75$  характерним є утворення  $RbFeP_2O_7$  (у випадку Co чи Ni-вмісних систем) та склування (для систем, що містили Cu та Zn). При збільшенні значення  $Rb/P$  до 1,0 та 1,2 зафіксовано формування лише подвійних фосфатів  $RbM^{II}PO_4$ .

Суттєво відмінні результати одержано в системах, що містили лужноземельні метали  $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  ( $M^{II} - Ca, Sr$ ;  $M^{III} - Fe, Al, Y, Bi$ ) для яких формування складних фосфатів за участю обох різновалентних металів виявлено лише для Fe. У натрійвмісній системі одержано фосфат  $Na_{2,5}CaFe_{1,5}(PO_4)_3$  (моноклинна сингонія, пр. гр.  $C2/c$ ), а в калійвмісній – ряд нових фосфатів  $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$  ( $x = 0,75; 1,0; 1,25$ ) (кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$ , лангбейнітовий тип). Результати термічного аналізу для синтезованих фосфатів виявили підвищення температури їх плавлення (від 800 до 1100 °C) зі збільшенням вмісту стронцію. Для систем  $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  ( $M^{II} - Ca, Sr$ ;  $M^{III} - Al, Y, Bi$ ) встановлено формування  $M^I_2M^{II}P_2O_7$ , що вказує на схильність Ca та Sr до стабілізації конденсованих фосфатних аніонів, що особливо прослідковується у присутності катіонів рубідію.

Таким чином, дослідження закономірностей формування складних фосфатів на основі  $M^I-M^{II}-M^{III}$  виявило вплив природи лужного металу на формування різнометалічних фосфатів з різними типами каркасів:  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$  (NASICON),  $[Na_{0,5}CaFe_{1,5}(PO_4)_3]$  і  $[(M^{II}/M^{III})_3(P_2O_7)(PO_4)_2]$  (для катіонів натрію),  $[M^{II}Fe^{III}(PO_4)_2]$  і  $[M^{II}Fe_3(PO_4)_5]$  (для катіонів калію) та  $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$  (для катіонів рубідію). Важливим було з'ясувати взаємний вплив пар катіонів лужних металів при утворенні складних фосфатів у змішаних лужнофосфатних розплавах.

Для систем  $Na_2O-M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  ( $M^I - K, Rb$ ;  $M^{II} - Mg, Co, Ni$ ,  $M^{III} - Fe, Al$ ) за значень  $(Na+M^I)/P=1,0$  та  $Na/M^I=1,0$  зафіксовано склування, що, може бути спричинено значним взаємовпливом пар катіонів лужних металів у структуроформуванні і відсутністю

переваги одного з них. При дослідженні взаємодії суміші  $M^{III}_2O_3$ - $M^{II}O$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni,  $M^{III}$  – Fe, Al) з розплавами  $M^I_2O$ - $P_2O_5$  ( $M^I$  – K/Rb, Rb/Cs) встановлено кристалізацію фаз з кристалічною ґраткою  $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$  за участю обох катіонів лужних металів. Враховуючи, що утворення цеолітових фаз є характерним лише у присутності катіонів лужних металів значних розмірів, слід відмітити, що ключову роль у формуванні таких фосфатів у K/Rb-вмісній системі відіграють катіони рубідію (зв'язування  $MO_4$ -тетраєдрів в каркас цеолітового типу), а у Rb/Cs-вмісних розплавах, в більшій мірі катіони цезію, що сприяють зміні оксигенового оточення феруму ( $FeO_6 \rightarrow FeO_4$ ) та формування каркасу.

Таким чином, одержані результати свідчать, що формування цеолітових фаз визначається можливістю катіонів лужного металу впливати на координаційне оксигенове оточення  $M^{III}$  та  $M^{II}$ , що безпосередньо пов'язано з його координаційною ємністю. Застосування в даному випадку змішаних лужнофосфатних систем в присутності катіонів цезію дозволяють одержати нові фосфати для більш широкого ряду  $M^{III}$ .

Складні фосфати структурного типу NASICON, що містили пари катіонів лужних металів  $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$ ,  $M^I$  – Li, K ( $x = 0; 0,2; \text{та } 1,0$ ) вдалося одержати розплавним методом. В результаті дослідження їх іонпровідних властивостей встановлено підвищення питомої провідності при частковому заміщенні катіонів натрію катіонами літію (табл. 1). Разом з тим запропонована методика розплавного синтезу дозволяє суттєво скоротити процес одержання матеріалу.

Таблиця 1.

Значення питомої провідності для фосфатів  $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$  при 200 °С

Фосфат	$\sigma'$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Фосфат	$\sigma'$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
$Na_4CoFe(PO_4)_3$	$1,8 \cdot 10^{-3}$		
$Na_{3,8}Li_{0,2}CoFe(PO_4)_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$Na_{3,8}K_{0,2}CoFe(PO_4)_3$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
$Na_3LiCoFe(PO_4)_3$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$Na_3KCoFe(PO_4)_3$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

**Четвертий розділ** присвячено результатам дослідження особливостей будови синтезованих сполук та аналізу впливу природи лужного та полівалентних металів на особливості каркасоформування складних фосфатів на основі пари  $M^{II}$ - $M^{III}$  (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри кристалічних ґраток для синтезованих фосфатів на основі  $M^I$ - $M^{II}$ - $M^{III}$ 

Фосфат	Сингонія (пр.гр.)	Параметри комірки			
		$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °
$Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO_4)_3$	Гексагональна ( $R\bar{3}c$ )	8,8694(2)	8,8694(2)	21,6074(7)	-
$Na_4MnAl(PO_4)_3$	Гексагональна ( $R3_2$ )	8,8570(4)	8,8570(4)	21,2865(1)	-
$Na_4MgAl(PO_4)_3$		8,7463(1)	8,7463(1)	21,1534(3)	-
$Na_{3,35}Ni_{2,35}Al_{0,65}(P_2O_7)(PO_4)_2$	Орторомбічна ( $Pnab$ )	17,4455(7)	10,6066(4)	6,4854(2)	-
$Na_{3,35}Ni_{2,35}Ga_{0,65}(P_2O_7)(PO_4)_2$		17,4821(5)	10,6383(3)	6,5020(2)	-
$Na_{2,5}CaFe_{1,5}(PO_4)_3$	Моноклинна ( $C2/c$ )	12,4263(1)	12,7567(9)	6,4930(7)	114,81(13)
$KNi_{0,93}Fe^{II}_{0,07}Fe^{III}(PO_4)_2$	Моноклинна ( $P2_1/n$ )	5,1020(1)	14,464(3)	9,2260(1)	104,74(3)
$K_{3,8}Ni_{0,8}Fe_{3,2}(PO_4)_5$	Тетрагональна ( $P\bar{4}2_1c$ )	9,6622(6)	9,6622(6)	9,3800(1)	-

За даними РСА синтезовані фосфати  $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$  (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ) та  $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Mn) (пр. гр.  $R3_2$ ) належать до структурного типу NASICON. В основі кристалічного каркасу  $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$  знаходиться будівельний блок  $\{(\text{Mn}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3\}$ , побудований з двох змішаних  $(\text{Mn}/\text{Fe})\text{O}_6$ -октаедрів та трьох  $\text{PO}_4$ -тетраедрів (рис. 3а). У структурах  $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  формуються два типи блоків  $\{M^{II}_2(\text{PO}_4)_3\}$  і  $\{\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\}$ , які чергуючись з  $\text{NaO}_6$ -поліедрми утворюють ряди вздовж осі  $c$ , що об'єднано у тривимірний каркас (рис. 3б). Аналіз особливостей будови  $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  виявив суттєву різницю в довжинах зв'язків  $M\text{-O}$  в  $\text{MO}_6$ -октаедрах, які є основою блоків  $\{M^{II}_2(\text{PO}_4)_3\}$  і  $\{\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\}$ , що зумовлено значною різницею йонних радіусів  $M^{II}$  та Al.

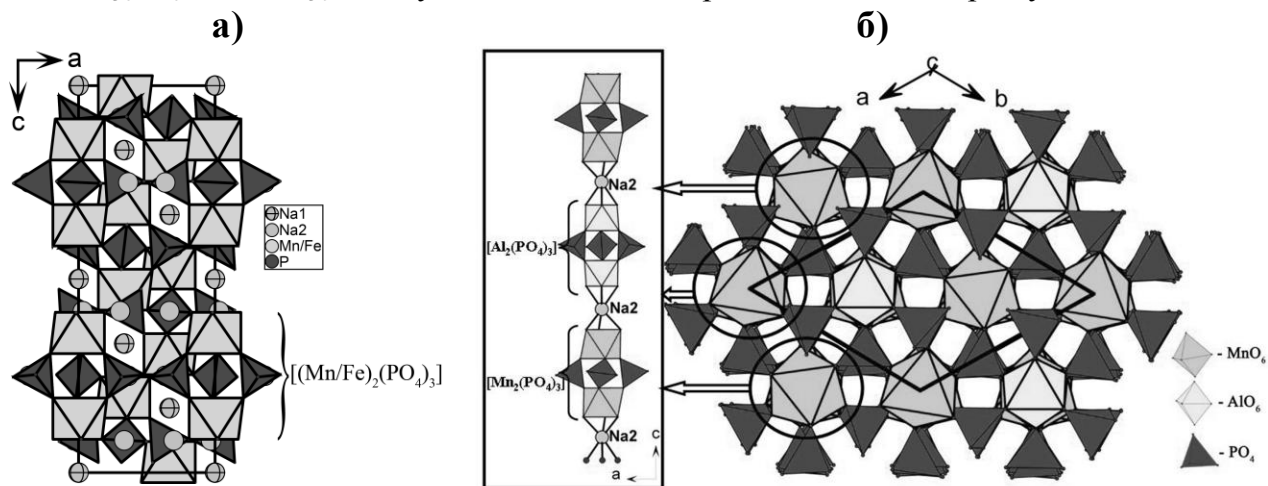


Рис. 3. Принципи формування тривимірних каркасів складних фосфатів:  $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) – (а) та  $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R3_2$ ) – (б).

На сьогодні серед сполук типу NASICON відомо лише декілька прикладів фосфатів, що належать до пр. гр.  $R3_2$ , зокрема  $\text{Na}_5M^{IV}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{IV}$  – Ti, Zr, Hf). При детальному аналізі будови синтезованих  $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$  і  $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$  та відомого  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  встановлено, що відстані між атомами, які розміщені вздовж осі  $c$  змінюється несуттєво (рис. 4). Також відмічено, що геометричні параметри блоку  $\{\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\}$  є близькими до відповідних для  $\{\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\}$ , а параметри  $\{M^{II}_2(\text{PO}_4)_3\}$  – до  $\{\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3\}$ , а йонні радіуси титану та натрію суттєво відрізняються (рис. 4). Базуючись на цьому можна зробити висновок, що формування складних фосфатів з каркасом типу NASICON (пр. гр.  $R3_2$ ) на основі пар різновалентних металів, може реалізуватися лише у випадку значної різниці йонних радіусів цих металів. У випадку комбінації пари  $M^{II}\text{-}M^{III}$  розміри яких незначно відрізняються, реалізується статистичне заселення атомами різновалентних металів кристалографічних позицій у блоці  $\{M_2(\text{PO}_4)_3\}$  з утворенням сполук, що належать до просторової групи  $R\bar{3}c$  (наприклад, для  $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$  та ряду  $\text{Na}_4M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni,  $M^{III}$  – Fe, Y).

За даними порошкової рентгенографії для ряду нових синтезованих фосфатів  $\text{Na}_4M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Cu, Ni, Mn,  $M^{III}$  – Fe, Y) розраховано параметри елементарних комірок (гексагональна сингонія, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) (табл. 3) та встановлено зростання об'єму елементарної комірки при збільшенні значення ефективного йонного

радіусу  $R_{\text{eff}}$  (враховує йонні радіуси полівалентних металів і ступені заселення ними кристалографічних позицій). Встановлені кореляції між природою пари  $M^{\text{II}}-M^{\text{III}}$  та симетрією комірки свідчать про можливість впливу на властивості складних фосфатів, у тому числі шляхом створення дискретних магнітних та люмінесцентних центрів в матриці направленим підбором певних комбінацій каркасоформуючих різновалентних металів.

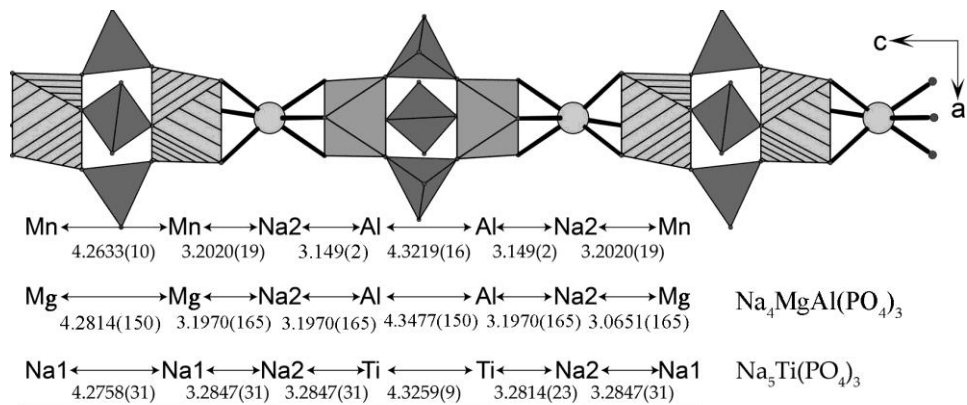


Рис. 4. Формування будівельних блоків  $\{\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3\}$  і  $\{\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\}$  та відстані між атомами вздовж осі  $c$  для досліджених фосфатів  $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Mn) і відомого  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ .

Таблиця 3

Параметри кристалічних ґраток синтезованих фосфатів  
 $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Co, Cu,  $M^{\text{III}}$  – Y, Fe) (пр. гр.  $R\bar{3}c$ )

Фосфат	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R_{\text{eff}}$	Фосфат	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R_{\text{eff}}$
$\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$	8,867(2)	21,403(8)	1457,5(9)	0,34	$\text{Na}_4\text{MgY}(\text{PO}_4)_3$	9,064(4)	21,470(5)	1527,61(7)	0,415
$\text{Na}_4\text{MnFe}(\text{PO}_4)_3$	8,974(3)	21,449(7)	1496,1(8)	0,37	$\text{Na}_4\text{CoY}(\text{PO}_4)_3$	9,141(5)	21,084(3)	1525,60(5)	0,411
$\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,859(2)	21,493(8)	1461,1(9)	0,35	$\text{Na}_4\text{CuY}(\text{PO}_4)_3$	9,144(6)	22,168(5)	1605,17(7)	0,408
$\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$	8,771(2)	21,729(9)	1447,8(9)	0,32					

Принципи побудови кристалічних каркасів синтезованих фосфатів  $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga) та відомого фосфату  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  є подібними: формуються двовимірні сітки  $\{\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{PO}_4)_2\}_\infty$  та  $\{\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2\}_\infty$  паралельно площині  $bc$ , що поєднані між собою  $\text{P}_2\text{O}_7$ -групами вздовж напрямку  $a$  у тривимірні каркаси. Катіони натрію займають позиції у великих тунелях аніонних підґраток вздовж кристалографічних напрямків:  $[100]$ ,  $[010]$  і  $[001]$  (рис. 5). Однак, відмічено відмінність у координаційному оточенні нікелю зумовлену його частковим гетеровалентним заміщенням йонами алюмінію чи галію. В досліджених структурах  $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  є дві змішані позиції ( $\text{Ni}/M^{\text{III}}$ ), координаційне оточення для яких формують шість атомів оксигену. У структурі відомого  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  нікель займає три типи кристалографічних позицій: Ni3 (к.ч. 5) (для досліджених фосфатів еквівалентною їй є позиція  $(\text{Ni}/M^{\text{III}})_2$ , де ступінь заміщення нікелю тривалентним металом є максимальним та становить 0,52); Ni1 і Ni2 (к.ч. 6) (для досліджених фосфатів відповідна позиція лише одна –  $(\text{Ni}/M^{\text{III}})_1$ , зі ступенем заселення  $M^{\text{III}}$  – 0,06). Встановлено, що

незначне заміщення атомів нікелю алюмінієм чи галієм в позиції  $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1$  призводить до розщеплення найближчих позиції атомів оксигену. Встановлено також формування підпозицій для місткових атомів оксигену в  $\text{P}_2\text{O}_7$ -групі та катіонів Na розташованих у каналах каркасу. Остання особливість передбачає наявність у нових синтезованих фосфатів йонної провідності.

