

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ  
УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**ОДИНЕЦЬ ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 546.02/.05□18'(882+883)

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНООКСИДНИХ  
КАРКАСНИХ СПОЛУК НІОБІЮ І ТАНТАЛУ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2011

## Дисертація на правах рукопису.

**Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка**

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

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Копілевич Володимир Абрамович**,  
Національний університет біоресурсів і  
природокористування України, м. Київ,  
директор природничо-гуманітарного  
навчально-наукового інституту

доктор хімічних наук, професор  
**Дубок Віталій Андрійович**,  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. Францевича, м. Київ, завідувач відділу  
аналітичних методів досліджень і стандартизації

Захист відбудеться «30» січня 2012 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет.

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

Автореферат розісланий «16» грудня 2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради, д.х.н., професор



О.В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Оксидні матеріали на основі вольфрамових бронз (ВБ) володіють рядом корисних фізико-хімічних властивостей і застосовуються як провідники, діелектричні або фотокаталітичні матеріали, тощо. Будова фосфатів ніобію і вольфраму виявляється топологічно пов'язаною зі структурою сполук ВБ-групи. Кристалічні каркаси цих фосфатів формуються з вершинного, реберного або змішаного поєднання октаедричних та тетраедричних елементів, що забезпечує варіативність типів побудови аніонних підґраток даного класу сполук і обумовлює особливості розташування катіонної частини каркасу. Проте, на сьогодні невідомі рішення, які дозволяють модифікувати оксидний аніонний остов за допомогою неорганічних оксоаніонів, зокрема ортофосфатів. Існуючий об'єм інформації про складні фосфати ніобію споріднених до ВБ-групи обмежений описом особливостей їх просторової будови, а стратегія їх синтезу має феноменологічний характер. Систематичний розгляд кореляцій між будовою і властивостями цих сполук також відсутній. Відкритим залишається питання взаємозв'язку сполук групи оксидних бронз із відповідними їм складними фосфатами. Розв'язання даної проблеми дозволяє прогнозовано підходити до синтезу складних фосфатів споріднених до ВБ-групи. Тому з'ясування закономірностей утворення нових сполук цього ряду, дослідження їх будови та властивостей є актуальним завданням для одержання нових функціональних матриць з комплексом цінних оптичних та електрофізичних характеристик.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано у рамках систематичних досліджень по синтезу складних оксидних сполук із високотемпературних розчин-розплавів, вивченню їх властивостей, які здійснюються на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з держбюджетною темою: "Вплив складу, структури та методів одержання на властивості оксидних керамічних та монокристалічних матеріалів" (номер державної реєстрації 0106 U005892).

**Мета і задачі дослідження.** Встановити основні закономірності процесів фазоутворення у фосфатно-молібдатних розчин-розплавах лужних металів на основі титану/цирконію, ніобію/танталу; з'ясувати особливості входження аніонів  $PO_4^{3-}$  в кристалічний каркас складних оксидів; одержати нові фосфати зі структурою спорідненою до ВБ, а також встановити кореляції між будовою та властивостями отриманих сполук.

Для досягнення поставленої мети було вирішено ряд наступних задач:

1. Встановити умови формування складних фосфатів з використанням складнооксидних сполук на основі танталу, в якості вихідних реагентів, в умовах розчин-розплавної кристалізації.

2. Розробити ефективні методики синтезу ніобій- і танталвмісних фосфатів у багатокомпонентних розчин-розплавних середовищах, що дозволить вирощувати монофазні висококристалічні зразки.
3. Встановити будову ряду нових складнооксидних сполук на основі ніобію і танталу та виявити особливості формування їх кристалічних каркасів у залежності від складу.
4. Дослідити, чи можливий перебіг йонного обміну в катіонній підгратці ряду синтезованих фосфатів на основі ніобію/танталу, експериментальним шляхом оцінити йонну провідність та нелінійно-оптичні властивості, а також розглянути подальші перспективи їх практичного застосування.

*Об'єктом дослідження* є розчин-розплави систем  $K_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$  ( $M^V = Nb, Ta$ );  $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^I = Na, Li$ );  $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ );  $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ );  $K(TaO_2)_2PO_4-M^I NO_3$ ,  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5-M^I NO_3$  та  $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5-M^I NO_3$  ( $M^I = Na, Li, Ag$ ;  $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ ;  $0 \leq x \leq 0.73$ ) та сполуки типу  $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$ ,  $K_2(NbO_2)P_2O_7$ ,  $K_{1.92}Nb_{1.82}PO_8$ ,  $M^I_2Ta_4O_{11}$ ,  $M^I(TaO_2)_2PO_4$  ( $M^I = K, Na$ ),  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ ,  $K_3Ta_5P_2O_{19}$ ,  $K_3Ta_6P_4O_{26}$ ,  $KTi_2Ta_5O_{17}$ ,  $K_3M^{IV}M^V_7O_{21}$ ,  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  і ряд ізоструктурних твердих розчинів  $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ,  $K_{3-y}M^I_yTa_8O_{14}(PO_4)_5$  і  $M^I_yK_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^I = Li, Na, Ag$ ;  $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ ;  $2.00 \leq x \leq 2.73$ ,  $1.87 \leq y \leq 3.59$ ).

*Предмет дослідження:* з'ясування закономірностей формування кристалічних фаз складних фосфатів на основі ніобію або танталу зі структурою вольфрамівих бронз у багатокомпонентних фосфатно-молібдатних розчин-розплавах; виявлення взаємозв'язків між фосфатами ніобію і танталу та оксидними бронзами.

*Методи дослідження:* кристалічні зразки синтезували розчин-розплавною кристалізацією та методом йонного обміну у сольових розплавах. Елементний склад сполук визначали за допомогою рентгенспектрального флуоресцентного аналізу. Будову та ряд спектральних характеристик досліджували рентгеноструктурним аналізом порошків та монокристалів, ІЧ- та електронною спектроскопією. Встановлення температур розкладу (плавлення) сполук виконували за допомогою ТГ-ДТА аналізу. Для ряду зразків проведено дослідження нелінійно-оптичних характеристик. Вимірювання провідності здійснювали методом імпедансної спектроскопії.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше проведені систематичні дослідження закономірностей утворення складних фосфатів на основі ніобію і танталу у багатокомпонентних фосфатно-молібдатних системах  $K_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$  ( $M^V = Nb, Ta$ );  $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^I = Na, Li$ );  $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ );  $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ ). Визначено взаємозв'язок між співвідношенням компонентів у вихідному розчин-розплаві та складом

одержаних кристалічних фаз. Методом “м’якої” хімії (йонний обмін) в системах  $K(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4-M^I\text{NO}_3$  та  $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5-M^I\text{NO}_3$  ( $M^I = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}$ ;  $M^{IV} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $M^V = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $2.00 \leq x \leq 2.73$ ) досліджена можливість модифікації катіонної підґратки кристалічного каркасу складних фосфатів танталу.

Визначена кристалічна структура нових фосфатів ніобію і танталу, топологічно пов’язаних зі сполуками ВВ-групи, та складних оксидів на основі титану, цирконію і танталу ізоструктурного оксидним бронзам  $A_3B_8O_{21}$ -типу. Встановлено взаємозв’язок між будовою і спектральними характеристиками ряду синтезованих складних фосфатів.

Для одержаних фосфатів танталу здійснено вимірювання сигналу генерації другої гармоніки (ГДГ) та провідності полікристалічних зразків, а також, з метою оцінки ширини забороненої зони, проведено зйомку електронних спектрів дифузного відбиття. На основі отриманих результатів проведено кореляційний аналіз між будовою та властивостями.

**Практичне значення одержаних результатів.** На прикладі  $M^I(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  ( $M^I = \text{Na}, \text{K}$ ) та  $K_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  підтверджений взаємозв’язок сполук групи оксидних бронз із спорідненими складними фосфатами та запропоновано принципово новий спосіб пояснення процесу входження тетраедрів  $\text{PO}_4$  в октаедричну решітку оксиду, що дозволяє прогнозовано підходити до синтезу фосфатів на основі танталу.

Показана можливість практичного застосування складних фосфатів загального складу  $M'_{1/3}M''_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  ( $M' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ,  $M'' = \text{Na}, \text{K}$ ) в якості нових поліфункціональних матеріалів з нелінійно-оптичними ( $\text{Li}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ), каталітичними ( $\text{Na}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ) та суперйонними ( $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ) властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертант особисто здійснював експериментальні дослідження, обробку та попередній аналіз отриманих результатів, приймав активну участь у плануванні і постановці задач роботи, остаточній інтерпретації результатів рентгеноструктурних досліджень. Постановка первинних задач, обговорення та остаточний аналіз результатів експерименту проводились за участю наукового керівника член-кор. НАН України, д.х.н., проф. Слободяника М.С.<sup>1</sup> та наукового консультанта, к.х.н., м.н.с. Бабарика А.А.<sup>1</sup> Рентгеноструктурний аналіз проведено у співробітництві з к.х.н., с.н.с. Баумером В.М.<sup>2</sup> і д.х.н., проф. Шишкіним О.В.<sup>2</sup>. Масиви експериментальних відбиттів полікристалічних зразків були отримані разом з к.х.н., м.н.с. Бабариком А.А.<sup>1</sup>, Борманом Х.<sup>3</sup> та Процем Ю.М.<sup>3</sup>. Рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз проведено спільно з к.х.н., м.н.с.

<sup>1</sup>—Кафедра неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

<sup>2</sup>—НТК „Інститут монокристалів” НАН України, м. Харків.

<sup>3</sup>—Інститут Макса Планка хімічної фізики твердих тіл, м. Дрезден, Німеччина (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Deutschland).

<sup>4</sup>—Кафедра фізики Запорізької державної інженерної академії, м. Запоріжжя.

Бабариком А.А.<sup>1</sup> Запис ІЧ-спектрів виконано інженером Ліціс О.О.<sup>1</sup>, електронних спектрів дифузного відбиття асист. Костенко Л.С.<sup>1</sup> Нелінійно-оптичні властивості досліджено за сприяння д.х.н., с.н.с. Просвірніна А.Л.<sup>4</sup> та д.х.н., проф. Оселедчика Ю.С.<sup>4</sup> Дослідження провідності здійснювалися спільно з інженером І-категорії Кузьмінім Р.М.<sup>1</sup> ТГ-ДТА аналіз виконано у співробітництві з Хофманом Ш.<sup>3</sup>

**Апробація роботи.** Основні результати роботи представлено у вигляді трьох стендових доповідей на V<sup>th</sup> Scientific international conference in chemistry “Kiev–Toulouse” (Київ, 2009), науковому міжнародному семінарі “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application” (Львів, 2009), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії (Харків, 2011) та двох усних доповідей на XI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2010) і III міжнародній конференції “Crystal Materials`2010” (Харків, 2010).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладено у 3 статтях та 5 тезах доповідей на наукових конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація викладена на 150 сторінках і складається зі вступної частини, 6 розділів, висновків та переліку використаних джерел (224 найменувань), містить 53 рисунки, 28 таблиць і 1 додаток.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обговорена актуальність роботи, визначено її мету та задачі дослідження, викладено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У **першому** розділі представлено огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Розглянуто найбільш поширені методи синтезу складнооксидних сполук на основі титану, цирконію, ніобію і танталу. Проаналізовано особливості будови складних оксидів та фосфатів ніобію і танталу зі структурою вольфрамових бронз. Наведені області застосування досліджуваних сполук.

З літературного огляду зроблено висновки, що обґрунтовують задачі дослідження – встановлення кореляцій між хімічним складом, кристалічною будовою та властивостями цих сполук.

У **другому** розділі наведено перелік використаних у роботі вихідних препаратів та методики синтезу складнооксидних сполук *d*-металів четвертої і п'ятої групи у фосфатно-молібдатних розчин-розплавах, а також йонним обміном. Описано використані фізико-хімічні та аналітичні методи ідентифікації, аналізу та дослідження властивостей синтезованих сполук.

У **третьому** розділі представлено результати досліджень взаємодії та закономірності кристалізації складнооксидних сполук у фосфатно-молібдатних розчин-розплавах.

При дослідженні процесів фазоутворення у псевдо-четверній системі  $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  виявлено концентраційні межі полів кристалізації сполук двох типів: полініобатів та складних фосфатів калію (рис. 1).

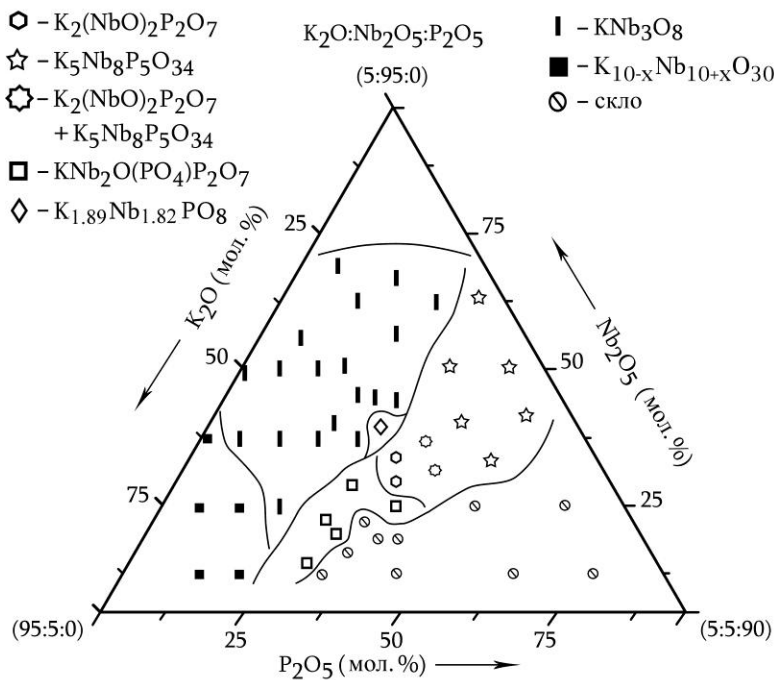


Рис. 1. Переріз діаграми стану псевдо-четверної системи  $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ( $Nb/Mo \approx 0.64$ ).

Встановлено, що підвищення концентрації оксиду фосфору (V) в початковому розплаві сприяє формуванню складних фосфатів. Верхня концентраційна межа областей кристалізації ніобій-вмісних фосфатів калію прилягає до області формування полініобатів. Дані рентгенофазового аналізу свідчать про наявність в межах мольних співвідношень компонентів  $K_2O:Nb_2O_5:P_2O_5 = (1.13-2.70):(0.50-4.00):1.00$  в інтервалі температур від  $800$  до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  поряд з ідентифікованим складним фосфатом  $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$ , ряду нових монокристалічних фаз. Параметри елементарних комірок цих сполук наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Розраховані параметри елементарних комірок для отриманих фосфатів

Сполука	Сингонія	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки				
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$	монокл.	$P2/c$	20.710(5)	6.447(5)	13.898(1)	125.1(4)	1517.6(2)
$K_2(NbO)_2P_2O_7$	ромб.	$Pmmm$	21.195(5)	12.322(6)	7.149(5)	90.00	1867.3(4)
$K_{1.90}Nb_{1.82}PO_8$	монокл.	$P2/m$	17.134(5)	7.246(1)	16.800(6)	111.5(8)	1939.6(8)
$KNb_2O(PO_4)P_2O_7$	ромб.	$Pmmm$	18.769(4)	17.483(7)	5.044(9)	90.00	1655.5(7)

Зі зростанням співвідношень K/P та K/Nb ступінь конденсації аніонних фрагментів знижується, спостерігається перехід від  $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$  (0.03–0.33) до  $K_2(NbO)_2P_2O_7$  (0.33–0.53) і  $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$  (0.60–1.29). В свою чергу зниження кількості ніобію у складі вказаних фосфато-ніобатів калію ( $Nb/P = 1.60, 1.00$  і  $0.67$ , відповідно) зумовлене зміною рівноважної концентрації оксиду ніобію (V) в розплаві.

Зважаючи на меншу розчинність оксиду танталу (V) у псевдо-четвертній системі  $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ , дослідження проводили при вищій температурі (1100 °C) в області збагаченій оксидом фосфору (> 25 мол. %).

Аналіз продуктів кристалізації показав, що на відміну від системи, яка містить у своєму складі оксид ніобію (V), у псевдо-четвертній системі  $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  характер фазоутворення змінюється зі зміною кількості димолібдату калію. Було виявлено, що надлишок молібдатної компоненти ( $Ta/Mo = 0.04-0.14$ ) у розчин-розплав викликає формування сполук оксидного типу.

При співвідношенні  $Ta/Mo$  в діапазоні значень 0.22–0.33 у системі  $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  встановлено концентраційні межі полів кристалізації сполук двох типів: складних оксидів і фосфатів танталу. Збільшення вмісту оксиду танталу (V) по відношенню до димолібдату калію в системі з 0.04 до 0.33 викликає зсув полів кристалізації оксидів танталу ВБ-типу в область збіднену на фосфор ( $\leq 25$  мол. %) (рис. 2).