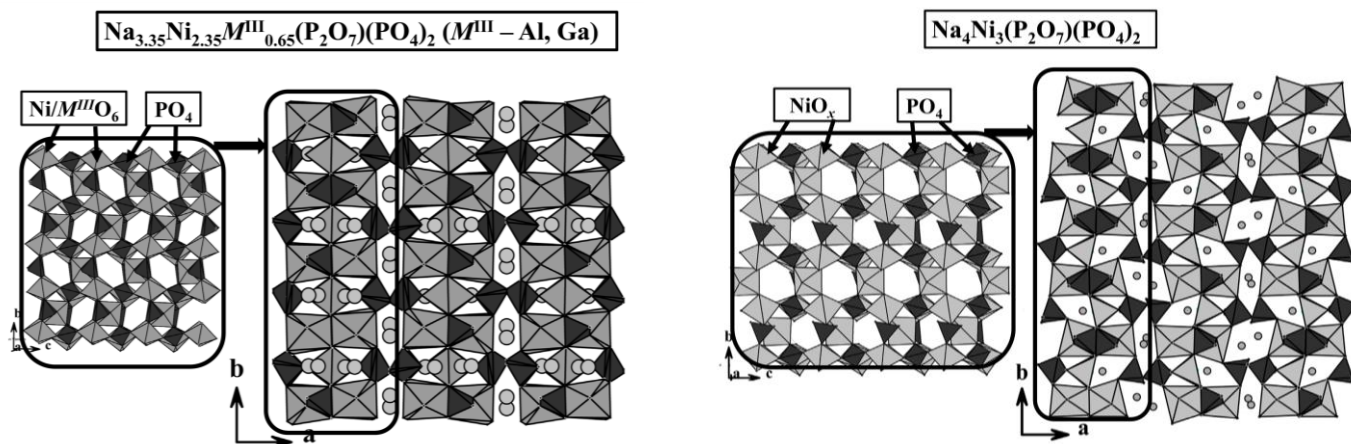


Рис. 5. Формування сіток  $\{\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{PO}_4)_2\}$  і  $\{\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\}$  паралельних площині  $bc$  та їх зв'язування в 3D-каркаси для нових  $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$ ) та відомого  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  (Na позначено сірими кружечками).

Найпростішими структурними одиницями каркасу фосфату  $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (алуодитовий тип) є поліедри  $(\text{Na1}/\text{Ca1})\text{O}_6$  і  $(\text{Fe1}/\text{Ca2})\text{O}_6$  (рис. 6а). Попарне зв'язування двох  $(\text{Fe1}/\text{Ca2})\text{O}_6$ -поліедрів через спільне ребро призводить до формування димерів  $(\text{Fe1}/\text{Ca2})_2\text{O}_{10}$ , які, чергуючись, поєднуються  $(\text{Na1}/\text{Ca1})\text{O}_6$ -поліедрами у ланцюги, об'єднані  $\text{PO}_4$ -тетраедрами у двовимірні сітки (рис. 6а). Додаткове зв'язування сіток вільними вершинами  $\text{PO}_4$ -тетраедрів призводить до формування тривимірного каркасу пронизаного каналами гексагонального перерізу, в яких розміщені катіони натрію (рис. 6б).

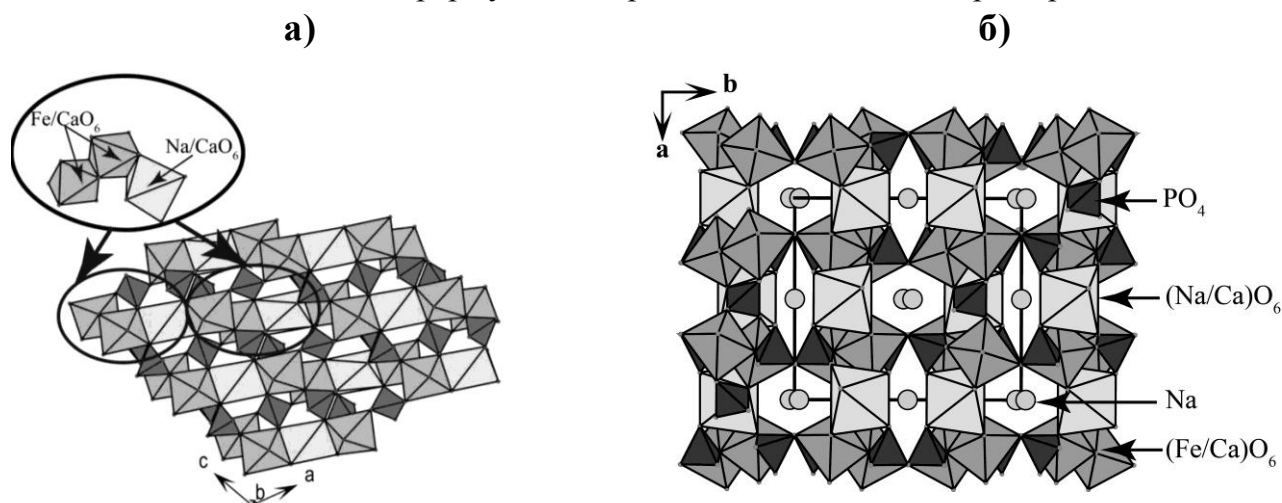


Рис. 6. Поєднання  $(\text{Fe1}/\text{Ca2})_2\text{O}_{10}$ -димерів з  $(\text{Na}/\text{Ca})\text{O}_6$ -поліедрами у ланцюги і у двовимірну сітку – (а) та проекція структури  $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  на площину  $ab$  (б).

Особливістю будови фосфату  $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  є формування змішаних  $((\text{Na}/\text{Ca})1)\text{O}_6$ -октаедрів, що розширяє уявлення про способи гетеровалентного заміщення в матрицях алуодитового типу.

Кристалічний каркас фосфату  $\text{KNi}_{0,93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$  побудований з  $[(\text{Ni}/\text{Fe})1\text{O}_6]$  і  $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$  поліедрів, поєднаних між собою двома типами  $\text{PO}_4$ -тетраедрів (рис. 7а). Атоми нікелю в позиції  $(\text{Ni}/\text{Fe})1$  частково заміщені атомами феруму (зі ступенем заселеності ферумом 0,07) і мають значно деформоване октаедричне оточення, а  $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ -поліедри мають практично правильну тригонально-біпірамідальну геометрію.  $[(\text{Ni}/\text{Fe})1\text{O}_6]$ -поліедри формують зигзагоподібні ланцюги вздовж напрямку  $a$ , а  $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ -поліедри, чергуючись, пов'язані по різні боки таких ланцюгів (рис. 7а). Ланцюги об'єднані між собою в тривимірний каркас загального складу  $[\text{Ni}_{0,93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$ , в каналах якого розміщені катіони калію в двох підпозиціях (К1А і К1В) (рис. 7б). Встановлені особливості будови дослідженого фосфату свідчать про вплив катіонів калію на локальне оточення різновалентних металів з утворенням  $\text{FeO}_5$ -поліедрів.

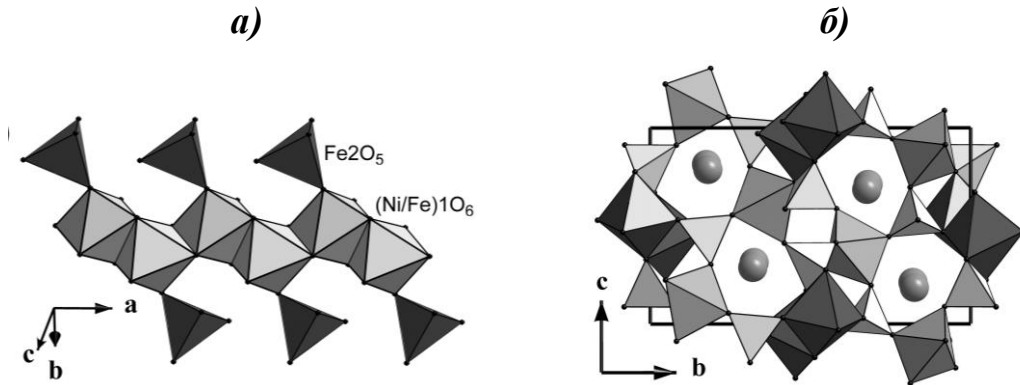


Рис. 7. Принцип зв'язування  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  та  $(\text{Ni}/\text{Fe})1\text{O}_6$ -поліедрів в ланцюги – (а) та проекція структури на площину  $bc$  – (б) для фосфату  $\text{KNi}_{0,93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$  (калій показано, як сірі кулі).

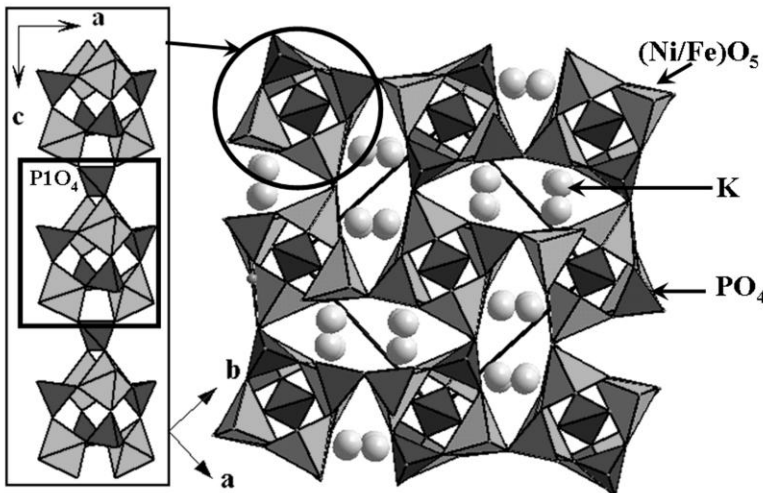


Рис. 8. Елементарний блок, ланцюги і тривимірний каркас для фосфату  $\text{K}_{3,8}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5$ .

Кристалічний каркас  $\text{K}_{3,8}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5$  побудований виключно з  $(\text{Ni}/\text{Fe})\text{O}_5$ -поліедрів та  $\text{PO}_4$ -тетраедрів. Чотири  $(\text{Ni}/\text{Fe})\text{O}_5$ -тригональні біпіраміди та чотири  $\text{P}_2\text{O}_4$ -тетраедри формують будівельні блоки, поєднані між собою через вершини  $\text{P}_1\text{O}_4$ -тетраедрів в ланцюги вздовж осі  $c$  (рис. 8). Ланцюги об'єднано  $\text{P}_2\text{O}_4$ -тетраедрами в аніонну підгратку  $[\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5]^{3,8-}$ , заряд якої нейтралізують катіони калію. Останні частково заселяють дві підпозиції в гексагональних каналах каркасу, відстань між якими ( $d(\text{K1A}-\text{K1B})$ ) становить  $0.31 \text{ \AA}$  (рис. 8).

Слід відмітити, що ступінь заселення позиції K1B (0,2) корелює зі збільшенням вмісту феруму у каркасі  $[\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5]$  у порівнянні з каркасом  $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5]$  від 3 до 3,2. Це свідчить, що саме збільшення кількості Fe у каркасі  $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5]$  призводить до формування еквівалентної кількості вакансій в позиції катіонів калію та до розщеплення цієї позиції.

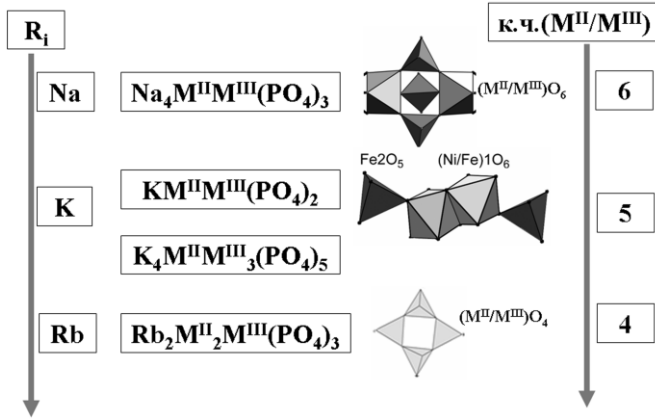


Рис. 9. Вплив зміни йонного радіусу лужного металу на координаційне оксигенове оточення  $M^{\text{II}}+M^{\text{III}}$  для синтезованих складних фосфатів.

Таким чином, детальний аналіз будови синтезованих фосфатів: натрійвмісних  $(\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3, \text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3, \text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$  ( $M^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Mn}$   $M^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Ga}$ ),  $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ , калійвмісних  $(\text{K}_{3,8}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5$  та  $\text{KNi}_{0,93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ), а також електронних спектрів для  $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ , що є представником серії нових ізоструктурних фосфатів  $\text{Rb}_2M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}; M^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Ga}$ ) показав, що зростання йонного радіусу лужного металу в ряду від Na до K та Rb спричиняє пониження координаційних чисел атомів каркасоформуєчих дво- та тривалентних металів від 6 (у випадку катіонів натрію) до 5 (для катіонів калію) та 4 (для катіонів рубідію), що сприяє формуванню сполук відмінної будови, а, відповідно, і різними властивостями (рис. 9). Отже, одержані результати свідчать, що суттєвий взаємовплив природи пар  $M^{\text{II}} + M^{\text{III}}$  визначає можливість утворення різнометалічних фосфатів, типи кристалічних ґраток для яких залежать від природи  $M^{\text{I}}$ .

У п'ятому розділі аналізуються результати дослідження особливостей кристалізації складних фосфатів у системах  $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}(M^{\text{III}}_2\text{O}_3)$  ( $M^{\text{I}} - \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Na/K}, \text{Na/Rb}, \text{K/Rb}, \text{Rb/Cs}; M^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}; M^{\text{III}} - \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Bi}$ ).