Після дванадцятигодинної витримки вихідних сумішей в ізотермічних умовах (1100 °C) в області співвідношень  $xK_2O-yTa_2O_5-zP_2O_5$  ( $x = 7-23$  мол. %;  $y = 10-50$  мол. %;  $z = 40-75$  мол. %) при охолодженні до 980 °C спостерігається поступове помутніння розплаву. На дні тигля з'являються кристалічні зародки складних фосфатів танталу зі структурою характерною для сполук сімейства вольфрамових бронз (ВБ) (рис. 2). Сумарний вихід продуктів кристалізації становить 61–77 мас. % (у перерахунку на масу танталу).

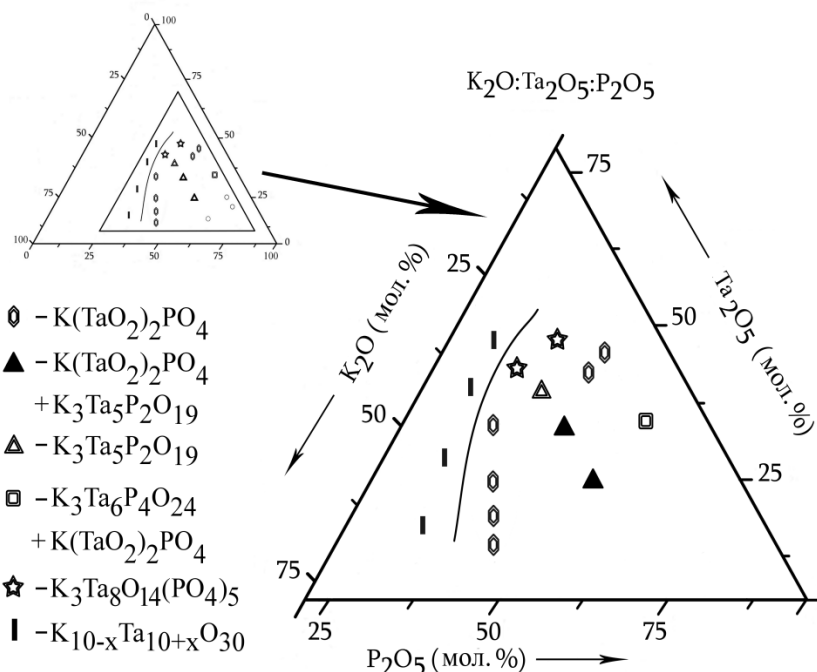


Рис. 2. Продукти розчин-розплавної кристалізації у системі  $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  при співвідношенні  $Ta/Mo$  на рівні 0.25 ( $T_{кр.} = 750$  °C).

В інтервалі співвідношень  $xK_2O-yTa_2O_5-zP_2O_5$  ( $x = 31.5-42.9$  мол. %;  $y = 14.3-33.3$  мол. %;  $z = 33.3-42.9$  мол. %) і температурі 950–800 °C зафіксовано формування монокристалів нового фосфату танталу зі складом, що відповідає формулі  $K(TaO_2)_2PO_4$ . Елементний склад визначали методом безеталонного РСФА. За результатами індексування дана сполука кристалізується в тригональній сингонії (пр. гр.  $R32$ ). Розраховані параметри елементарної

комірки є наступними:  $a = 13.35660(10) \text{ \AA}$ ;  $c = 10.31740(10) \text{ \AA}$ ;  $V = 1594.02(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 9$ .

При переході до розчин-розплавів збагачених оксидом фосфору ( $x = 7.1\text{--}31.5$  мол. %;  $y = 25.0\text{--}46.4$  мол. %;  $z = 44.9\text{--}65.0$  мол. %) в тому ж самому температурному діапазоні формування кристалів  $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  супроводжується появою нових фосфатних фаз  $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$  та  $\text{K}_3\text{Ta}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ . Аналіз положення та інтенсивності рефлексів одержаних рентгенофазовим дослідженням порошку узгоджуються з даними наведеними в літературі для фосфато-ніобатних бронз, а саме:  $\text{Rb}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$  (PDF2+ #00-082-2075) та  $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$  (PDF2+ #00-047-0129).

Виявлено, що збільшення частки  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  з 32.9 до 40.0 мол. % сприяє кристалізації індивідуальної фази  $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$  без домішок  $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ . Подібно до ніобійвмісних похідних, складний фосфат  $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$  можна формально представити, як продукт взаємодії складного фосфату танталу і метатанталату калію,  $[\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_8]_2 \cdot \text{KTaO}_3$ .

Фазоутворення призматичних безбарвних кристалів складного фосфату  $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  із структурного змішаним вольфрамовим бронзам (ЗВБ) спостерігається при  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  і мольному співвідношенні  $\text{K}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5 = (0.25\text{--}0.48):1.00:(0.63\text{--}0.75)$ . За результатами рентгенофазового аналізу дифракційний профіль даної сполуки співпадає з картками  $\text{K}_2\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{O}_{13}$  (PDF2+ #00-052-0630) та  $\text{K}_4\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$  (PDF2+ #00-080-1554). Вказаний фосфат кристалізується в моноклінній сингонії (пр. гр.  $P2/c$ ) з розрахованими параметрами елементарної комірки:  $a = 13.8436(5) \text{ \AA}$ ;  $b = 6.4099(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 16.9552(6) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 96.965(3) \text{ }^\circ$ ;  $V = 1493.44(9) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ .

В ході проведених експериментальних досліджень було встановлено, що крім концентрації розчинника характер фазоутворення у псевдо-четверній системі  $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  також залежить від часу гомогенізації в ізотермічних умовах ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), що пояснюється низькою швидкістю взаємодії та розчинення оксиду танталу у фосфатно-молібдатних розплавах. Однак, варто відзначити, що уповільнена взаємодія  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  з розплавом дає змогу безпосередньо спостерігати за динамікою термохімічних перетворень. Спочатку нерозчинний донний залишок складається виключно з тугоплавкого оксиду танталу (V) ( $t_{\text{пл.}} \sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Після  $> 6$  годин експозиційної витримки в ізотермічних умовах при освітленні на поверхні осаду візуально спостерігається дрібнокристалічний порошок. Кристалізація до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  відібраного за цих умов гомогенного розплаву не приводить до утворення кристалічних фаз, так як розплав збіднений танталом. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії було встановлено, що в продуктах реакції (експозиція 6 годин) переважають складні оксиди загального складу  $\text{K}_{10-x}\text{Ta}_{10+x}\text{O}_{30}$  зі структурою ТВБ (тетрагональних вольфрамових бронз). Збільшення експозиційного часу до дванадцяти годин призводить до кристалізації фосфатів танталу.

У системах  $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta$ ) при мольних співвідношеннях  $KPO_3/M^{IV}O_2/M^V_2O_5/K_2Mo_2O_7 = (2.0-4.0)/(0.8-1.0)/(1.0-1.2)/(1.5-4.0)$  спостерігається утворення ряду твердих розчинів ізоструктурних до  $\alpha$ -модифікації фосфато-ніобату  $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$  (табл. 2). Структуроутворення за даним типом фосфато-ніобатних бронз, очевидно, викликане присутністю надлишку оксидів п'ятивалентних металів ( $M^{IV}O_2/M^V_2O_5 < 1$ ) у початковому розчин-розплаві.

Таблиця 2

Розраховані параметри елементарних комірок для складних фосфатів загальної формули  $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta; 2.00 \leq x \leq 2.73$ , пр. гр.  $P2/n$ )

Сполука	Параметри елементарної комірки				
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$	13.7979(5)	6.4133(2)	16.8994(4)	96.667(3)	1485.32(8)
$K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$	13.7808(2)	6.4206(1)	16.8996(2)	97.012(1)	1484.11(4)
$K_5Zr_2Nb_6O_{14}(PO_4)_5$	14.026(3)	6.521(5)	17.096(1)	96.42(1)	1554.0(4)
$K_5Zr_2Ta_6O_{14}(PO_4)_5$	13.749(5)	6.514(6)	17.797(7)	98.64(4)	1576.0(9)

При кристалізації в розчин-розплавах *систем*  $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^I = Li, Na$ ) у діапазоні співвідношень вихідних компонентів  $M^I/P = 1.0$ ,  $Ta/P = 0.33-0.5$  і  $Ta/Mo = 0.14-0.20$  в температурному інтервалі  $1000-850^\circ C$  було зафіксовано формування безбарвних монокристалів складних фосфатів з лінійними розмірами  $0.7-1.5$  мм. За результатами рентгенофазового аналізу дифракційні профілі отриманих сполук збігаються з карткою  $NaRb_2Nb_6P_3O_{24}$  (PDF2+ #00-085-2484) (табл. 3).

Таблиця 3

Параметри елементарної комірки  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  ( $M^I = Li, Na$ ) (тригональна сингонія, пр. гр.  $R32, Z = 9$ )

Сполука	Параметри елементарної комірки		
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	13.3019(10)	10.3425(2)	1584.8(3)
$Li_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	13.2355(8)	10.3765(5)	1574.2(4)

У четвертому розділі, на прикладі розчин-розплавної взаємодії у системах  $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$  ( $M^I = Na, K$ , системи **I** і **II**, відповідно) та  $K_2O-TiO_2-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  (система **III**), розглянуто можливий шлях формування складних фосфатів, який підтверджує взаємозв'язок цієї групи сполук зі спорідненими оксидними бронзами.

За результатами дослідження розчин-розплавів систем **I** і **II** ( $M^I/P = 1$ ;  $Ta/P = 2$ ;  $Ta/Mo = 0.45 \div 0.77$ ) та **III** ( $K/P = 1.0$ ;  $Ta/P = 1$ ;  $Ti/P = 0.5$ ;  $(Ti+Ta)/Mo = 0.14 \div 0.21$ ) виявлено, що продукти кристалізації містять суміш оксидної та

фосфатної фаз зі структурою характерною для сполук бронзового типу. При дванадцятигодинній витримці в ізотермічних умовах в цих розплавах відбувається формування складних фосфатів,  $\text{Na}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  (I),  $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  (II) та  $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  (III). Зменшення часу гомогенізації до шести годин призводить до появи домішки складних оксидів  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  (I),  $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  (II) та  $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$  (III), відповідно, що вказує на ступінчастий характер взаємодії в розплавному середовищі.

Отримані сполуки досліджували методом РФА. Тривимірний каркас оксидів  $M^I_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  ( $M^I = \text{Na}, \text{K}$ ) складається з пентагональних пірамід  $\text{TaO}_7$ , сполучених через спільні ребра, та ізольованих октаедрів  $\text{TaO}_6$ , тоді як зигзагоподібні шари змішаного титанато-танталату калію  $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$  побудовані з об'єднаних спільними ребрами по три і чотири октаедри  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) ланцюгів.

Згідно з третім правилом Полінга зв'язування через спільні ребра та грані, внаслідок зростання електростатичного відштовхування близько розташованих катіонів  $d^0$  елементів призводить до зниження стабільності кристалічного каркасу, тому ймовірний шлях утворення складних фосфатів ґрунтується на ідеї, що тетраедри  $\text{PO}_4$  доповнюють оксидний каркас в місцях з найвищим структурним напруженням. Формування фаз складних фосфатів супроводжується розривом найбільш напружених зв'язків  $M\text{--O--}M$  ( $M = \text{Ta}$  або  $\text{Ti/Ta}$ ) і заміною місткових атомів кисню в складних оксидах на тетраедри  $\text{PO}_4$  (рис. 3). Цей процес нагадує утворення гетерополісполук і схематично може бути представлений наступним рівняннями:

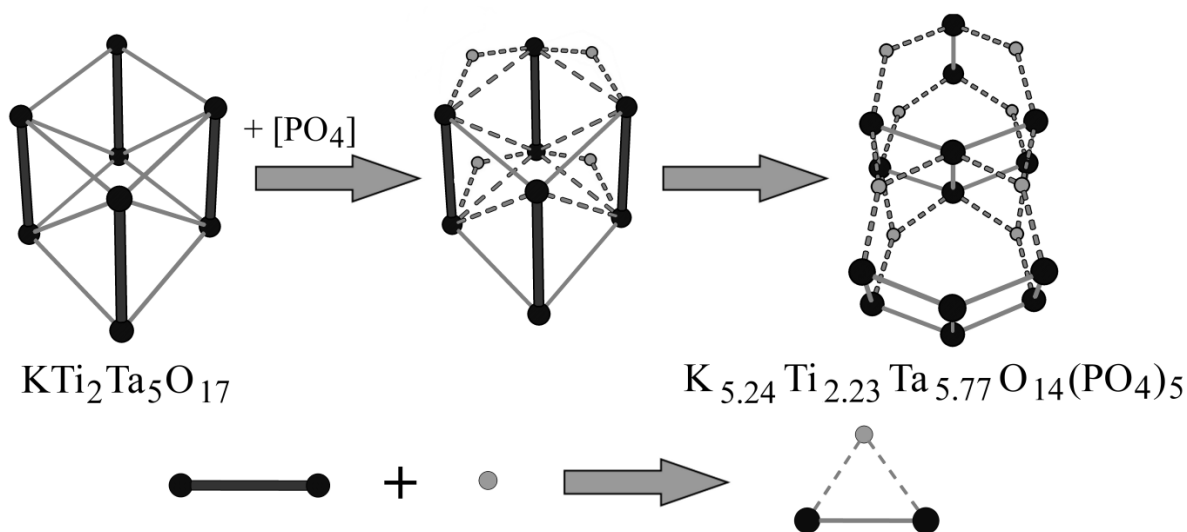
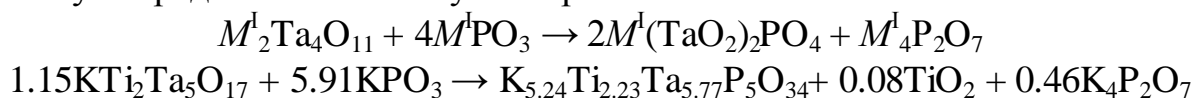
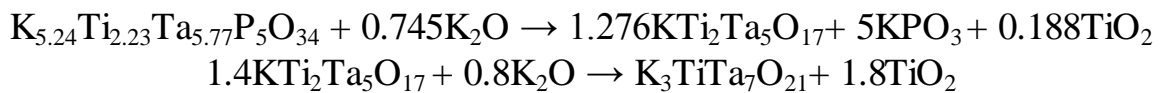


Рис. 3. Графічне представлення процесу входження тетраедрів  $\text{PO}_4$  в кристалічну гратку оксиду  $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$ : чорні вузли – октаедри  $(\text{Ti}/\text{Ta})\text{O}_6$ , сірі – тетраедри  $\text{PO}_4$ ; світло-сірі зв'язки з'єднують октаедри  $(\text{Ti}/\text{Ta})\text{O}_6$  через спільні кисневі вершини, темно-сірі зв'язки – через спільні ребра, штрихпунктирні сірі зв'язки з'єднують октаедри  $(\text{Ti}/\text{Ta})\text{O}_6$  і тетраедри  $\text{PO}_4$  через спільні кисневі вершини.

Для підтвердження висунутої нами гіпотези був проведений “ретросинтез”, в якому досліджувалась можливість зворотнього перетворення фосфату в оксид. Складний фосфат в суміші з оксидом калію розчиняли при 1100 °С. В результаті високотемпературної взаємодії при охолодженні з розплаву виділялась тверда фаза. За даними рентгенофазового аналізу зафіксувати присутність вихідного складного оксиду не вдалось, натомість відбувається формування оксиду складу  $K_3TiTa_7O_{21}$ , з нижчим ступенем конденсації октаедричних фрагментів. Цю сполуку можна розглядати, як наступну стадію деполімеризації складного оксиду  $KTi_2Ta_5O_{17}$ . Такий висновок підтверджується тим, що в системах, які містили оксиди Ti і Nb та Zr і Ta вдалось отримати лише сполуки типу  $K_3TiTa_7O_{21}$ .

Схема відповідних перетворень наведена нижче:



**П'ятий** розділ присвячено структурним дослідженням одержаних складнооксидних сполук та аналізу взаємозв'язків між їх складом, будовою та умовами отримання. РСА кристалів проведено для шести синтезованих сполук (табл. 4).