Закономірності фазоутворення у натрійфосфатних розчинах-розплавах, що містили комбінації  $\text{Ti}^{\text{IV}} + M^{\text{II}}$  ( $M^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) досліджували, змінюючи мольні співвідношення  $\text{Na/P} = 0,80-1,3$ ;  $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0-5,0$ ;  $\text{Ti/P} = 0,10-0,30$  у діапазоні температур  $1000-780^\circ\text{C}$ . Встановлено, що зростання мольного співвідношення Na/P до 1,0 та вище сприяє підвищенню розчинної здатності розплавів щодо суміші оксидів та одержанню монофазних фосфатів. Знайдено оптимальні умови для вирощування монокристалів  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x < 0,1$ ) – мольні співвідношення  $\text{Na/P} = 1,2$ ,  $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$  та  $\text{Ti/P} = 0,15$ . Зазначені фосфати формуються у вигляді кристалів світло-коричневого кольору (для Co), світло-зелених (для Ni) і безбарвних (для Mg та Zn) та належать до гексагональної сингонії (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). З'ясовано, що збільшення кількості  $M^{\text{II}}$  у вихідному розплаві не сприяє підвищенню ступеня заміщення  $\text{Ti} \rightarrow M^{\text{II}}$ , а лише призводить до забруднення фосфатів аморфною компонентою. Це свідчить, що метод розчин-розплавної кристалізації може бути використаний для синтезу фаз типу NASICON з незначним ступенем заміщення  $\text{Ti} \rightarrow M^{\text{II}}$ .

Дослідження систем, що містили Ca чи Sr проведено за мольних співвідношень:  $\text{Na/P} = 0,9-1,3$ ;  $M^{II}/\text{Ti} = 1,0$ ;  $\text{Ti/P} = 0,15$  і температур  $1000-740^\circ\text{C}$  та встановлено дещо відмінний характер взаємодії з формуванням фосфатів  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{II}_x(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) з домішкою вихідного  $\text{TiO}_2$  (при  $\text{Na/P} = 0,9$ ) чи нерозчинного у воді фосфатного скла (у розрізі  $\text{Na/P}=1,0$ ). Підвищення співвідношень  $\text{Na/P}$  до 1,2 та  $\text{Ti/P}$  до 0,20 сприяє утворенню фаз  $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R3_2$ ) та нерозчинного у воді фосфатного скла (кількість якого є суттєво більшою у стронцій-вмісній системі). Отже, підвищення кількості катіонів лужноземельних металів у розплаві сприяє не лише збільшенню їх вмісту в складі кристалічної фази, але й суттєвому зміщенню області утворення фаз типу NASICON, що належать до пр. гр.  $R3_2$  (від  $\text{Na/P} = 1,8$  – умови формування  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  до  $\text{Na/P} = 1,2$ ). Для розрізу зі співвідношенням  $\text{Na/P} = 1,3$  характерне склування, що може бути зумовлене високою розчинною здатністю таких розплавів.

Застосування розплавного методу для синтезу фосфатів  $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) дозволило одержати фосфат  $\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R3_2$ ), а для  $3d$ -металів формуються суміші подвійних фосфатів, що може бути використано для одержання композитних матеріалів з комбінованими властивостями.

Для систем  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{\text{III}}_2\text{O}_3$  ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga, Fe, Bi, Y) ( $\text{Na/P} = 0,5-1,2$  та  $\text{Ti/P} = 0,2$ ;  $\text{Ti}/M^{\text{III}} = 1,0$ ) встановлено, що збільшення  $\text{Na/P}$  у вихідному розплаві сприяє зростанню співвідношення  $M^{\text{III}}/\text{Ti}$  в складі кристалічних фаз. У розплавах з  $\text{Na/P} < 1,0$  одержано суміш  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{TiO}_2$  у кількості  $>10\%$  мас. (при  $\text{Na/P} = 0,5$ ) та  $\sim 5\%$  мас. (при  $\text{Na/P} = 0,9$ ). У розрізі з  $\text{Na/P} = 1,0$  – складні фосфати  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0,5 < x < 0,7$ ) ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga, Fe) чи ортофосфати  $M^{\text{III}}\text{PO}_4$  (для  $M^{\text{III}}$  – Bi, Y). Особливістю даних систем у розрізі з  $\text{Na/P} = 1,2$  є склування.

Таким чином, для досліджених натрійвмісних систем в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів характерним є формування фаз типу NASICON на основі матриці  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , ступінь заміщення  $\text{Ti} \rightarrow M^n$  в якій визначається природою  $M^n$  ( $M^n$  –  $M^{\text{II}}$  та  $M^{\text{III}}$ ). У випадку  $M^{\text{II}}$  гетеровалентне заміщення реалізується за принципом  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow M^{2+} + 2\text{Na}^+$  і передбачає значне збільшення кількості катіонів натрію у складі фосфатів (останнє забезпечується при зростанні співвідношення  $\text{Na/P}$  до 1,2 у вихідному розплаві). Однак, для фаз  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$  у присутності Mg, Co чи Ni підвищення  $x$  обмежується значенням 0,1. У випадку Ca чи Sr формування фосфатів  $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R3_2$ ) насамперед визначається більшою різницею у йонних радіусах титану та лужноземельних металів, що сприяє зміні загального принципу каркасоформування.

Кристалізацію складних фосфатів у системах  $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{\text{II}}\text{O}(M^{\text{III}}_2\text{O}_3)$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr,  $M^{\text{III}}$  – Al, Ga, Fe, Mn, Y) досліджено за значень мольних співвідношень:  $\text{Rb/P} = 0,5-1,3$  та  $\text{Ti/P} = 0,15-0,30$ ;  $\text{Ti}/M^{\text{II}} = 1,0$ . У розчин-розплавах, що містили  $M^{\text{II}}$  у розрізі  $\text{Rb/P} = 1,0$  при  $\text{Ti/P} = 0,15$  одержано нові фосфати:  $\text{Rb}_2M^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Ni), що належать до кубічної сингонії (пр. гр.  $P2_13$  – лангбейнітовий структурний тип) та змішаноаніонний  $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7):M^{\text{II}}$  ( $M^{\text{II}}$  – Cu, Zn). Збільшення загальної кількості полівалентних металів у розплавах ( $\text{Ti/P} = 0,3$  та  $\text{Ti}/M^{\text{II}} = 1,0$ ) спричиняє утворення  $\text{RbTiOPO}_4$  (орторомбічна сингонія) без впливу присутності  $M^{\text{II}}$  на фазоформування. Зростання лужності розплаву до значення  $\text{Rb/P} = 1,2$  призводило до

кристалізації монофазних  $RbM^{II}PO_4$  ( $M^{II}$  – Co, Ni, Zn), особливістю будови яких є формування  $M^{II}O_4$ -тетраєдрів. Це вказує на значний вплив катіонів рубідію на координаційне оточення полівалентних металів, який посилюється при збільшенні вмісту рубідію у розплаві та реалізується лише у випадку  $M^{II}$ . У розплавах, що містили кальцій чи стронцій, зафіксовано формування подвійних дифосфатів  $Rb_2M^{II}P_2O_7$  ( $M^{II}$  – Ca, Sr) у всьому дослідженому діапазоні мольних співвідношень ( $Rb/P = 0,9-1,2$ ;  $Ti/P = 0,30$  та  $Ti/M^{II} = 1,0$ ).

Для розплавів систем  $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^{III}$  – Al, Ga, Fe, Mn, Bi) вплив природи тривалентного металу на фазоформування виявлено у метафосфатному розрізі ( $Rb/P = 1,0$ ) з утворенням  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  (лангбейнітовий тип, кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$ ) та нових фосфатів  $Rb_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$  (кубічна сингонія, пр. гр.  $Fd-3m$ ) для Ga та Bi. У випадку Mn-вмісного розплаву одержано орторомбічну модифікацію фосфату  $RbTiOPO_4$  (пр. гр.  $Pn21a$ ), а для Al-вмісних систем – характерним є застигання без утворення кристалічних фаз. Зростання співвідношення Rb/P до 1,2 призводило до утворення  $RbTiOPO_4$  (орторомбічна сингонія, пр. гр.  $Pn21a$ ) для усіх досліджених  $M^{III}$ .

У розчин-розплавах систем  $Cs_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$  за значень мольних співвідношень  $Cs/P = 1,0$ ;  $Ti/M^{II} = 1,0$  та  $Ti/P = 0,30$  синтезовано ряд нових складних фосфатів  $Cs_{1+2x}Ti_{1-x}M^{II}_xOPO_4$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni) та  $Cs_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$  ( $M^{III}$  – Fe, Bi, Mn), що належать до кубічної сингонії (пр. гр.  $Fd-3m$ ).

Таким чином, одержані результати вказують на ключову роль катіонів лужних металів значних розмірів та координаційної ємності в утворенні складних фосфатів  $M^I_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$  ( $0,3 < x < 0,5$ ), що реалізується лише у випадку катіонів рубідію (для галію чи бісмуту) та цезію (для більш широкого ряду тривалентних металів – феруму, галію, мангану та бісмуту, а також двовалентних металів – магнію, кобальту, нікелю).

Дослідження кристалізації змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів виявило взаємний вплив природи пар катіонів лужних металів на фазоформування фосфатів за участю  $Ti+M^{II}$  та  $Ti+M^{III}$  у багатокомпонентних розчин-розплавах.

Спочатку нами вперше досліджено взаємодію  $TiO_2$  зі змішаними розплавами типу  $M^I_2O-P_2O_5$  ( $M^I$  – Na/K, Na/Rb) за мольних співвідношень  $M^I/P = 0,9$ ; 1,0 і 1,2 та  $Na/M^I = 1,0$  чи 2,0. Для системи  $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2$  у розрізі  $(Na+K)/P = 0,9$  встановлено вплив катіонів калію з формуванням фосфату лангбейнітового типу  $K_{0,88}Na_{0,48}Ti_{0,36}Ti_{1,64}^{IV}(PO_4)_3$  (при  $Na/K = 1,0$ ) та катіонів натрію з утворенням фосфату  $K_{0,10}Na_{0,90}Ti_2(PO_4)_3$  типу NASICON лише при значному збільшенні їх кількості у розплаві ( $Na/K = 2,0$ ). Слід відмітити, що зазначені фосфати одержано у вигляді монокристалів з розмірами до 5 мм при охолодженні зі швидкістю  $50^\circ/\text{год}$ . Таким чином, застосування змішаних натрій-калійфосфатних розчин-розплавів дозволяє синтезувати складні фосфати суттєво відмінного складу (присутність в їх складі пар лужних металів та стабілізація  $Ti^{3+}$ ) та будови, створюючи умови для вирощування їх монокристалів значних розмірів.

Для системи  $Rb_2O-Na_2O-P_2O_5-TiO_2$  виявлено формування лише  $NaTi_2(PO_4)_3$  (при  $(Na+Rb)/P = 0,9$ ) та відповідних кристалів легованих катіонами рубідію (при  $(Na+Rb)/P = 1,0$ ), що підтверджується даними елементного аналізу та розрахунком параметрів комірок (незначне їх збільшення порівняно з відповідними для  $NaTi_2(PO_4)_3$ ).

Розплавним методом синтезовано фосфати  $M^I_xNa_{5-x}Ti(PO_4)_3$  ( $x = 0$  та  $1$ ) (пр. гр.  $R3_2$ ) та досліджено їх йонпровідні властивості. Встановлено, що за температури  $180^\circ C$  фосфат  $Na_4LiTi(PO_4)_3$  ( $\sigma = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) має вищі значення питомої електропровідності порівняно з відповідними для  $Na_5Ti(PO_4)_3$  ( $\sigma = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) та  $Na_4KTi(PO_4)_3$  ( $\sigma' = 5,33 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а за температури  $580^\circ C$  його електропровідність на порядок перевищує відповідні характеристики для  $Na_5Ti(PO_4)_3$  та  $Na_4KTi(PO_4)_3$ . При частковому заміщенні катіонів натрію катіонами калію встановлено пониження енергії активації ( $E_{ак}$  від  $0,48$  еВ для  $Na_5Ti(PO_4)_3$  до  $0,19$  еВ для  $Na_4KTi(PO_4)_3$ ), що пов'язано зі збільшенням деформації ґратки фосфату  $Na_4KTi(PO_4)_3$ . Одержані результати в подальшому є важливими для направлено впливу на властивості йонпровідних фосфатів типу NASICON та створення на їх основі нових матеріалів.

Дослідження взаємодії суміші оксидів  $TiO_2 + M^{II}O$  ( $M^{II} - Mg, Co, Ni$ ) зі змішаними  $Na/K, Na/Rb, K/Rb, Rb/Cs$ -фосфатними розплавами також виявило взаємний вплив природи пар  $M^I$  на особливості фазоформування у багатокомпонентних системах.

Для розчин-розплавів  $Na_2O - M^I_2O - P_2O_5 - TiO_2 - M^{II}O$  ( $M^I - K, Rb; M^{II} - Mg, Co, Ni$ ) за значень  $(Na + M^I)/P = 1,0$ ;  $Na/M^I = 1,0$ ;  $Ti/P = 0,25$  та  $M^{II}/Ti = 1,0$  встановлено склування. В той же час, у випадку систем  $Na_2O - Rb_2O - P_2O_5 - TiO_2 - M^{II}O$  ( $M^{II} - Mg, Co, Ni$ ) при збільшенні кількості катіонів натрію ( $Na/Rb = 2,0$ ) одержано фосфати  $(Na/Rb)_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$  (гексагональна сингонія, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), які за даними елементного аналізу містять  $M^{II}$  та  $Rb$  в кількостях легуючих домішок. Таким чином, при комбінуванні катіонів натрію з більшими за розмірами катіонами калію та рубідію у багатокомпонентних фосфатних розплавах формування фаз типу NASICON під «впливом» катіонів натрію реалізується лише за умови його значного вмісту ( $Na/M^I = 2,0$ ).

В розчин-розплавах  $K_2O - Rb_2O - P_2O_5 - TiO_2 - M^{II}O$  ( $M^{II} - Mg, Co, Ni$ ) при  $K/Rb = 2,0$  зафіксовано формування фосфатів  $(K/Rb)_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$  (кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$  лангбейнітовий тип) для яких встановлено зростання ступеня заміщення  $Ti \rightarrow M^{II}$  по мірі зростання співвідношення  $K/Rb$ : для  $Co - K/Rb = 1,13$  і  $x = 0,3$ , для  $Ni - K/Rb = 1,25$  і  $x = 0,4$  та для  $Mg - K/Rb = 1,5$  і  $x = 0,5$ , а також підвищення температури плавлення: для  $Co - 1055^\circ C$ , для  $Ni - 1087^\circ C$  та для  $Mg -$  вище  $1100^\circ C$ .

Для систем  $Cs_2O - Rb_2O - P_2O_5 - TiO_2 - M^{II}O$  ( $M^{II} - Mg, Co, Ni$ ) виявлено, що додавання катіонів цезію суттєво змінює особливості взаємодії та дозволяє оптимізувати умови вирощування монокристалів фосфатів  $(Rb/Cs)_{1+2x}Ti_{1-x}M^{II}_xOPO_4$  ( $0,3 < x \leq 0,5$ ) (кубічна сингонія, пр. гр.  $Fd-3m$ ). Це додатково підтверджує взаємовплив природи пар  $M^I$  і важливу роль більшого за розмірами катіону лужного металу у формуванні кристалічних каркасів, у тому числі і фосфатів з ґратками типу  $[(Ti/M^{II})OPO_4]$  в умовах кристалізації з багатокомпонентних розчин-розплавів.

У випадку систем  $Na_2O - K_2O - P_2O_5 - TiO_2 - M^{III}_2O_3$  ( $M^{III} - Al, Fe$ ) в розрізах  $(Na + K)/P = 1,0$ ;  $Ti/P = 0,2$  та  $Ti/M^{III} = 1,0$  варіювання кількості  $Na$  у розплаві ( $Na/K = 1,0$  та  $2,0$ ) в більшій мірі впливає на склад одержаних лангбейнітових фаз. Збільшення кількості катіонів натрію у розплаві спричиняє зростання його вмісту і появу  $Ti^{3+}$  у складі монокристалів:  $K_{1,7}Na_{0,3}M^{III}Ti(PO_4)_3$  (при  $Na/K = 1,0$ ) та  $K_{0,9}Na_{1,1}M^{III}_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$  (при  $Na/K = 2,0$ ) та сприяє росту їх монокристалів.

Кристалізацію розчин-розплавів систем  $M^I_2O-Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^I - Na, K; M^{III} - Al, Fe$ ) досліджували в розрізах  $(M^I+Rb)/P = 0,9$  та  $1,0$ ;  $M^I/Rb = 1,0$ ;  $Ti/P = 0,2$  і  $Ti/M^{III} = 1,0$ . Знайдено умови формування фосфатів лангбейнітового типу та встановлено вплив зростання лужності розплаву ( $M^I/P$ ) на склад кристалів: у розрізі  $(K+Rb)/P = 0,9$  одержано фосфати:  $K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$  та  $K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ . Збільшення кількості катіонів лужних металів у розплаві до значення  $(M^I+Rb)/P = 1,0$  у Fe-вмісних системах сприяє формуванню фаз  $Rb_{1,9}Na_{0,10}Fe_{0,7}Ti_{0,3}^{III}Ti_{1,2}^{IV}(PO_4)_3$  і  $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti_{0,2}^{III}Ti_{1,2}^{IV}(PO_4)_3$  зі стабілізацією  $Ti^{3+}$  у їх складі та спричиняє склування у Al-вмісних.

Комбінування катіонів лужних металів значних розмірів, таких як рубідій та цезій у розрізі  $(Cs+Rb)/P = 1,0$  (за значень  $Cs/Rb = 1,0$ ,  $Ti/P = 0,30$  та  $Ti/M^{III} = 1,0$ ) дозволяє одержати фосфати з каркасом типу  $[(Ti/M^{III})OPO_4]$  (кубічна сингонія, пр.гр.  $Fd-3m$ ) на основі обох  $M^I$  для  $M^{III} - Ga, Fe, Mn, Bi$ .

Таким чином, дослідження Rb і Cs-вмісних багатокомпонентних розчин-розплавів, а також змішаних лужнофосфатних систем за їх участю виявило їх важливу роль у формуванні високосиметричних каркасів (кубічна сингонія):  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$  (лангбейнітовий тип – для катіонів рубідію) та  $[(Ti/M^n)OPO_4]$  (переважно для катіонів цезію).

У шостому розділі розглянуто структурні особливості синтезованих фосфатів за участю  $M^I-Ti-M^{II}$  ( $M^{III}$ ) та встановлено кореляції між їх складом та принципом побудови каркасів у тому числі і локальним оксигеновим оточенням полівалентних металів.

Параметри кристалічних ґраток синтезованих фосфатів для яких проведено РСА наведено у таблиці 4.

Проаналізовано особливості будови синтезованих фосфатів  $Rb_2M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  ( $M^{II} - Mg, Ni$ ) та  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  і проведено їх порівняння з відомими калійвмісними аналогами. З'ясовано, що при зростанні йонного радіусу лужного металу від K до Rb, хоча і зберігається загальний принцип формування каркасів лангбейнітового типу, однак спостерігається подовження зв'язків  $(M^n/Ti)-O$  та зміна ступеня деформації  $(M^n/Ti)O_6$ -поліедрів. Встановлені кореляції між природою катіону лужного металу та локальним оточенням каркасоформуєчих полівалентних металів вказують на розширення можливостей формування таких каркасів за участю більших за розмірами  $M^n$  з подальшим впливом на властивості сполук даного типу при варіюванні природи катіону лужного металу.

Для фосфатів  $Na_{1,67}Ti_{1,33}Fe_{0,67}(PO_4)_3$  (гексагональна сингонія, пр. гр.  $R-3c$ ) та  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  (кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$ ) детально проаналізовано вплив природи катіону лужного металу на особливості формування їх кристалічних каркасів в умовах кристалізації з багатокомпонентних розчин-розплавів. Основою обох каркасів є будівельний блок, що складається з двох  $(Fe/Ti)O_6$ -октаедрів та трьох  $PO_4$ -тетраедрів (рис. 10). Однак, принцип поєднання блоків визначається природою катіону лужного металу – його координаційними можливостями. У випадку катіонів натрію блоки поєднані вздовж осі  $c$  в каркас NASICON-ового типу (рис. 10а), а зростання координаційної ємності катіонів рубідію сприяє «орієнтуванню» таких блоків з формуванням закритої порожнини та каркасу лангбейнітового типу (рис. 10б).

Параметри комірок складних фосфатів, досліджених методом РСА.

Фосфат	Сингонія (пр.гр.)	$a$ , Å	$c$ , Å
$K_{0,88}Na_{0,48}Ti^{III}_{0,36}Ti^{IV}_{1,64}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,7972(10)	-
$K_{0,10}Na_{0,90}Ti_2(PO_4)_3$	Гексагональна ( $R\bar{3}c$ )	8,4695(4)	21,8213(15)
$Rb_2Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,9226(7)	-
$Rb_2Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,9386(2)	-
$K_{0,85}Rb_{0,75}Ti_{1,70}Co_{0,3}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8527(10)	-
$K_{1,0}Rb_{0,8}Ti_{1,6}Ni_{0,4}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8659(2)	-
$K_{1,2}Rb_{0,8}Ti_{1,5}Mg_{0,5}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8885(10)	-
$Na_{1,67}Ti_{1,33}Fe_{0,67}(PO_4)_3$	Гексагональна ( $R\bar{3}c$ )	8,5892(2)	21,7153(6)
$Rb_2TiFe(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8913(10)	-
$Rb_{1,9}Na_{0,1}Fe_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8644(1)	-
$K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8651(2)	-
$K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8653(10)	-
$K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,7381(2)	-
$K_{1,7}Na_{0,3}FeTi(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,8201(10)	-
$K_{0,9}Na_{1,1}Fe_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$	Кубічна ( $P2_13$ )	9,7945(6)	-

Подібний вплив природи катіонів  $M^I$  на фазоформування відмічено і у випадку кристалізації змішаних лужнофосфатних багатокомпонентних розчин-розплавів, а аналіз особливостей будови фосфатів синтезованих в таких системах виявив ключову роль одного з  $M^I$  у каркасоформуванні.

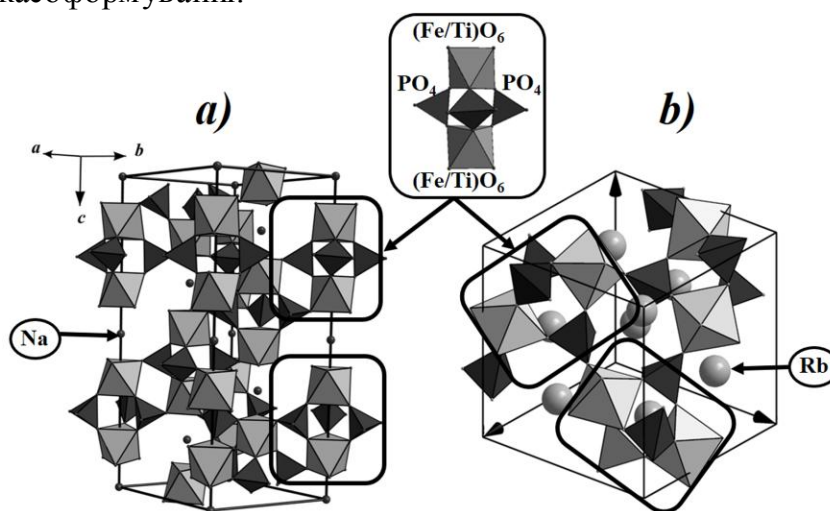


Рис. 10. Основний будівельний блок та фрагменти структур для  $Na_{1,67}Ti_{1,33}Fe_{0,67}(PO_4)_3$  (a) та  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  (b).

Кристалічний каркас фосфату  $K_{0,10}Na_{0,90}Ti_2(PO_4)_3$  (NASICON-овий тип) формується під впливом катіонів натрію, а присутність незначної кількості катіонів калію в ньому суттєво не впливає на геометрію каркасоформуєчих поліедрів. Очевидно, «жорсткість» структури даного типу і визначає незначний ступінь заміщення в катіонній підґратці ( $Na \rightarrow K$ ). Формуванню каркасу фосфату  $K_{0,88}Na_{0,48}Ti^{III}_{0,36}Ti^{IV}_{1,64}(PO_4)_3$  (лангбейнітовий тип) сприяють більші за розмірами катіони калію. Присутність катіонів натрію в одній із кристалографічних позицій лужних металів призводить до зменшення довжин зв'язків

(Na/K)-O в (Na/K)O<sub>9</sub>-поліедри та подовження зв'язків Ti-O в TiO<sub>6</sub>-октаедри, що, очевидно і стає причиною появи Ti<sup>III</sup> в складі монокристалів.

У випадку більш складної системи (K/Na)<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутність феруму сприяє частковому заміщенню Ti→Fe, що забезпечує певну «гнучкість» (Ti/Fe)O<sub>6</sub>-поліедрів і формування фосфату K<sub>1,7</sub>Na<sub>0,3</sub>FeTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. При цьому збільшення кількості катіонів натрію у розплаві (Na+K)/P=1,0 сприяє підвищенню ступеня заміщення K→Na (до 55%) з посиленням впливу Na на локальне оксигенове оточення (Ti/Fe) та появу Ti<sup>3+</sup> в складі монокристалів K<sub>0,9</sub>Na<sub>1,1</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ti<sup>III</sup><sub>0,3</sub>Ti<sup>IV</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Для фосфату Rb<sub>1,9</sub>Na<sub>0,1</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ti<sup>III</sup><sub>0,3</sub>Ti<sup>IV</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> суттєва різниця в йонних радіусах катіонів рубідію та натрію визначає незначний ступінь заміщення Rb→Na в катіонній підґратці, однак зі значним впливом катіонів натрію на геометрію (Ti/Fe)O<sub>6</sub>-поліедрів та появою Ti<sup>III</sup>.

Дослідження будови фосфату K<sub>1,4</sub>Rb<sub>0,5</sub>Al<sub>0,9</sub>Ti<sub>1,1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> та порівняння її з будовою каліймісного аналогу виявило значний вплив катіонів Rb на геометрію (Al/Ti)O<sub>6</sub>-поліедрів та PO<sub>4</sub>-тетраедру (насамперед зменшення ступеня їх деформації). Очевидно, саме вплив рубідію на геометрію каркасоформуєчих оксигенових поліедрів і пояснює відсутність фази на основі рубідію-титану-алюмінію та підтверджує ключову роль катіонів калію у формуванні фосфату K<sub>1,4</sub>Rb<sub>0,5</sub>Al<sub>0,9</sub>Ti<sub>1,1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Таким чином, аналіз будови синтезованих фосфатів, що містять пари катіонів лужних металів виявив важливу роль катіонів калію та рубідію у змішаних лужнофосфатних розплавах у формуванні каркасів лангбейнітового типу з (M<sup>III</sup>/Ti)O<sub>6</sub>-поліедрів та PO<sub>4</sub>-тетраедрів. З'ясовано, що поява Ti<sup>3+</sup> в складі кристалів зумовлена впливом катіону натрію на локальне оксигенове оточення каркасоформуєчих полівалентних металів. У випадку значної різниці в йонних радіусах (Rb та Na) навіть, при незначному ступені заміщення (5%) такий вплив є більш суттєвішим, а для пари K та Na – проявляється лише при заміщенні більше 50%. Встановлено можливості впливу на ступінь деформації каркасоформуєчих поліедрів шляхом комбінування певних пар катіонів M<sup>I</sup>, що в подальшому дозволить впливати на властивості сполук у тому числі і люмінесцентні. Слід додати, що одержані результати також розширюють можливості направленою часткового відновлення Ti<sup>4+</sup> з подальшою стабілізацією Ti<sup>3+</sup> у фосфатних матрицях, що містять пари катіонів лужних металів при одержанні нових ефективних матеріалів.

У **сьомому розділі** представлено результати дослідження особливостей формування складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового і вітлокітового типів та окреслено перспективи їх практичного застосування.

Особливості формування кальцій фосфатів у водних розчинах системи M<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (M<sup>+</sup> – Na, K) досліджено при фіксованому мольному співвідношенні Ca/P = 1,67 та змінних значеннях CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 0, 1, 2, 3. Як джерело фосфату використано: M<sup>I</sup><sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, M<sup>I</sup><sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> та M<sup>I</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (M<sup>I</sup> – Na, K). Встановлено кореляції між умовами синтезу (співвідношеннями вихідних компонентів та швидкістю співосадження), природою катіону лужного металу та фазовим і елементним складом, а також гранулометричними характеристиками синтезованих хімічнотифікованих кальцій фосфатів.

За даними порошкової рентгенографії, в усіх випадках одержано наноструктуровані кальцій фосфати (набір уширених рефлексів в діапазонах  $2\theta=20-50^\circ$ ) та, для ряду систем, фази  $\text{CaCO}_3$ . Встановлено, що формуванню домішки  $\text{CaCO}_3$  сприяє збільшення кількості карбонату у розчині ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 2$  та  $3$ ) і повільне співосадження кальцій фосфатів (впродовж години), а також зменшення вмісту катіонів лужного металу у вихідному розчині для систем з використанням  $M^I_2\text{HPO}_4$  та  $M^I\text{H}_2\text{PO}_4$  в якості вихідних компонентів.

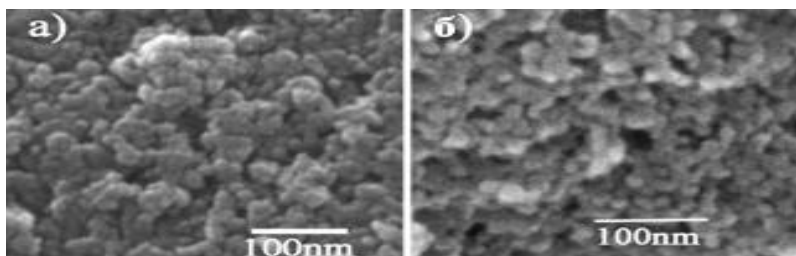


Рис. 11. Мікрофотографії частинок зразків, синтезованих при мольному співвідношенні  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1$  з  $M^I_3\text{PO}_4$  ( $M^I - \text{Na}$  (а) та  $\text{K}$  (б)).