Таблиця 4

Результати РСА для кристалів складнооксидних сполук на основі ніобію і танталу

Сполука	Параметри ґратки	Отримані фактори збіжності
$K_3ZrTa_7O_{21}$	Пр. гр. $P6_3/mcm$ , $a = 9.1330(3)$ , $c = 12.1921(6)$ Å, $V = 880.72(6)$ Å <sup>3</sup> , $Z = 2$	$R_1^* = 0.049$ , $wR_2^{**} = 0.092$ , $S^{***} = 1.009$ , ( $\Delta\rho$ ) = 4.369 i -2.890 e·Å <sup>-3</sup>
$K(TaO_2)_2PO_4$	Пр. гр. $R32$ , $a = 13.35660(10)$ , $c = 10.31740(10)$ Å, $V = 1594.02(2)$ Å <sup>3</sup> , $Z = 6$	$R_1^* = 0.023$ , $wR_2^{**} = 0.048$ , $S^{***} = 1.071$ , ( $\Delta\rho$ ) = 2.651 i -2.890 e·Å <sup>-3</sup>
$Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	Пр. гр. $R32$ , $a = 13.30190(10)$ , $c = 10.3425(2)$ Å, $V = 1584.83(3)$ Å <sup>3</sup> , $Z = 9$	$R_1^* = 0.014$ , $wR_2^{**} = 0.024$ , $S^{***} = 1.035$ , ( $\Delta\rho$ ) = 1.212 i -0.805 e·Å <sup>-3</sup>
$K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$	Пр. гр. $P2/n$ , $a = 13.8436(5)$ , $b = 6.4099(2)$ , $c = 16.9552(6)$ Å, $\beta = 96.965(3)^\circ$ , $V = 1493.44(9)$ Å <sup>3</sup> , $Z = 2$	$R_1^* = 0.050$ , $wR_2^{**} = 0.069$ , $S^{***} = 1.029$ , ( $\Delta\rho$ ) = 2.415 i -1.889 e·Å <sup>-3</sup>
$K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$	Пр. гр. $P2/n$ , $a = 13.7979(5)$ , $b = 6.4133(2)$ , $c = 16.8994(4)$ Å, $\beta = 96.667(3)^\circ$ , $V = 1485.32(8)$ Å <sup>3</sup> , $Z = 2$	$R_1^* = 0.1085$ , $wR_2^{**} = 0.079$ , $S^{***} = 1.380$ , ( $\Delta\rho$ ) = 1.79 i -2.11 e·Å <sup>-3</sup>
$K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$	Пр. гр. $P2/n$ , $a = 13.7808(2)$ , $b = 6.4206(1)$ , $c = 16.8996(2)$ , $\beta = 97.012(1)^\circ$ , $V = 1484.11(4)$ Å <sup>3</sup> , $Z = 2$	$R_1^* = 0.0339$ , $wR_2^{**} = 0.029$ , $S^{***} = 0.880$ , ( $\Delta\rho$ ) = 0.790 i -1.251 e·Å <sup>-3</sup>

\*  $R_1 = \sum | | F_o | - | F_c | | / \sum | F_o |$ ; \*\*  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ ; \*\*\*  $S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \}^{1/2}$ ;  $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0502P)^2 ]$  для  $K_3ZrTa_7O_{21}$ ,  $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0280P)^2 + 6.1548P ]$  для  $K(TaO_2)_2PO_4$ ,  $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0115P)^2 ]$  для  $Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ,  $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0301P)^2 ]$  для  $K_5Ta_8P_5O_{34}$ ,  $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0004P)^2 ]$  для  $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}P_5O_{34}$ ,  $w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0096P)^2 ]$  для  $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}P_5O_{34}$ , де  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .

В складному оксиді  $K_3ZrTa_7O_{21}$  шість октаедрів  $\{Zr(2)/Ta(2)\}O_6$  ( $4d$ ) зв'язуються через спільні кисневі вершини та ребра за схемою  $[3+3]$  в блоки  $[M_6O_{24}]$ . Об'єднання блоків через окремі октаедри  $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6$  ( $12k$ ) спричинює формування трьохвимірного каркасу (рис. 4). Атоми калію  $K(1)$  ( $6g$ ) знаходяться в порожнинах, сформованих двома блоками  $[\{Zr(2)/Ta(2)\}_6O_{24}]$  та двома сусідніми октаедрами  $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6$ . Кисневе оточення калію описується схемою  $[10+2]$ : десять контактів  $K \cdots O$ , довжини зв'язків в межах  $2.891(10)$ – $3.208(7)$  Å, утворюють пентагональну призму з двома атомами кисню з однаковою відстанню  $3.231(4)$  Å. Перпендикулярно напрямку  $c$  в ньому можна побачити пентагональні тунелі. Схожий структурний мотив був виявлений у бораті та силікаті танталу (рис. 5).

Аналіз особливостей будови цих сполук за допомогою теорії графів показав, що на відміну від борату і силікату танталу, де шари упаковані паралельно, в графі досліджуваного оксиду шари накладаються за принципом  $ABAB\dots$ , причому кожен наступний шар спрямований в протилежному напрямку відносно попереднього (рис. 6).

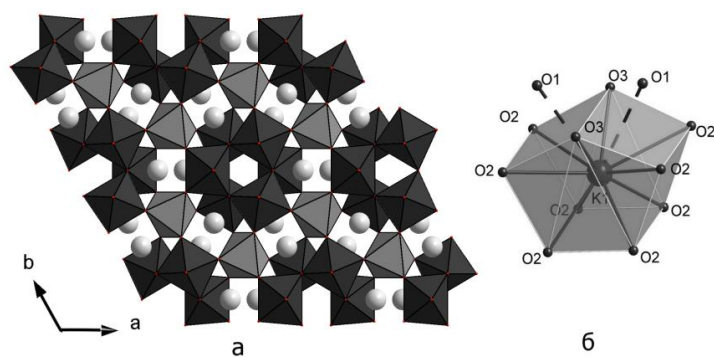


Рис. 4. Кристалічний каркас  $K_3ZrTa_7O_{21}$  (а) (вершинно-з'єднані октаедри  $\{M^{IV}(1)/Ta(1)\}O_6$  зображені світлим кольором, вторинні будівельні блоки  $[\{M^{IV}(2)/Ta(2)\}_6O_{24}]$  – темним, а атоми лужного металу у вигляді світлих сфер) та координаційне кисневе оточення атомів калію (б).

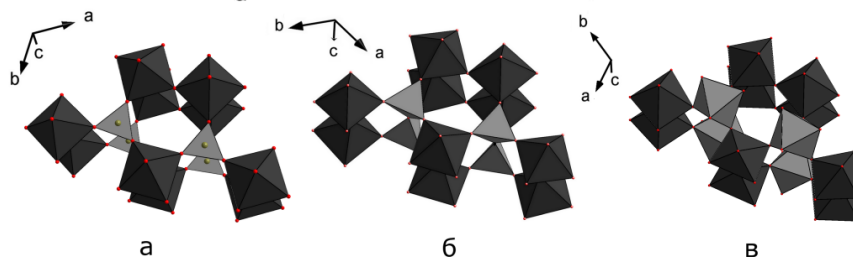


Рис. 5. Положення  $2[BO_3]^{3-}$  (а),  $[Si_2O_7]^{6-}$  (б) та  $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6^{6-}$  (в) у підгрупі  $[K_3(Ta_3O_6)]^{6+}$ .

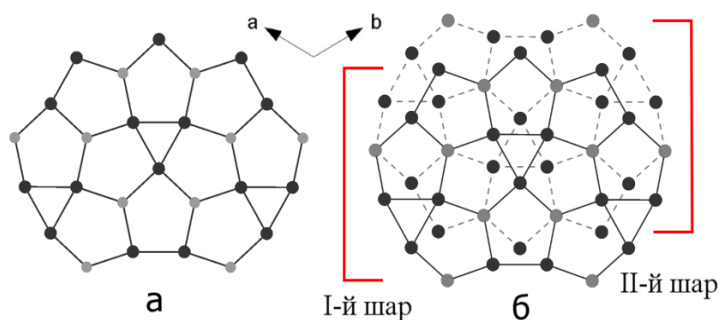


Рис. 6. Представлення структури  $K_6Ta_6Si_4O_{26}$  (а) та  $K_3ZrTa_7O_{21}$  (б) за допомогою теорії графів. Світло-сірим кольором позначені спільні вузли, темно-сірим – вузли з різних шарів. Зв'язки між різними шарами зображені суцільною та штрихованою лінією.

Кристалічний каркас складних фосфатів загальної формули  $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ , що складається з об'єднаних вершинами тетрадрів  $PO_4$  та октаедрів  $TaO_6$ , має будову подібну до будови гексагональних вольфрамових бронз (ГВБ). Аналогічно структурі  $Ca_{0.5+x}Cs_2Nb_6P_3O_{24}$ , найменшою будівельною

одиницею каркасу є блоки  $[\text{Ta}_2\text{PO}_{13}]$ :  $(\text{PO}_4 + 2\text{TaO}_6)$ . Вздовж осі  $c$  можна виділити колони  $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$ , сформовані в результаті послідовного накладання один на одного елементів  $[\text{Ta}_2\text{PO}_{13}]$ , що супроводжується поворотом цих груп навколо осі третього порядку за годинниковою стрілкою. При сполученні через спільні кисневі вершини колони  $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$  утворюють тривимірний каркас з гексагональними тунелями (рис. 7).

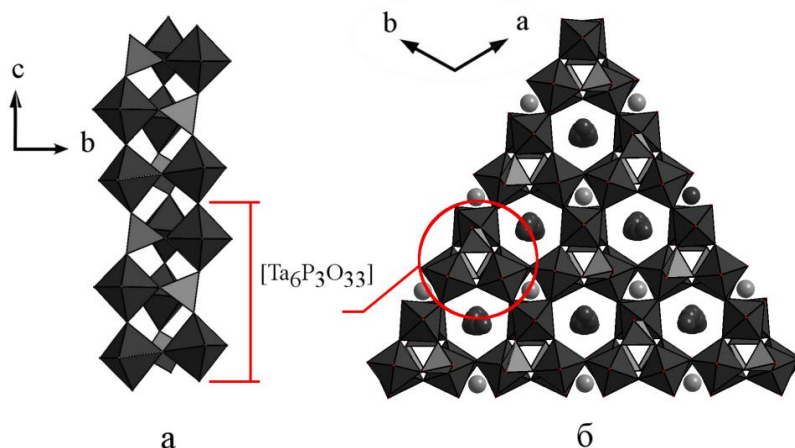


Рис. 7. Колони  $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$  (а) та тривимірний кристалічний каркас  $M_{1/3}M'_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  (б). Темно-сірі октаедри –  $\text{TaO}_6$ , світло-сірі – тетраедри  $\text{PO}_4$ , темно-сірі атоми – позиції  $M'$ , світло-сірі –  $M$ .

Такі особливості сполучення елементів структури приводять до утворення відкритого типу каркасу, де розташовуються атоми лужних металів двох видів. Позиції  $M$  ( $3b$ ) містяться в порожнинах  $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{36}]$ , які формуються в результаті об'єднання вершинами штабів  $[6\text{TaO}_6 + 3\text{PO}_4]$ . Шість контактів  $M \cdots \text{O}$  (2.455–2.513 Å), що сполучають лужний метал з трьома тетраедрами  $\text{PO}_4$ , утворюють викривлену трикутну призму. Порожнини, в яких розташовані катіони  $M'$  обертаються навколо осі третього порядку гексагональних тунелів в протилежному напрямку до власного обертання його складових, колон  $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$ . Атоми лужного металу в позиціях  $M'$  ( $18f$ ) займають шестистінні канали, утворені колонками з чотирьох октаедрів  $\text{TaO}_6$  та двох тетраедрів  $\text{PO}_4$ . Відстані між  $M' \cdots \text{O}$  для  $M'$  лежать в межах 2.980–3.340 Å.

Сполуки  $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  та  $\text{K}_{3+x}\text{Ti}_x\text{M}^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  ( $M^V = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $x = 2.73$  та 2.23) є ізоструктурними і належать до моноклінної сингонії (пр. гр.  $P2/n$ ). Шість октаедрів сполучаються через спільні кисневі вершини у гексагональні “кільця”. Такі “кільця” присутні у сполуках типу  $\text{ReO}_3$ -II (ВТ-модифікація) у вигляді колон  $[\text{ReO}_6]_{6\infty}$ , тоді як у даних сполуках вони лежать у площинах паралельних ( $\sim 4,3^\circ$ ) до  $(110)$  та  $(\bar{1}10)$  і є взаємооберненими ( $\sim 58,2^\circ$ ). Кожні чотири “кільця” з'єднуються біоктаедрами  $[M_2\text{O}_{11}]$  ( $M = \text{Ta(V)}, \text{Ti(IV)/Nb(V)}$  або  $\text{Ti(IV)/Ta(V)}$  для відповідних сполук) у двовимірну мереживну сітку. Окремі тетраедри  $\text{PO}_4$  ( $2f$ ), в результаті апікального сполучення з двома сусідніми октаедрами  $\text{MO}_6$  об'єднують два сусідніх кільця, формуючи псевдо-шаруваті фрагменти, які розташовуються перпендикулярно напрямку  $[010]$ . Тривимірна структура утворюється в результаті вершинного поєднання псевдо-шарів тетраедрами  $\text{PO}_4$  (рис. 8).

Такий спосіб сполучення елементів структури приводить до утворення відкритого типу каркасу, де знаходяться атоми калію трьох видів. Заселені на

1/2 позиції K(1) (2e) містяться в шестигранних наскрізних порожнинах, які формуються зі сполучених вершинами блоків  $[M_4P_2O_{26}]$ . Кисневе оточення калію описується схемою (8+1): вісім контактів  $K \cdots O$  утворюють квадратну призму, а дев'ятий перетинає грань координаційного поліедра. Атоми K(2) (4g) займають багатостінні порожнини, сформовані в результаті поєднання блоків  $[M_4P_2O_{26}]$  з  $[M_2PO_{13}]$  через три окремих октаедри. Атоми калію третього виду статистично розділені по двох у  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ , п'яти у  $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$  і семи у  $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$  позиціях 4g і ступенями заселеності в межах 0.05–0.61 в п'ятистінних каналах, утворених колонками з чотирьох октаедрів  $MO_6$  та одного тетраедра  $PO_4$ .

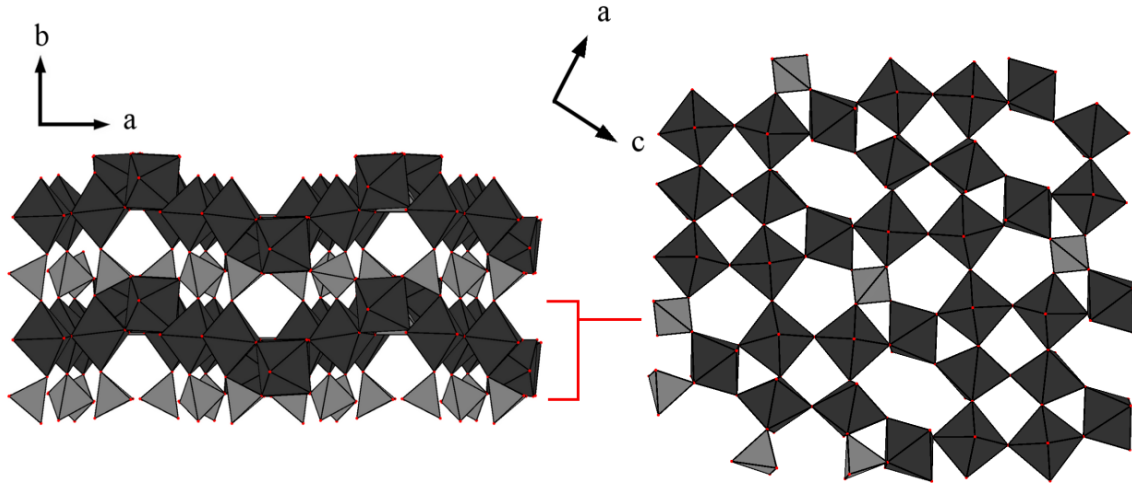


Рис. 8. Фрагмент структури  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$  та  $K_{3+x}Ti_xM^{V}_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^V = Nb, Ta; x = 2.73$  та  $2.23$ ) у вигляді псевдошару (зправа) та його сполучення з фосфатними тетраедрами (зліва), горизонтальна проекція. Темно-сірі октаедри –  $MO_6$  ( $M = Ta(V), Ti(IV)/Nb(V), Ti(IV)/Ta(V)$ ), світло-сірі тетраедри –  $PO_4$ .

У шостому розділі представлені результати дослідження процесів йонного обміну, провідних та нелінійно-оптичні властивостей, обговорюються результати електронної спектроскопії в ближній УФ та видимій області.

Застосовуючи йонний обмін, як метод “м’якої” хімії для модифікації лише катіонної підґратки кристалічного каркасу, для складних фосфатів танталу зі структурою вольфрамових бронз, синтезовано ряд твердих розчинів заміщення загального складу  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ,  $M^I_yK_{3-y}Ta_8O_{14}(PO_4)_5$  та  $M^I_yK_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^I = Li, Na, Ag; M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta; 2.00 \leq x \leq 2.73, 1.87 \leq y \leq 3.59$ ). Аналіз даних рентгенофазового дослідження виявив збіжність дифрактограм зразків  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  ( $M^I = Li, Na$ ) з дифрактограмами фосфатів танталу отриманих розчин-розплавною кристалізацією в системах  $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^I = Li, Na$ ) (табл. 3). При заміні катіонів калію на натрій, срібло (I) або літій об’єм елементарних комірок, відповідно правилу Гольдшміта, лінійно зменшується.