ІЧ-спектри усіх монофазних зразків за відносним положенням смуг є подібними: спостерігаються коливальні моди  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів (частотні області  $560-600\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ) та  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  та  $\nu_3$ )), карбонатних груп ( $860-890\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) і  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ )) та сорбованої води (смуга в області  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ). Відносна інтенсивність останніх є вищою у випадку кальцій фосфатів одержаних з  $\text{K}$ -вмісних систем, що свідчить про вплив природи катіону лужного металу на характеристики синтезованих зразків. Відмічено зростання відносної інтенсивності коливальних смуг карбонатних груп для зразків одержаних з розчинів, що містили значні кількості карбонату (мольні співвідношення  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 2$  та  $3$ ).

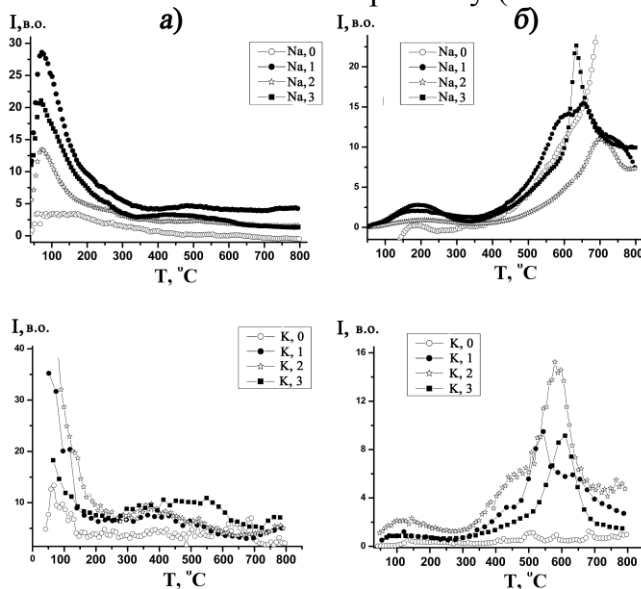


Рис. 12. Криві ТПД МС вилучення  $\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $\text{CO}_2$  (б) для фосфатів синтезованих з  $M^I_3\text{PO}_4$  ( $M^I - \text{Na}, \text{K}$ ) при співвідношеннях  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0; 1; 2$  та  $3$ .

Результати скануючої електронної мікроскопії засвідчили формування кальцій фосфатів у вигляді наночастинок з розмірами в діапазоні  $5-20\text{ nm}$  (синтезованих у присутності катіонів натрію) та  $10-30\text{ nm}$  (у присутності катіонів калію) (рис. 11).

За даними температурно-програмованої мас-спектроскопії встановлено: що нагрівання зразків до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  супроводжується видаленням сорбованої води, з максимумом при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (для натрійвмісних) та  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (для калійвмісних) (рис. 12). Початок видалення карбонату з  $\text{Na}$ -вмісних кальцій фосфатів відбувається вище  $500\text{ }^\circ\text{C}$  з максимумами в температурному інтервалі  $630-680\text{ }^\circ\text{C}$ , а для  $\text{K}$ -вмісних – при дещо нижчих температурах з максимумами в інтервалі  $530-650\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 12). При цьому результати СЕМ та РФА свідчать, що нагрівання до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до збільшення розмірів окремих частинок лише на  $15-20\%$ .

Аналіз результатів дослідження елементного складу синтезованих зразків виявив формування  $M^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів, для яких з'ясовано взаємозв'язки між складом та природою катіону лужного металу, швидкістю їх співосадження, співвідношенням  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  у вихідних розчинах. Для натрійвмісних фосфатів встановлено, що повільне осаження та збільшення кількості карбонату у розчині більшою мірою сприяє катіонному заміщенню кальцію натрієм. Повільне осаження сприяє збільшенню співвідношення  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  у складі фосфатів: у 2 рази (до значення 0,02, одержаних при  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$  у вихідному розчині) чи 3 рази (до значення 0,10, для одержаних при  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1$  у вихідному розчині). При цьому, в останньому випадку, лише на 28% зростає співвідношення  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  в складі синтезованих зразків.

Виявлено, що зростання мольного співвідношення  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  (від 1,0 до 2,0 чи 3,0) у вихідних К-вмісних розчинах призводить до збільшення співвідношень:  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  від 0,01 до 0,17 та  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  від 0,55 до 0,70 в складі синтезованих зразків, а для Na-вмісних систем більшою мірою підвищується вміст катіонів натрію (співвідношення  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  варіює в межах значень 0,03-0,08), ніж карбонату ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0,21-0,27$ ).

Відсутність катіонів калію в зразках синтезованих, при мольному співвідношенні  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$ , свідчить, що заміщенню катіонів кальцію катіонами калію сприяє аніонне заміщення фосфату карбонатом.

Таким чином, встановлено умови формування різного ступеня хімічномодифікованих кальцій фосфатів зі співвідношеннями:  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} = 0,018-0,136$  і  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0,06-0,13$  – для Na-вмісних та  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 0,012-0,168$  і  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0,12-0,68$  – для К-вмісних.

За даними порошкової рентгенографії для усіх синтезованих складнозаміщених кальцій фосфатів відпалених при  $700^\circ\text{C}$  (незалежно від співвідношення  $M^+/\text{Ca}^{2+}$  в їх складі та природи катіону лужного металу) встановлено формування фаз вітлокітового типу ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) чи  $M^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів апатитового типу ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ). Складні фосфати вітлокітового типу ( $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_7$ ) зі співвідношенням  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  до 0,05 одержано при нагріванні зразків синтезованих у розчинах без додавання карбонату (мольне співвідношення  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$ ), у решті систем формуються апатитові фази. Розраховані параметри комірок для  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -вмісних фосфатів знаходяться в межах значень:  $a = 9,410-9,417 \text{ \AA}$  та  $c = 6,883-6,895 \text{ \AA}$ , а для  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -вмісних ( $a = 9,42-9,43 \text{ \AA}$  та  $c = 6,87-6,89 \text{ \AA}$ ) незначне збільшення параметру  $a$  корелює із заміщенням катіонів кальцію більшими за розмірами катіонами калію, при цьому зменшення параметру  $c$  спричинене збільшенням кількості карбонату.

В ІЧ-спектрах відпалених до  $700^\circ\text{C}$  хімічномодифікованих кальцій фосфатів апатитового типу положення коливальних мод карбонатних груп при  $1455$  і  $1510 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) та  $875 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) підтверджує реалізацію заміщення фосфату карбонатом (Б-типу).

За результатами скануючої електронної мікроскопії для нагрітих до  $700^\circ\text{C}$  зразків виявлено, що вітлокітові фази формуються у вигляді кераміки без чіткого вираження форми кристалітів, а для апатитових фаз одержано щільну кераміку чи кристаліти гексагональної форми з розмірами від 250 до 600 нм (в залежності від їх складу) (рис. 13). З'ясовано вплив природи катіонного допанту (натрію чи калію) на характеристики кальцій

фосфатів апатитового типу при нагріванні до 700°C: при їх легуванні катіонами калію підвищується стійкість частинок щодо агрегування, а при допуванні катіонами натрію стабілізуються карбонатні групи в матриці.

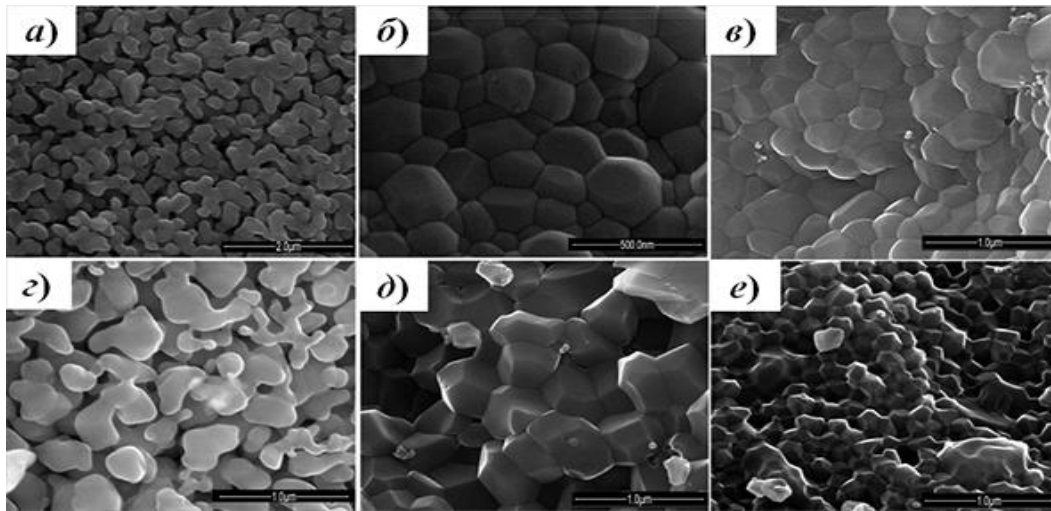


Рис. 13. Мікрофотографії кальцій фосфатів, синтезованих з  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (а-в) та  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (з-е) при мольних співвідношеннях  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$  (а, з); 1 (б, д) та 2 (в, е) нагрітих при 700°C.

Проведений детальний аналіз результатів дослідження особливостей формування складнозаміщених кальцій фосфатів в умовах співосадження з водних розчинів та при подальшому нагріванні синтезованих зразків дозволив встановити кореляції між умовами синтезу (співвідношенням компонентів та швидкістю співосадження) та фазовим, гранулометричним і хімічним складом синтезованих фосфатів. Встановлені закономірності в подальшому є підґрунтям для направлено одержання складнозаміщених кальцій фосфатів вітлокітового чи апатитового типів заданого хімічного складу, а також композитів на їх основі при створенні нових матеріалів.

Аналіз результатів дослідження формування кальцій фосфатів у системах  $M^I\text{-Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  ( $M^I$  – Na, K) (з використанням як вихідних компонентів  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $M^I_2\text{CO}_3$  та  $M^I\text{NO}_3$ ) при мольних співвідношеннях:  $\text{Ca/P} = 1,67$ ;  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$  та змінних  $M^I/\text{P} = 3,0; 5,0; 7,0$ ) показав, що при внесенні катіонів лужних металів у складі  $M^I\text{NO}_3$  катіонне заміщення  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^I$  не реалізується, однак присутність калію, як і у випадку вище розглянутих систем, сприяє аніонному заміщенню (досягається вдвічі вищий вміст карбонату, ніж для зразків, синтезованих у присутності катіонів натрію). Для одержаних карбонатвмісних кальцій фосфатів встановлено підвищення стійкості частинок щодо агрегації при їх нагріванні до 700°C, зі збереженням розмірів в діапазоні 30-50нм (рис. 14).

В результаті вивчення сорбційних властивостей синтезованих  $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів встановлено, що збільшення вмісту карбонату сприяє підвищенню ступеня їх легування біоактивними мікроелементами – йонами  $\text{Zn}^{2+}$  чи  $\text{Cu}^{2+}$ . Одержані результати є основою для подальшої розробки методів контрольованого допування складнозаміщених кальцій фосфатів мікроелементами в умовах сорбції з водних розчинів для створення біоматеріалів з необхідними властивостями.

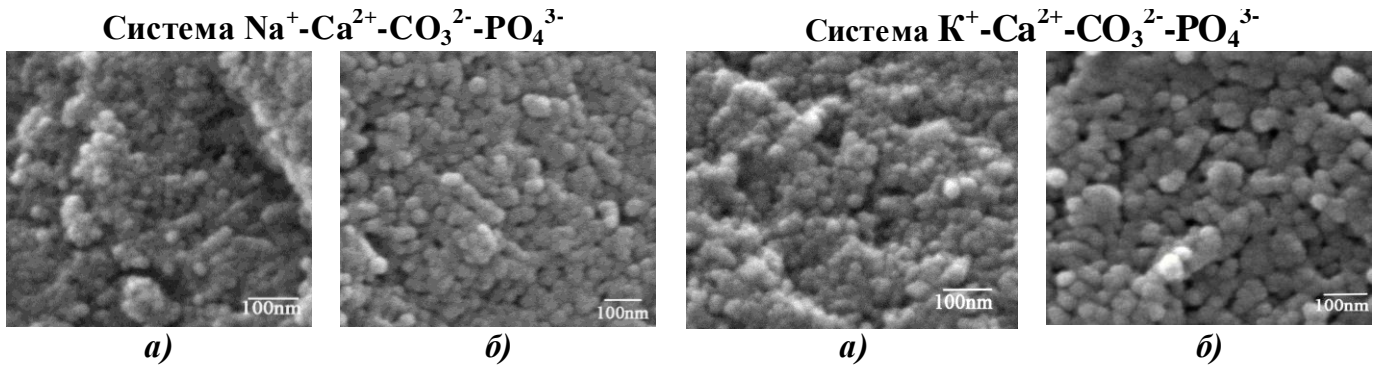


Рис. 14. Мікрофотографії кальцій фосфатів синтезованих у водних розчинах системи  $M^I\text{-Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}$  (мольні співвідношення:  $\text{Ca/P} = 1,67$ ;  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$  та  $M^I/\text{P} = 5$ ), нагрітих до температур  $400^\circ\text{C}$  (а) та  $700^\circ\text{C}$  (б).

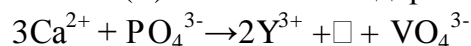
Встановлено, що характеристики покриттів, одержаних при нанесенні синтезованих  $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів на пластини з титану із застосуванням методу детонаційного напилення (фазовий склад та ступінь кристалічності) залежать від умов одержання вихідного кальцій фосфату, а застосований метод є перспективним для надання біосумісності матеріалам з титану.

Особливості формування боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу досліджено з використанням методу твердофазних реакцій. В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів інтенсивні коливальні моди в частотних областях  $1200\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  та  $680\text{-}800\text{ см}^{-1}$  свідчать про присутність  $\text{BO}_3$ -груп в позиції фосфату (Б-тип заміщення), а смуги при  $2016$  та  $1948\text{ см}^{-1}$  відносяться до асиметричних коливань лінійної  $\text{VO}_2$ -групи в позиції А-типу (ОН-групи). Розраховані параметри комірок для синтезованих фосфато-боратів апатитового типу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x(\text{OH})_{2-y}(\text{VO}_2)_y$  ( $0,5 < x < 0,8$ ) ( $a = 9,32\text{-}9,34\text{ \AA}$  та  $c = 6,91\text{-}6,93\text{ \AA}$ ) зменшуються зі збільшенням кількості борату в складі апатитової матриці.

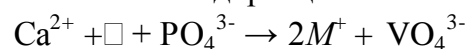
Вперше показано можливості реалізації подвійного заміщення в аніонній підґратці кальцій фосфатів при направлених синтезі складнозаміщених кальцій фосфатів з локалізацією  $\text{VO}_2$ -групи в позиції А-типу і присутністю карбонату та борату в позиціях фосфату. Такий комбінований тип заміщення в матриці апатиту дає можливість безпосередньо впливати на властивості матеріалу, зокрема на швидкість його розчинення у біологічному середовищі.