Встановлено, що в результаті йонного обміну в складних фосфатах  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  відбувається заміщення лише катіонів калію в позиціях 3b (рис. 9). Можна стверджувати, що ці катіони відіграють каркасоутворюючу функцію, тоді як катіони калію в позиціях 18f виступають в ролі компенсаторів

заряду аніонної підґратки. Варто відмітити, що в результаті часткової заміни катіонів калію на менші за розміром катіони полярний напрямок кристалу зберігається, тому можна очікувати і збереження нелінійно-оптичних властивостей цих матриць.

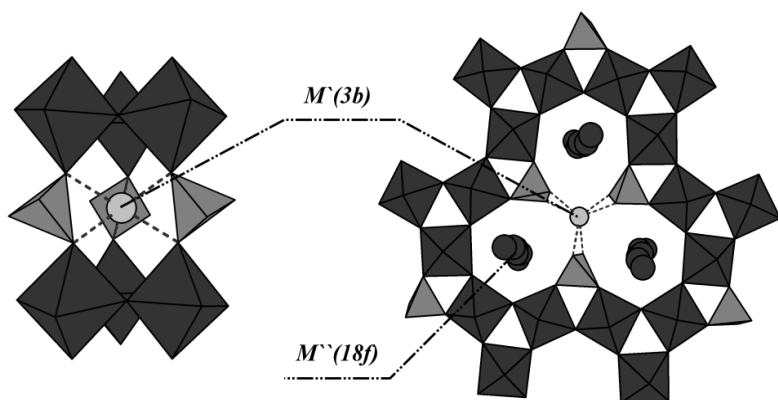


Рис. 9. В порожнинах кристалічного каркасу  $M_{1/3}M'_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  катіони  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$  вибірково займають позиції  $M'$  (3b), а  $K^+$  –  $M''$  (18f).

Для монодисперсних зразків  $M'_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  ( $M' = Li, Na, K, Ag$ ), отриманих методами розчин-розплавної кристалізації та йонним обміном, були проведені дослідження ГДГ (генерації другої гармоніки). Ці сполуки мають значення ГДГ більші за значення кварцевого еталону. Під час проведення експерименту було виявлено, що на відміну від решти сполук, срібловмісний зразок,  $Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ , отриманий методом йонного обміну, під впливом лазерного випромінювання повільно руйнується.

Таблиця 5

Данні вимірювання генерації другої гармоніки монокристалічних зразків

Склад	Колір зразка	$I_{zp}/I_{SiO_2}$
$K(TaO_2)_2PO_4$	безбарвний	22.2
$Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	безбарвний	35.7
$Li_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	безбарвний	59.8

За аналізом фотоактивності монодисперсних кристалічних зразків  $M'_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  ( $M' = Li, Na, K$ ) спостерігається зростання середньої інтенсивності другої гармоніки в ряду  $K-Na-Li$  (табл. 5). Співставлення величини сигналу літій-вмісного зразка відносно  $\alpha-SiO_2$  демонструє ефективність ГДГ на рівні  $\beta-BaV_2O_4$ .

Іншим напрямком застосування сполук на основі ніобію і танталу є фотокаталіз. Так наприклад,  $K_3Ta_3V_2O_{12}$  відзначається порівняно високими значеннями виходу водню при фотокаталітичному розкладі води. Тому для встановлення перспектив використання отриманих нами складнооксидних сполук були проведені вимірювання ширини забороненої зони з використанням електронної спектроскопії дифузного відбиття (табл. 6).

Звуження ширини забороненої зони у випадку  $K_3TiTa_7O_{21}$  та  $K_3ZrTa_7O_{21}$  в порівнянні з  $K_3Ta_3V_2O_{12}$  (4.2 eV) і  $K_6Ta_6Si_4O_{26}$  (3.9 eV) пояснюється компактним укладанням реберносполучених блоків  $[M_6O_{24}]$  в кристалічному каркасі  $A_3B_8O_{21}$ -типу, а відмінні значення ширини забороненої зони при переході від

$K_3ZrTa_7O_{21}$  до  $K_3TiTa_7O_{21}$  – зниженням ефективної електронегативності йонів перехідних металів в ряду  $Nb^{5+} \sim Ti^{4+} > Ta^{5+} \gg Zr^{4+}$ .

Таблиця 6

Довжини початку поглинання УФ/видимого випромінювання і ширина заборонених зон складнооксидних сполук на основі танталу

Сполука	$\lambda$ , нм	$E_g$ , eV
$K_3TiTa_7O_{21}$	378.0	3.28
$K_3ZrTa_7O_{21}$	393.9	3.16
$Na(TaO_2)_2PO_4$	424.5	2.97
$K(TaO_2)_2PO_4$	377.0	3.29
$Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	363.0	3.42
$Li_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	310.9	4.00
$Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	393.2	3.16

Валентна зона складних фосфатів загальної формули  $M_{1/3}M'_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  ( $M = Li, Na, K$ ;  $M' = Na, K$ ) побудована з орбіталей  $2p$  кисню і  $3p$  фосфору, а зона провідності – з орбіталей  $4d$  танталу і  $ns$  лужного металу. Викривлення зв'язків звужує зону провідності, що призводить до збільшення забороненої зони. Тому формування зони провідності здійснюється в основному за рахунок зв'язків  $Ta(1)-O(2)-Ta(1)$  з кутом  $175.95^\circ$ . Встановлено, що повна заміна калію на натрій в катіонній підґратці складних фосфатів веде до зменшення ширини забороненої зони з 3.29 до 2.97 eV. Тоді як при заміні калію на натрій або літій виключно в позиціях  $M$  ( $3b$ ) навпаки збільшує її.

У випадку  $Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  (асиметрична смуга поглинання при 393.2 нм) ширина забороненої зони складає 3.16 eV. Ці результати близькі до значень обчислених для  $AgTaO_3$ . Вищеописані складні фосфати в порівнянні з ніобій- і танталвмісними ізоструктурними аналогами мають приблизно рівну або навіть меншу ширину забороненої зони, що вказує на потенційну можливість застосування цих сполук в якості фотокаталізаторів в області УФ/видимого випромінювання.

Дослідження залежності провідності від температури у змішанокатіонному складному фосфаті  $Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  проводили методом імпедансної спектроскопії для полікристалічного зразка у температурному інтервалі  $257-527^\circ C$  та діапазоні частот  $1-30 \cdot 10^6$  Гц. Встановлено, що при температурах нижче  $527^\circ C$  частотна залежність електропровідності має вигляд близький до класичного випадку (рис. 10) і описується виразом  $\sigma(\nu) = \sigma_{dc} (1 + a(\frac{\nu}{\nu_r})^n + b(\frac{\nu}{\nu_p})^m)$ . При температурах 587 і  $637^\circ C$  ця залежність приймає аномальну форму і не може бути пояснена в межах стандартних уявлень йонного переносу заряду, що вказує на складність процесів, як на межі контакту електрод–зразок, так і на окремих зернах самого фосфату.

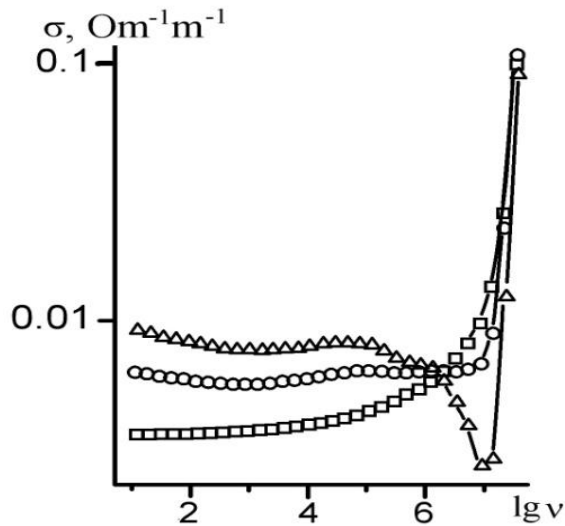


Рис. 10. Залежність питомої провідності від частоти для складного фосфату  $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  при різних температурах: 527 (квадрати), 587 (круги) і 637 °C (трикутники).