Важливими з точки зору практичного застосування в різних галузях є також і складнозаміщені кальцій фосфати вітлокітового типу  $(\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$  – кристалографічна формула  $\text{Ca}_{0,5}[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7]$ . Досліджено ізовалентне заміщення в аніонній підґратці з одночасним гетеровалентним заміщенням в катіонній підґратці з:

- утворенням додаткових вакансій ( $\square$ ) в катіонній підґратці:



- заповненням вакансій ( $\square$ ) в катіонній підґратці:



з формуванням фосфато-ванадатів складів:  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$  та  $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$  ( $M^I$  - Li, Na, K). Встановлено кореляції між складом  $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$  та параметрами їх гексагональних ґраток, які зростають при збільшенні розмірів катіонів лужного металу та ступеня заміщення  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ . Розрахунок ширини забороненої зони для ряду

синтезованих фосфато-ванадатів  $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$  виявив тенденцію до її звуження при збільшенні ступеня заміщення в аніонній підгратці – значення  $x$ : від 3,60 еВ при  $x = 1,0$  до 3,43 еВ при  $x = 3,0$ , а для  $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$  при заміщенні катіонів кальцію катіонами літію ( $E_g = 3,08\text{eV}$ ) чи калію (3,33eV). Одержані результати свідчать про перспективи застосування синтезованих фаз вітлокітового типу в якості фотокаталізаторів в області УФ/видимого діапазону.

Для монокристалів ванадато-фосфатів  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$  ( $x = 0; 1,0; 3,0; 4,0$ ), вирощених методом Чохральського, доведено однорідність їх хімічного складу по всьому об'єму. Встановлено кореляції між їх складом та механічними властивостями, а також виявлено, що пропускання монокристалів  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  в області 500-1100 нм майже на 10% нижче, ніж для відповідних фосфато-ванадатів. Таким чином, запропоновані способи впливу на властивості вітлокітових фаз шляхом модифікування їх аніонних підгруп можуть бути застосовані для розробки ефективних матеріалів спеціального призначення.

У **восьмому розділі** представлено результати дослідження взаємодії у нітрат- та хлоридвмісних системах. Продемонстровано перспективи використання розплавів нітратів чи хлоридів лужних металів для одержання складних фосфатів лужних та дво- чи тривалентних металів важливих для практичного застосування.

Дослідження взаємодії у системах  $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{II}\text{O}\text{-}M^I\text{NO}_3(M^I\text{Cl})$  ( $M^I - \text{Li, Na, K; } M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) виявило умови формування складних фосфатів складів:  $\text{Na}_4M^{II}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}M^{II}\text{PO}_4$  та  $\text{KM}^{II}\text{PO}_4$  ( $M^{II} - \text{Mg, Co, Ni}$ ) за відносно низьких температур (від 400 до 750 °C), впродовж 4-8 годин з можливістю контролю розмірів їх кристалітів при зміні тривалості ізотермічного нагрівання.

Для систем  $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{III}_2\text{O}_3\text{-}M^I\text{NO}_3(M^I\text{Cl})$  ( $M^I - \text{Li, Na, K; } M^{III} - \text{Al, Fe, Y, Bi}$ ) встановлено, що розчиненню оксидів у нітратних розплавах сприяє підвищення кількості фосфату лужного металу ( $P/M^{III} = 3$ ), а розчинення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  у фосфато-хлоридних системах реалізується в результаті його взаємодії як з фосфатом, так і з сольовим розплавом. Знайдено умови одержання подвійних фосфатів:  $M^I_3M^{III}(\text{PO}_4)_2$  та  $M^I_3M^{III}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{III} - \text{Al, Fe, Y, Bi}$ ) за суттєво короткий час (2 години). Особливістю фосфатів, синтезованих з хлоридних розплавів є значно більші розміри їх кристалів порівняно з фазами того ж складу, одержаними з нітратних розплавів (рис. 15). Знайдені умови формування монофазних складних фосфатів у сольових розплавах різної природи можуть бути використані для одержання ефективних матриць для люмінофорів та каталізаторів з необхідними розмірами їх кристалітів.

Встановлено, що взаємодія простих фосфатів двовалентних металів  $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  з розплавами нітратів (хлоридів) лужних металів супроводжується інтеркаляцією катіонів лужних металів в каркас  $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , деполімеризацією циклічних фосфатних аніонів, зміною локального оксигенового оточення двовалентного металу ( $M^{II}\text{O}_6 \rightarrow M^{II}\text{O}_x$ ) з формуванням сполук  $M^I M^{II}\text{PO}_4$ . При цьому для калійвмісних систем перетворення  $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  у  $\text{KM}^{II}\text{PO}_4$  відбувається в більш м'яких умовах (використання нітратних розплавів при 400 °C), а для натрію необхідним є значний надлишок розплаву, високі температури і тривалий час нагрівання (хлоридні розплави при 800 °C). У випадку літійвмісних

хлоридних чи нітратних систем відбувається руйнування структури фосфату  $M^{II}_2P_4O_{12}$ , незалежно від природи двовалентного металу, з утворенням стійкого  $\gamma$ - $Li_3PO_4$ .

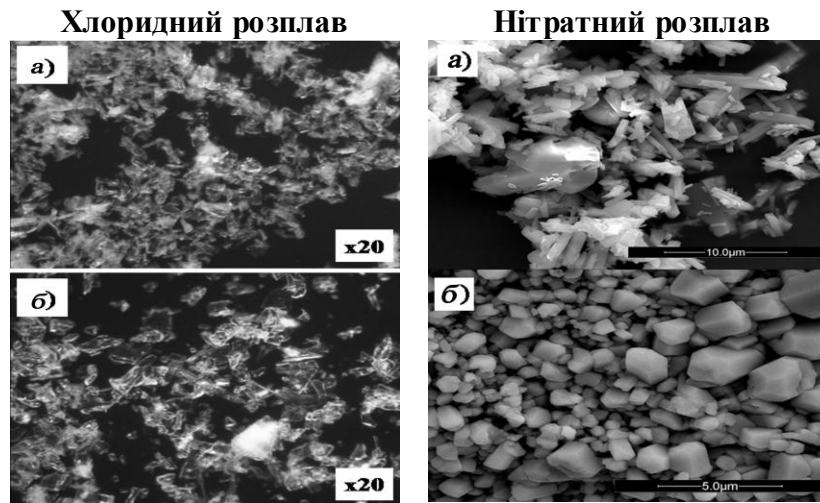


Рис. 16. Мікрофотографії кристалів синтезованих  $Na_3Fe(PO_4)_2$  (а) та  $Na_3Bi(PO_4)_2$  (б).

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема неорганічної хімії по керованому синтезу складнооксидних фосфатів на основі пар металів  $M^{II}$ - $M^{III}$ ,  $Ti^{IV}$ - $M^{II}$  та  $Ti^{IV}$ - $M^{III}$  у багатокомпонентних системах, що містять катіони лужних металів різних розмірів та координаційної ємності (від натрію до цезію). В результаті отримано близько 200 складних фосфатів різного складу та будови – важливих при створенні ефективних матеріалів для електроніки, каталізу, оптики, медицини та розробки стійких матриць для утилізації радіоактивних ізотопів. Досліджено закономірності утворення складних фосфатів та встановлено фактори, що впливають на процеси їх фазоформування. Вивчено функціональні властивості ряду нових сполук та намічено перспективи їх практичного використання.

1. Показано, що суттєвий взаємовплив пар різновалентних металів  $M^{II} + M^{III}$  при фазоформуванні визначає утворення різнометалічних сполук, типи кристалічних ґраток яких залежать від природи катіону лужного металу:  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$  і  $[(M^{II}/M^{III})_3(PO_4)_2P_2O_7]$  (для катіонів Na),  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$  і  $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$  (для катіонів K) та  $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$  (для катіонів Rb). Для систем, що містили пари  $Ti^{IV}$ - $M^{II}$  та  $Ti^{IV}$ - $M^{III}$  утворення складних фосфатів реалізується під впливом катіону лужного металу за принципом гетеровалентного заміщення в матрицях:  $[(Ti/M^{II})_2(PO_4)_3]$  (типу NASICON для натрію і лангбейнітового для рубідію) та  $[(Ti/M^{II})OPO_4]$  (для цезію).

2. Встановлено особливості взаємовпливу пар катіонів лужних металів різних розмірів на процеси формування складних фосфатів за участю різновалентних металів  $M^{II}$ - $M^{III}$ ,  $Ti^{IV}$ - $M^{II}$  та  $Ti^{IV}$ - $M^{III}$ . З'ясовано, що ключову роль у фазоформуванні в таких системах відіграють катіони лужних металів з більшою координаційною ємністю. Показано

можливості одержання нових сполук з кристалічними каркасами:  $[(\text{Ti}/M^n)_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $[(\text{Ti}/M^n)\text{OPO}_4]$  і  $[M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$  при комбінуванні певних пар лужних металів для більш широкого ряду дво- та тривалентних металів.

3. Розроблено методики синтезу важливих для практичного застосування подвійних фосфатів:  $\text{Na}_4M^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $M^{\text{I}}M^{\text{II}}\text{PO}_4$ ,  $M^{\text{I}}_3M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$  та  $M^{\text{I}}_3M^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$  із використанням розплавів нітратів та хлоридів лужних металів як середовища для утворення сполук за суттєво коротший час (до 6 годин) та при порівняно нижчих температурах (400-750°C). Показано можливості регулювання процесів росту монокристалів складних фосфатів шляхом підбору природи сольового розплаву.

4. Аналіз результатів дослідження особливостей будови синтезованих складних фосфатів виявив наступне:

- утворення каркасу  $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$  типу NASICON визначається йонним радіусом тривалентного металу, а його симетрія в значній мірі зумовлена різницею йонних радіусів різновалентних металів: у випадку  $M^{\text{II}}$  та  $M^{\text{III}}$ , розміри яких відрізняються незначно (до 12 %), каркас формують блоки  $\{(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3\}$ , а при більш суттєвій різниці (від 25 %) відбувається утворення двох типів блоків  $\{M^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3\}$  та  $\{M^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3\}$ . Встановлені взаємозв'язки між складом та будовою потрійних фосфатів  $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  NASICON-ового типу є важливими при розподілі  $M^{\text{II}}$  та  $M^{\text{III}}$  по кристалографічних позиціях для створення дискретних магнітних або люмінесцентних центрів у матрицях нових матеріалів;
- часткове гетеровалентне заміщення  $M^{\text{II}} \rightarrow M^{\text{III}}$  в каркасі  $[M^{\text{II}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2]$  призводить до зміни локального оксигенового оточення різновалентних металів і конформації дифосфатних груп, що визначає межі гетеровалентного заміщення та одержання сполук з новим типом структури;
- при збільшенні вмісту катіонів калію у системі підсилюється його вплив на локальне оксигенове оточення  $M^{\text{II}} + M^{\text{III}}$  з формуванням  $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_5$ -поліедрів, що є визначальним для утворення сполук з кристалічними ґратками:  $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$  (побудована з  $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_6$  і  $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_5$ -поліедрів) та  $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_5]$  (лише з одного типу  $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_5$ -поліедрів). Можливості існування ізоструктурних сполук визначаються природою  $M^{\text{III}}$  (його здатність перебувати у тригонально-біпірамідальному оксигеновому оточенні);
- використання катіонів лужних металів різної координаційної ємності дозволяє цілеспрямовано впливати на локальне оксигенове оточення різновалентної пари металів  $M^{\text{II}} + M^{\text{III}}$ , понижуючи їх координаційне число від 6 (для натрію) до 5 (у випадку калію) та, навіть, до 4 (у випадку рубідію), змінюючи загальний принцип структуроформування складних фосфатів з суттєво відмінними кристалічними каркасами:  $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$ ,  $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_5]$  та  $[M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$ ; а при різновалентних парах  $\text{Ti}^{\text{IV}}-M^{\text{II}}$  та  $\text{Ti}^{\text{IV}}-M^{\text{III}}$  впливати на принцип зв'язування структурних блоків  $\{(\text{Ti}/M^n)_2(\text{PO}_4)_3\}$  у каркаси NASICON-ового (для катіонів натрію) чи лангбейнітового (для катіонів К та частково Rb) типів або ж формувати своєрідні упаковки  $[(\text{Ti}/M^n)\text{OPO}_4]$  під впливом катіонів цезію;
- збільшення деформації оксигенових поліедрів різновалентних металів, спричинене подовженням зв'язків  $(\text{Ti}/M^n)-\text{O}$ , в каркасах лангбейнітового типу  $[(\text{Ti}/M^n)_2(\text{PO}_4)_3]$ , що

містять пари лужних металів. Так, шляхом підбору певних комбінацій лужних металів можна розширяти межі гнучкості каркасу за участю полівалентних металів різних розмірів при одержанні нових сполук з певним ступенем деформації структурних одиниць каркасів для подальшого впливу на їх властивості.

5. На основі результатів дослідження особливостей хімічного модифікування катіонної і аніонної підґраток кальцій фосфатів встановлено:

- заміщення фосфатних груп карбонатом сприяє реалізації гетеровалентного заміщення катіонів кальцію лужним металом в більшій мірі катіонами калію, а також дозволяє підвищувати ступінь легування кальцій фосфатів мікроелементами та розробляти методики їх подальшого модифікування;
- вплив природи катіонного допantu (натрію чи калію) на термічну стійкість  $M^+$ ,  $CO_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів при нагріванні до  $700^\circ C$ : підвищення стійкості частинок щодо агрегування при їх легуванні катіонами калію та стабілізацію карбонатних груп в матриці при її допуванні катіонами натрію. Встановлені взаємозв'язки між катіонним та аніонним заміщенням у кальцій фосфаті, а також особливості впливу природи катіонного допantu на характеристики фаз апатитового типу закладають основу для розробки новітніх біоматеріалів заданого хімічного і гранулометричного складу з необхідними властивостями та передбачають розширення можливостей застосування карбонатвмісних кальцій фосфатів для фіксації катіону цезію при розробці методик для стабілізації радіоактивного цезію у стійкі кристалічні матриці фосфатної природи;
- заміщення фосфату боратом в матриці кальцій фосфату апатитового типу реалізується в умовах твердофазної взаємодії з одночасною локалізацією  $VO_2$ -групи в позиції А-типу. Вперше показано можливості реалізації комбінованого заміщення в аніонній підґратці апатитового типу (присутність карбонату та борату) при використанні попередньо одержаних карбонатвмісних кальцій фосфатів. Такий тип заміщення в матриці апатиту є важливим при пошуку матеріалів з заданою швидкістю розчинення у біологічних середовищах.

6. Дослідження йонпровідних властивостей та аналіз електронних спектрів дифузного відбиття синтезованих фосфатів вказує на можливості їх практичного використання в якості нових поліфункціональних матеріалів зі спеціальними електрофізичними характеристиками. Встановлено, що йонна провідність синтезованих фосфатів  $Na_4M^I M^{III}(PO_4)_3$  (структурний тип NASICON) є на рівні, а у ряді випадків і вище на порядки у порівнянні з відомими фосфатними аналогами. Разом з тим, запропонована методика розплавного синтезу дозволяє суттєво скоротити процес одержання матеріалу. Показано можливості покращення провідних властивостей фосфатів NASICON-ового типу шляхом підбору певних пар каркасоформуєчих різновалентних металів ( $M^I$  та  $M^{III}$ ) та цілеспрямованої деформації кристалічної матриці при хімічному модифікуванні її катіонної складової. Синтезовані фосфато-ванадати  $Ca_9Y(VO_4)_{7-x}(PO_4)_x$  та  $M^I Ca_{10}(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$  (вітлокітовий структурний тип) мають перспективи використання як фотокаталізатори.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Струтинська Н.Ю., Яцкін М.М., Затовський І.В., Слободяник М.С. Фазоутворення у розчинах-розплавах систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Cu, Zn}$ . *Доповіді НАН України*. **2012**, №4, с. 13-20. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, написання статті).
2. Струтинская Н. Ю., Затовский И. В., Яцкин М. М., Слободяник Н. С., Огородник И. В. Кристаллообразование в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$ ) и строение  $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ . *Неорг. Материалы*. **2012**, 48, № 4, с. 472–477. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).
3. Yatskin M.M., **Strutynska N.Yu.**, Baumer V.N., Ogorodnyk I.V., Slobodyanik N.S. NASICON-related  $\text{Na}_{3.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ . *Acta Cryst.* **2012**, E68, p. i55. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у підготовці публікації).
4. Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Огородник І.В., Слободяник М.С. Фазоформування складних фосфатів у розчинах-розплавах систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ ). *Біоресурси і природокористування*. **2012**, 4, №3-4, с. 33-38. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у підготовці публікації).
5. Струтинская Н. Ю., Ковба Я. Ю., Затовский И. В., Баумер В. Н., Огородник И. В., Слободяник Н. С. Взаимодействие в растворах-расплавах систем  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}(\text{CaF}_2)$  ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Na, K}$ ) и Структура  $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ . *Неорг. Материалы*. **2013**, 49, № 7, с. 759–764. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).
6. Яцкин М.М., Струтинская Н.Ю., Слободяник Н.С., Затовский И.В., Баумер В.Н. Кристаллообразование сложных фосфатов в растворах-расплавах систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ ). *Укр. хим. жур.* **2013**, 79, №3, с. 21-24. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у підготовці публікації).
7. **Strutynska N.Yu.**, Zato vsky I. V., Baumer V. N., Ogorodnyk I. V., Slobodyanik N. S.  $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$  - the new type of structure for compounds of composition  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ . *Acta Crystallogr., Sect. C*. **2014**, C70, p. 160-164. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у підготовці публікації).
8. Струтинська Н. Ю., Затовський І. В., Слободяник М. С., Малишенко А. І., Місчанчук Б. Г., Беда О.О. Синтез та термічні перетворення складнозаміщених карбонатвмісних гідроксоапатитів. *Доповіді НАН України*. **2014**, №2, с. 124-128. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).
9. Струтинська Н. Ю., Затовський І. В., Слободяник М. С., Ковба Я. Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури. *Укр. хим. жур.* **2014**, 80, №1, с. 11-14. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).
10. **Strutynska N. Yu.**, Ogorodnyk I. V., Livitska O. V., Baumer V. N., Slobodyanik N. S. The solid solution  $\text{K}_{3.84}\text{Ni}_{0.78}\text{Fe}_{3.19}(\text{PO}_4)_5$ . *Acta Crystallogr., Sect. E*. **2014**, E70, p. i39-i40. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у написанні статті).

11. Струтинська Н. Ю., Лівіцька О. В., Слободяник М. С., Затовський І. В. Взаємодія у розплавлених системах  $M^I\text{PO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{-}M^I\text{Cl}$ ,  $M^I$  – Li, Na, K. *Доповіді НАН України.* **2014**, №7, с. 127-131. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

12. Струтинская Н. Ю., Ливицкая О. В., Затовский И. В., Слободяник Н.С. Взаимодействие  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  с нитратными (хлоридными) расплавами щелочных металлов. *Журнал неорг. химии.* **2014**, №9, с. 1148-1152. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

13. Лівіцька О.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С. Взаємодія у системах  $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{II}\text{O}\text{-}M^I\text{NO}_3$ , де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn. *Укр. хім. журн.* **2014**, 80, №7-8, с. 84-87. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

14. Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Epple M., Prymak O. Synthesis of  $\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Functional Materials.* **2014**, 21, №3, p. 333-337. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

15. Бондаренко М.О., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С. Взаємодія у розчинах-розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Zn). *Доповіді НАН України.* **2014**, №12, с. 117-121. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

16. Струтинська Н. Ю., Бондаренко М. О., Затовський І. В., Одинець Є. В., Слободяник М. С. Синтез та дослідження складних фосфатів цеолітового типу у системі  $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-}M^{II}\text{O}$ ,  $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn. *Укр. хім. журн.* **2015**, 81, №2, с. 93-96. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

17. Strutynska N. Yu., Bondarenko M. A., Ogorodnyk I. V., Baumer V.N., Slobodyanik N. S. Crystal structure of langbeinite-related  $\text{Rb}_{0.743}\text{K}_{0.845}\text{Co}_{0.293}\text{Ti}_{1.707}(\text{PO}_4)_3$ . *Acta Crystallogr., Sect. E.* **2015**, E71, p. 251-253. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

18. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutskyu Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, Characterization, and Thermal Transformation of Poorly Crystalline Sodium- and Carbonate-Substituted Calcium Phosphate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, p. 622–629. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

19. Strutynska N., Slobodyanik N., Malysenko A., Zatovsky I., Vorona I., Prylutskyu Y., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Nosenko V. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of  $\gamma$ -Induced Defects of Nanoparticles of ( $M^I$ ,  $\text{CO}_3$ )-Containing Apatites ( $M^I$  – Na, K). *Solid State Phen.* **2015**, 230, p. 133-139. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних та участь у написанні статті).

20. Livitska O. V., Strutynska N. Yu., Zatovsky I V., Slobodyanik N. S. Chemical Interaction of Phosphates  $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  with Melted  $M^I\text{Cl}$  or  $M^I\text{NO}_3$  ( $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Zn). *Solid*

*State Phen.* **2015**, 230, p. 297-302. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

21. **Струтинська Н.Ю.**, Лівіцька О.В., Затовський І.В., Слободяник М.С. Кристалізація розчинів-розплавів системи  $K_2O-P_2O_5-Me^{III}_2O_3-Me^{II}O$  ( $Me^{III}$  – Al, Bi;  $Me^{II}$  – Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn). *Доповіді НАН України.* **2015**, №5, с. 138-143. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

22. **Strutynska N.Yu.**, Bondarenko M. A., Ogorodnyk I.V., Zatoovsky I. V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Puzan A. N. Interaction in the molten system  $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-NiO$ . Crystal structure of the langbeinite-related  $Rb_2Ni_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ . *Cryst. Res. Technol.* **2015**, 50, №7, p. 549–555. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

23. Livitska O. V., **Strutynska N.Yu.**, Zatoovsky I.V., Slobodyanik N. S. The double phosphates  $M^I M^{II} PO_4$  ( $M^I$  – Na, K;  $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Zn) – synthesis from chloride melts and characterization. *Cryst. Res. Technol.* **2015**, 50, №8, p. 626–632. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

24. Nosenko V., **Strutynska N.**, Vorona I., Zatoovsky I., Dzhagan V., Lemishko S., Epple M., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Slobodyanik N., Prylutskyu Y., Klyui N., Temchenko V. Structure of Biocompatible Coatings Produced from Hydroxyapatite Nanoparticles by Detonation Spraying. *Nanoscale Research Letters.* **2015**, 10, Is. 1, p. 1-7. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

25. **Strutynska N.Yu.**, Bondarenko M. A., Zatoovsky I.V., Babaryk A.A., Slobodyanik N.S. Interaction in the self-flux of systems  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$  ( $M^I$  – Rb, Rb/K,  $M^{II}$  – Cu, Zn). *Functional Materials.* **2015**, 22, №2, p. 269-273. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, написання статті).

26. Livitska O., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Odynets Eu., Slobodyanik N. Nitrate (chloride) melts as media for crystal growth of complex phosphates of alkali and trivalent metals. *Journal of Crystal Growth.* **2016**, 434, p. 30–35. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

27. Zatoovsky I.V., **Strutynska N.Yu.**, Ogorodnyk I. V., Baumer V. N., Yatskin M. M., Slobodyanik N.S., Odynets I.V. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group  $R\bar{3}2_1$ : synthesis and crystal structures of  $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Mn). *Structural Chemistry.* **2016**, 27, Is. 1, p. 323-330. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, написання статті).

28. **Струтинська Н.Ю.**, Бондаренко М.О., Кузьмін Р.М., Затовський І.В., Слободяник М.С. Синтез та дослідження провідності фосфатів  $Na_{5-x}M^I_xTi(PO_4)_3$  ( $M^I$  – Li, K;  $x = 0; 1,0$ ) зі структурою NASICON. *Укр. хім. журн.* **2016**, №6, с. 81-86. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, написання статті).

29. **Strutynska N.**, Bondarenko M., Slobodyanik N., Baumer V., Zatoovsky I., Bychkov K., Puzan A. Phase formation in molten system  $(Na/K)_2O-TiO_2-P_2O_5$ . Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates  $(K/Na)_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$  ( $x = 0$  and 0.357). *Cryst. Res. Technol.* **2016**, 51, Is. 10, p. 627-633. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, написання статті).

30. Livitska Ok., **Strutynska N.**, Livitska Ol., Slobodyanik N. The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization, *Functional Materials*. **2017**, 24, №3, p. 457-462. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

31. **Струтинська Н.Ю.**, Лівіцька О.В., Слободяник М.С. Синтез карбонат та боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу та їх дослідження, *Укр. хім. журн.* **2017**, 83, №6, с. 89-93. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, написання статті).

32. Ковба Я.Ю., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Баумер В.М., Огородник І.В., Бабарик А.А., Слободяник М.С. Взаємодія оксидів  $Fe_2O_3$  та  $CaO$  з розплавами  $M^I_2O-P_2O_5$  ( $M^I - Na, K$ ). В кн. Тринадцята всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ, **2012**, с.17.

33. Яцкін М.М., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Огородник І.В., Баумер В.М., Кузьмін Р.М. Синтез та будова нових потрійних фосфатів на основі дво- та тривалентних металів. В кн. Тринадцята всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ, **2012**, с.44.

34. Yatskin M.M., Zatovsky I.V., **Strutynska N.Yu.**, Baumer V.N., Slobodyanik N.S. Phase formation in the flux systems  $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-MoO_3$ . "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2012). Lviv. **2012**, p. 109-110.

35. Яцкин М.М., **Струтинская Н.Ю.**, Затовский И.В., Баумер В.Н., Слободяник Н.С., Кузьмин Р.Н. Получение, строение и электропроводные свойства новых тройных фосфатов  $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$  семейства NASICON. Конференция стран СНГ по росту кристаллов. Харьков. **2012**, с. 46.

36. Ковба Я.Ю., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Гетеровалентне заміщення в аніонній підґратці ортофосфату кальцію. В кн. Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ, **2013**, с. 32.

37. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Взаємодія у розчин-розплавах систем  $M^I_2O-P_2O_5-FeO$ , ( $M^I - Na, K$ ). В кн. Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ, **2013**, с.35.

38. Малишенко А.І., Затовський І.В., **Струтинська Н.Ю.**, Слободяник М.С., Еппле М., Приймак О. Особливості утворення карбонат заміщених апатитів у розчинах систем  $Ca(NO_3)_2-M^I_3PO_4-M^I_2CO_3$ , ( $M^I - Na, K$ ). В кн. Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ, 2013, с.36.

39. **Струтинська Н.**, Затовський І., Слободяник М., Назаренко Б., Шеховцов О. Перспективи створення нових матеріалів на основі ізо- та гетеровалентно заміщених аналогів вітлакіту. В кн.: Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Тези доповідей. Львів, **2013**, У45.

40. Малишенко А., Затовський І., **Струтинська Н.**, Слободяник М., Еппле М., Приймак О. Синтез та дослідження складнозаміщених апатитів в розчинах систем  $Ca(NO_3)_2-$

$M^I\text{H}_2\text{PO}_4\text{-}M^I_2\text{CO}_3$  ( $M^I$  – Na, K). В кн.: Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Тези доповідей. Львів. **2013**, Н41.

41. Затовський І., **Струтинська Н.**, Баумер В., Слободяник М., Огородник І. Особливості будови  $\text{KNi}_{0,93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$  – нова поліморфна модифікація фосфатів  $\text{KM}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ . В кн.: Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Тези доповідей. Львів. **2013**, Н42.

42. Затовський І., Ворона І., Малишенко А., **Струтинська Н.**, Іщенко С., Баран М., Косенко В., Поварчук В. Виникнення та природа радіаційних дефектів у термооброблених карбонатвмісних гідроксиапатитах. В кн.: Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Тези доповідей. Львів. **2013**, Н48.

43. Malysenko A.I., Slobodyanik M.S., Zatovsky I.V., **Strutynska N.Yu.**, Byeda O.O., Mischanchuk B.G. Thermal conversion of calcium (K,  $\text{CO}_3$ )-containing apatites obtained from  $\text{K}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$  system. VII<sup>th</sup> scientific international conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”. Kyiv. **2013**, p. 73.

44. **Strutynska N.Yu.**, Zatovsky I.V., Slobodyanik M.S., Dotsenko, Zubar E., Nazarenko B.P., Shekhovtsov A.N. Synthesis and luminescent properties of whitlockite-related solid solution  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ . VII<sup>th</sup> scientific international conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”. Kyiv. **2013**, p. 86.

45. Бондаренко М.О., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Взаємодія у розчин-розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M^{\text{II}}$  – Co, Ni, Zn). Синтез  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ . В кн.: П'ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ. **2014**, с.4.

46. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Дослідження взаємодії у системах  $M^I\text{PO}_3\text{-FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-}M^I\text{Cl}$ ,  $M^I$  – Li, Na, K. В кн.: П'ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ. **2014**, с.12.

47. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Синтез складних фосфатів із нітратних розплавів. Міжнародна науково-практична конференція присвячена Всесвітньому дню здоров'я, Київ. **2014**, с. 59.

48. Лівіцька О. В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І. В., Слободяник М. С. Синтез складних фосфатів тривалентних металів із розплавів нітратів лужних металів. VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2014" (ХКЧ'14). Тези доповідей. Харків. **2014**, с. 60-61.

49. Baumer V.N., Kosmyna M.B., Mateichenko P.V., Nazarenko B.P., Puzikov V.M., Ogorodnyk I.V., Slobodyanik N.S., Shekhovtsov A.N., **Strutynska N.Yu.**, Zatovsky I.V. Growth, Structure and characterization of solid solution  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$  single Crystals. "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. **2014**, p. 22-23.

50. **Strutynska N.**, Slobodyanik N., Malysenko A., Zatovsky I., Vorona I., Epple M., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Nosenko V. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of  $\gamma$ -induced defects for nanoparticles of ( $M^I$ ,  $\text{CO}_3$ )-containing apatites ( $M^I$ - Na, K) /

// "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. **2014**, p. 75-76.

51. Bondarenko M., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Kuzmin R., Slobodyanik N. Synthesis, characterization and electrical properties of glass-ceramic samples with composition  $M'_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M'$  – Li, K) / "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. **2014**, p. 113-114.

52. Livitska O., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Slobodyanik N. Interaction in the systems  $M''_2\text{P}_4\text{O}_{12}-M'\text{Cl}(M'\text{NO}_3)$  ( $M'$  – Li, Na, K;  $M''$  – Co, Ni). "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. **2014**, p. 226-227.

53. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Солеві розплави як середовище для синтезу подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів. Міжнародна науково-практична конференція присвячена Всесвітньому дню здоров'я. Київ. **2015**, с. 245.

54. Bondarenko M.O., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С., Баумер В.М., Пузан А.М. Особливості фазоформування у розчинах-розплавах системи  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$ . Будова нового  $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ . VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ'15). Тези доповідей. Харків. **2015**, с. 5.

55. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Нітратні та хлоридні розплави як середовище для синтезу подвійних фосфатів титану. VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ'15). Тези доповідей. Харків. **2015**, с. 38-39.

56. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Взаємодія у розчин-розплавах систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M'''\text{O}_3-M''\text{O}$  ( $M'''$  – Al, Bi;  $M''$  – Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn) / // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ'15). Тези доповідей. Харків. **2015**, с. 40-41.

57. Гаврильченко М.Ю., Bondarenko M.O., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С., Баумер В.М., Пузан А.М. Фосфати у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ : синтез та дослідження. В кн.: Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ. **2015**, с. 8.

58. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Синтез подвійних фосфатів  $M'M''\text{PO}_4$  у хлоридних розплавах. В кн.: Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ, **2015**, с.15.

59. Bondarenko M., **Струтинська Н.**, Затовський І., Слободяник М., Баумер В., Пузан А. Вплив природи лужного металу на кристалоутворення у розчинах-розплавах системи  $M'_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_7-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В кн.: П'ятнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». Збірка тез доповідей. Тези доповідей. Львів. **2015**, Н11.

60. Bondarenko M., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Slobodyanik N. Phase formation in the self-flux of systems  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M''\text{O}-M'''\text{O}_3$  ( $M''$  – Co, Ni, Mg,  $M'''$  – Fe, Al, Ga). VIII<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, Toulouse. **2015**, p. 105.

61. Livitska O., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Slobodyanik N., Odinets Eu. Synthesis of phosphates  $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$  and  $M^I_3M^{III}_2(PO_4)_3$  from salts melts and their investigations. VIII<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, Toulouse. **2015**, p. 107.

62. **Strutynska N.**, Bondarenko M., Zatoovsky I., Slobodyanik N., Baumer V., Puzan A. Influence of alkali metal nature on formation of complex phosphates on the base of pair  $M^{III}+Ti^{IV}$  ( $M^{III} - Fe, Al$ ). Program and book of abstracts The XX<sup>th</sup> International seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv. **2015**, p.59-60.

63. Bondarenko M., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Slobodyanik N., Baumer V., Puzan A. Interaction in the molten system  $Na_2O-K_2O-TiO_2-P_2O_5$ . Program and book of abstracts The XX<sup>th</sup> International seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv. **2015**, p. 60-61.

64. Livitska Ol., Livitska Ok., **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Slobodyanik N. Complex calcium phosphates: synthesis in molten nitrates or chlorides and characterization. Program and book of abstracts The XX<sup>th</sup> International seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv. **2015**, p. 62-63.

65. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Синтез та дослідження борвмісних кальцій фосфатів. В кн.: Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. Київ. **2016**, с. 93.

66. Бондаренко М.О., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Кузьмін Р.М., Слободяник М.С. Синтез та дослідження провідних властивостей фосфатів Nasicon-ого типу  $Na_{5-x}M^I_xTi(PO_4)_3$  ( $M^I - Li, K; x = 0; 1,0$ ). XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Тези доповідей. м. Одеса. **2016**, с.35.

67. Лівіцька О.В., **Струтинська Н.Ю.**, Затовський І.В., Слободяник М.С. Одержання складних фосфатів лужних і полівалентних металів в сольових розплавах. XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Тези доповідей. м. Одеса. 2016, с. 114.

68. **Strutynska N.**, Zatoovsky I., Slobodyanik N. NASICON-related solid solutions  $Na_{3+x}Mg_xAl_{2-x}(PO_4)_3$ : synthesis and investigation. IX<sup>th</sup> International conference in chemistry Kyiv-Toulouse, Kyiv. 2017, p. 224.

69. Гаврильченко М.Ю., **Струтинська Н.Ю.**, Слободяник М.С., Бичков К.Л. Синтез та будова складних фосфатів лангбейнітового типу за участю металів Na-K-Ti- $M^{III}$ . В кн.: Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» Тези доповідей. м. Київ. **2017**, с.48.

70. Співак А.В., **Струтинська Н.Ю.**, Слободяник М.С. Синтез, будова та властивості фосфатів у системі Na-Fe- $M^{II}$ -P-O ( $M^{II} - Mg, Co, Ni$ ). В кн.: Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. м. Київ. **2017**, с.71.

71. Шаталова А.В., **Струтинська Н.Ю.**, Слободяник М.С. Особливості формування стронційвмісних фосфатів лангбейнітового типу. В кн.: Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Тези доповідей. м. Київ. **2017**, с.77.

## АНОТАЦІЯ

**Струтинська Н.Ю. Складнооксидні фосфати одно-, дво-, тривалентних металів та титану: закономірності утворення, синтез, будова та властивості. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – Неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка Міністерство освіти і науки України, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню складних фосфатів на основі різновалентних пар  $M^{II}-M^{III}$ ,  $Ti^{IV}-M^{II}$  та  $Ti^{IV}-M^{III}$  у натрій-, калій-, рубідій- і цезійвмісних, а також змішаних лужнофосфатних системах, встановленню для них взаємозв'язків склад-будова-властивості. Встановлено критерії направлено одержання складних фосфатів з кристалічними каркасами:  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$ ,  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$ ,  $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$ ,  $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$ ,  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$  і  $[(Ti/M^n)OPO_4]$  та оптимізовано умови вирощування їх монокристалів.

Показано, що взаємний вплив пар різновалентних металів  $M^{II} - M^{III}$  та роль лужного металу при фазоформуванні визначають утворення різнометалічних сполук зі своєрідними типами кристалічних ґраток:  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$  і  $[(M^{II}/M^{III})_3(PO_4)_2P_2O_7]$  (для катіонів Na),  $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$  і  $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$  (для катіонів K) та  $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$  (для катіонів Rb). Для систем, що містили різновалентні пари  $Ti^{IV}-M^{II}$  та  $Ti^{IV}-M^{III}$  утворення складних фосфатів реалізується під впливом катіону лужного металу за принципом гетеровалентного заміщення титану в матрицях:  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$  (типу NASICON – для катіонів натрію і лангбейніту – для катіонів рубідію) та  $[(Ti/M^n)OPO_4]$  (для катіонів цезію). Показано, що в змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах ключову каркасоформуючу роль відіграє катіон лужного металу з більшою координаційною ємністю, а присутність іншого лужного металу в структурі фосфату впливає на симетрію локального оксигенового оточення різновалентних металів і властивості складних фосфатів.

Результати дослідження провідних властивостей нових синтезованих фосфатів  $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$  та  $M^I_xNa_{5-x}Ti(PO_4)_3$  сімейства NASICON вказують на перспективи їх практичного використання при створенні сучасних йонних провідників.

Встановлено взаємозв'язки між типом і ступенем хімічного модифікування катіонної і аніонної підґратки кальцій фосфатів різних структурних типів (апатитового і вітлокітового) та їх фізико-хімічними характеристиками та окреслено перспективи застосування синтезованих фосфатів.

Розроблено підходи до синтезу важливих для практичного застосування складних фосфатів лужних та дво- чи тривалентних металів із використанням розплавів нітратів та хлоридів лужних металів за порівняно короткий час та низьких температур.

**Ключові слова:** складні фосфати, розчин-розплави, кристалізація, розплавний синтез, NASICON, лангбейніт, цеоліт, апатит, вітлокіт, кристалічна будова, фізико-хімічні методи дослідження, імпедансна спектроскопія.

## АННОТАЦИЯ

**Струтинская Н.Ю. Сложнооксидные фосфаты одно-, двух-, трехвалентных металлов и титана: закономерности образования, синтез, строение и свойства. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2017.

В диссертации проанализированы и обобщены закономерности образования сложных фосфатов щелочных и пар разновалентных металлов  $M^I-M^{III}$ ,  $Ti^{IV}-M^I$  и  $Ti^{IV}-M^{III}$  в натрий-, калий-, рубидий- и цезийсодержащих многокомпонентных системах. Установлены критерии для целенаправленного получения сложных фосфатов с кристаллическими каркасами:  $[M^I M^{III}(PO_4)_3]$ ,  $[M^I M^{III}(PO_4)_2]$ ,  $[M^I M^{III}_3(PO_4)_5]$ ,  $[M^I_2 M^{III}(PO_4)_3]$ ,  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$ ,  $[(Ti/M^n)OPO_4]$  и оптимизированы условия выращивания их монокристаллов. Показаны возможности влияния на локальное кислородное окружение каркасообразующих поливалентных металлов ( $M^I$  и  $M^{III}$ ) с изменением их координационного числа от 6 до 4 путем варьирования природы катиона щелочного металла, что способствует образованию сложных фосфатов различного строения и свойств. Установлено, что формирование каркаса  $[M^I M^{III}(PO_4)_3]$  типа NASICON определяется размерами трехвалентного металла, а его симметрия – разницей в размерах  $M^I$  и  $M^{III}$ : при незначительной разнице (до 12%) каркас построен из блоков  $\{(M^I/M^{III})_2(PO_4)_3\}$ , а в случае существенной разницы (от 25%) – образуются два типа блоков  $\{M^I_2(PO_4)_3\}$  и  $\{M^{III}_2(PO_4)_3\}$ . Установлено, что при увеличении количества катионов калия в системе усиливается его влияние на локальное кислородное окружение  $M^I$  и  $M^{III}$  с формированием полиэдров  $(M^I/M^{III})O_5$ . Последнее определяет образование соединений с кристаллическими каркасами:  $[M^I M^{III}(PO_4)_2]$  (построен с полиэдров  $(M^I/M^{III})O_6$  и  $(M^I/M^{III})O_5$ ) и  $[M^I M^{III}_3(PO_4)_5]$  (построен только с полиэдров  $(M^I/M^{III})O_5$ ). Показано, что формирование фосфатов с каркасами  $[M^I_2 M^{III}(PO_4)_3]$  и  $[(Ti/M^n)OPO_4]$  возможно только в случае присутствия в системе катионов щелочных металлов значительных размеров (рубидий и цезий). Для фосфатов лангбейнитового типа  $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$  увеличивается степень деформации строительных элементов каркаса (полиэдров  $(Ti/M^n)O_6$ ) при комбинировании определенных пар катионов щелочных металлов.

Для новых соединений NASICON-ового типа определены способы улучшения проводящих свойств путем изменения природы каркасообразующих металлов  $M^I$  и  $M^{III}$  (для фосфатов  $Na_4 M^I M^{III}(PO_4)_3$ ) или частичного замещения катионов натрия катионами лития (для  $M^I_x Na_{4-x} M^I M^{III}(PO_4)_3$  и  $M^I_x Na_{5-x} Ti(PO_4)_3$ ).

Установлено, что частичное замещение фосфат-ионов карбонат-ионами в кальций фосфате способствует реализации гетеровалентного замещения катионов кальция катионами щелочного металла (в большей степени катионами калия) и увеличению степени допирования сложнозамещенных кальций фосфатов микроэлементами (ионами цинка и купрума). Показано влияние природы катионного допанта (натрия или калия) на

термическую устойчивость кальций фосфатов при их до температуры 700°C: повышение агрегативной устойчивости частиц при их легировании катионами калия и стабилизации карбонатных групп в матрице при ее одновременном допировании катионами натрия.

Впервые показаны возможности реализации комбинированого замещения в анионной подрешетке кальций фосфатов апатитового типа с локализацией  $\text{VO}_2$ -группы в позиции А-типа и присутствием карбонат- и борат-ионов в позиции фосфата (Б-тип).

Установленные корреляции между типом и степенью замещения в анионной и катионной подрешетках для фосфатов  $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$  и шириной запрещенной зоны указывают на перспективы разработки на их основе эффективных фотокатализаторов.

Показано преимущества использования расплавов нитратов и хлоридов щелочных металлов в качестве среды для образования сложных фосфатов щелочных, двух- и трехвалентных металлов.

**Ключевые слова:** сложные фосфаты, растворы-расплавы, кристаллизация, расплавный синтез, NASICON, лангбейнит, цеолит, апатит, витлокит, кристаллическое строение, физико-химические методы исследования, импедансная спектроскопия.

## SUMMARY

**Strutynska N.Yu. Complex oxide phosphates of one-, bi, trivalent metals and titanium: the regularities of their formation, synthesis, crystal structure and properties. – Manuscript.**

Thesis for a Doctor degree, speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry. –Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv 2017.

The thesis is devoted to the synthesis and investigation of complex phosphates based on the pairs  $M^I-M^{III}$ ,  $\text{Ti}^{IV}-M^I$  and  $\text{Ti}^{IV}-M^{III}$  in the sodium-, potassium-, cesium-containing and mixed alkaline metals phosphate systems, establishing of relationship between their composition, structure and properties. The criterias of purposeful isolation of the complex phosphates with frameworks:  $[(M^I M^{III}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $[M^I M^{III}(\text{PO}_4)_2]$ ,  $[M^I M^{III}_3(\text{PO}_4)_5]$ ,  $[M^I_2 M^{III}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $[(M^I/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$  and  $[(M^I/\text{Ti})\text{OPO}_4]$  are defined; conditions of their single crystals growth are established. The influence of different valent metals nature ( $M^I$  and  $M^{III}$ ) and role of alkaline metal during phase formation determines the crystalization of compounds with frameworks  $[M^I M^{III}(\text{PO}_4)_3]$  and  $[(M^I/M^{III})_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$  (for sodium cation),  $[M^I M^{III}(\text{PO}_4)_2]$  and  $[M^I M^{III}_3(\text{PO}_4)_5]$  (for potassium cation) and  $[M^I_2 M^{III}(\text{PO}_4)_3]$  (for rubidium cation). In the case of pairs  $\text{Ti}^{IV}-M^I$  and  $\text{Ti}^{IV}-M^{III}$  the complex phosphates form under the influence of alkaline metals at the principle of aliovalent substitution of titanium atom in matrixes  $[(\text{Ti}/M^I)_2(\text{PO}_4)_3]$  (NASICON-related for sodium and langbeinite-related for rubidium cations) and  $[(\text{Ti}/M^I)\text{OPO}_4]$  (for cesium cation). For mixed alkaline metal phosphates melts the alkaline metal with more coordination ability plays the key role in structure formation while the presence of other  $M^I$  influences on local oxygen environment of polyvalent metals and properties of complex phosphates.

Results of conductivity properties investigation for new prepared NASICON-related complex phosphates  $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{M}_x^{\text{I}}\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  indicate the perspective of their practical application for creation of modern ionic conductors.

Interconnections between type and degree of chemical modification of anionic and cationic sublattices of apatite- or whitlockite-related calcium phosphates and their physical-chemical characteristics are established. The perspectives of practical using of synthesized phosphates are described.

Approaches to synthesis of complex phosphates of alkaline and bi- or trivalent metals, which are important for the practical application, using alkaline metal nitrate and chloride melts at substantially lower temperatures and the duration of the preparation of compounds were developed.

**Keywords:** complex phosphates, self-flux, crystallization, molten synthesis, NASICON, langbeinite, zeolite, apatite, whitlockite, crystal structure, physico-chemical methods, impedance spectroscopy.