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено процеси розчин-розплавної кристалізації у системах  $M^I_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$  і  $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$  ( $M^I = \text{Na}, \text{K}$ ;  $M^{IV} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $M^V = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) та встановлено області кристалізації нових сполук на основі ніобію і танталу:  $\text{KNb}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2(\text{NbO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_{1.92}\text{Nb}_{1.82}\text{PO}_8$ ,  $M^I(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  ( $M^I = \text{K}, \text{Na}$ ),  $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ,  $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{K}_3\text{Ta}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ ,  $\text{K}_3\text{ZrTa}_7\text{O}_{21}$ ,  $M^I_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  та ряду ізоструктурних твердих розчинів  $\text{K}_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  і  $M^I_y\text{K}_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $M^{IV} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $M^V = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $2.00 \leq x \leq 2.73$ ,  $1.87 \leq y \leq 3.59$ ).
2. Показано, що послідовне збільшення вмісту оксиду фосфору (V) у вихідному розплаві призводить до зростання ступеня полімеризації поліедричних фрагментів, що формують кристалічний каркас фосфатів. Характер фазоутворення в системі  $\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  залежить від співвідношення  $(\text{Ta}+\text{P})/\text{Mo}$  в складі вихідної шихти і часу гомогенізації відповідних розчин-розплавів в ізотермічних умовах, що пов'язано з лабільністю взаємодії оксиду танталу (V).
3. Встановлено, що застосування складних оксидів ніобію і танталу в якості вихідних реагентів, дозволяє вирощувати фосфати зі структурою вольфрамових бронз (ВБ) в умовах розчин-розплавної кристалізації. На прикладі  $M^I(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  ( $M^I = \text{Na}, \text{K}$ ) та  $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ , запропоновано топологічне пояснення перетворення “складний оксид”  $\leftrightarrow$  “складний фосфат”, що дає змогу прогнозувати підходити до синтезу складних фосфатів споріднених до ВБ-групи. Прецедентно показана зворотність такого перетворення для спряжених  $\text{K}_3\text{TiTa}_7\text{O}_{21}$  та  $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ .
4. Доведена можливість вирощування фосфатів танталу, складу  $M^I_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ), у вигляді монокристалів методом розчин-розплавної кристалізації в системах  $M^I_2O-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}$ ) та шляхом йонного обміну, як монофазні полікристалічні

продукти. З'ясовано, що катіонна підґратка змішанокатіонних фосфатів загального складу  $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  ( $M' = Li, Na, Ag; M'' = K$ ) містить дві кристалографічно відмінні позиції. Катіони  $M'$  в поліедрах  $M'O_6$  відіграють каркасоутворюючу функцію, тоді як катіони лужних металів в позиціях  $M''$  виступають в ролі компенсаторів заряду аніонної підґратки  $[M'_{1/3}(TaO_2)_2PO_4]^{2/3-}$ .

5. Аналіз особливостей будови складних кристалічних підґраток  $[(TaO_2)_3(XO_n)_2]^{3-}$ , де  $n = 3, 4, 6; X = B(III), Si(IV), Ti(IV)/Ta(V)$  або  $Zr(IV)/Ta(V)$  вказує на топологічну подібність цих кристалічних каркасів. Цей факт можна розглядати як аргумент на користь ідеї про можливість заміщення октаедричних елементів в оксидних бронзах  $A_3B_8O_{21}$ -типу на інші оксоаніонні поліедри з метою синтезу нових складнооксидних сполук.
6. Порівнюючи будову ізоструктурних фосфатів  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$  та  $K_{3+x}Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^V = Nb, Ta; x = 2.73$  та  $2.23$ , відповідно) було виявлено, що входження атомів титану (IV) у спільні кристалографічні позиції з ніобієм (V) або танталом (V) підвищує ступінь розупорядкування катіонів калію.
7. Дослідження електронних спектрів дифузного відбиття, нелінійно-оптичних властивостей та провідності складних фосфатів на основі танталу показало можливість практичного використання цих сполук в якості нових поліфункціональних матеріалів зі спеціальними електрофізичними характеристиками. Так, полікристалічний порошок  $Li_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ , вирошений розчин-розплавною кристалізацією, має ефективність генерації другої гармоніки на рівні  $\beta$ - $BaB_2O_4$ ;  $Na(TaO_2)_2PO_4$  є альтернативою для срібловмісних фотокаталізаторів, а  $Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  можна використовувати в якості суперіоного провідника ( $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $637^\circ \text{C}$ ).

### ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Одинець Є.В.** Синтез та дослідження будови складного фосфату  $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}P_5O_{34}$  / Є.В. Одинець, А.А. Бабарик, В.М. Баумер, М.С. Слободяник, О.В. Шишкін // Доповіді НАН України. – 2010. – №8. – С. 131–135. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
2. **Одинець Є.В.**  $K_3ZrTa_7O_{21}$ : новий представник сімейства  $A_3Me_8O_{21}$  / Є.В. Одинець, А.А. Бабарик, В.М. Баумер, М.С. Слободяник, О.В. Шишкін // Доповіді НАН України. – 2011. – №4. – С. 127–131. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
3. **Odynets I.V.** Synthetic, Structural and Spectroscopic Investigations of  $A_3Nb_8O_{21}$ -type Complex Oxides  $K_3M^{IV}Ta_7O_{21}$  ( $M^{IV} = Ti, Zr$ ) / I.V. Odynets, A.A. Babaryk, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin // Z. Anorgan.

- Allgem. Chem. – 2011. – Vol. 637. – P. 1511–1515. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
4. **Odynets I.V.** Synthesis and investigation of potassium phospho-niobates in complex systems  $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-MoO_3$  and  $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-MoO_3-M^{II}O$  ( $M^{II} - Cu, Zn, Cd$ ) / I.V. Odynets, A.A. Babaryk, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik // V<sup>th</sup> Scientific international conference in chemistry “Kiev–Toulouse”.– Kiev, 2009 – P. 60.
  5. **Odynets I.V.** Synthesis and structure investigations of phosphoniobates in the flux systems  $K_2O-P_2O_5-Nb_2O_5-MoO_3$  / I.V. Odynets, A.A. Babaryk, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer // "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2009). – Lviv, 2009. – P. 51.
  6. **Одинець Є.В.** Каркасоутворююча роль фосфатних тетраєдрів у розчин-розплавних системах  $TiO_2-Ta_2O_5(Nb_2O_5)-KPO_3-K_2Mo_2O_7$  / Є.В. Одинець, А.А. Бабарик, В.М. Баумер, М.С. Слободяник, О.В. Шишкін // Одинадцята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Зб. тез доп. – Київ, 2010. – С. 24.
  7. **Odynets I.V.** Role of phosphate tetrahedra in the structure expansion complex oxides of titanium and tantalum in the flux medium / I.V. Odynets, A.A. Babaryk, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin // III International Conference. – Kharkiv, 2010. – P. 68.
  8. **Одинець Є.В.** Синтез, особливості будови та нелінійно-оптичні властивості серії фосфато-танталатів загального складу  $A_{1/3}A'_{2/3}Ta_2PO_8$  ( $A - Li, Na, K, Ag; A' - Na, K$ ) / Є.В. Одинець, А.А. Бабарик, В.М. Баумер, А.Л. Просвірнін, М.С. Слободяник, О.В. Шишкін, Ю.С. Оселедчик // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. – Харків, 2011. – С. 187.

#### АНОТАЦІЯ

Одинець Є.В. Синтез, будова та властивості складнооксидних каркасних сполук ніобію і танталу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, 2011.

Дисертація присвячена дослідженню закономірностей фазоутворення в фосфато-молібдатних розчин-розплавах лужних металів на основі титану, цирконію, ніобію і танталу, практичному підтвердженню взаємозв'язку сполук, що належать до групи оксидних бронз, із спорідненими їм складними фосфатами та встановленню кореляцій між їх будовою та властивостями.

Розчин-розплавною кристалізацією і методом йонного обміну синтезовано сполуки загального складу  $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$ ,  $K_2(NbO_2)P_2O_7$ ,  $K_{1.92}Nb_{1.82}PO_8$ ,  $K_2Ta_4O_{11}$ ,  $M^I(TaO_2)_2PO_4$  ( $M^I = K, Na$ ),  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ ,  $K_3Ta_5P_2O_{19}$ ,  $K_3Ta_6P_4O_{26}$ ,  $K_3M^{IV}M^V_7O_{21}$ ,  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  та ряд ізоструктурних твердих

розчинів  $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ,  $M^I_yK_{3-y}Ta_8O_{14}(PO_4)_5$  і  $M^I_yK_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^I = Li, Na, Ag$ ;  $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ ;  $2.00 \leq x \leq 2.73$ ,  $1.87 \leq y \leq 3.59$ ). Структурні дослідження виявили взаємозв'язок між складом та будовою одержаних сполук. Запропоновано принципово новий спосіб пояснення процесу входження тетраедрів  $PO_4$  в октаедричну решітку оксиду. Досліджені електрофізичні властивості синтезованих сполук. На основі отриманих результатів проведено кореляційний аналіз між їх будовою та властивостями.

**Ключові слова:** розчин-розплави, кристалізація, вольфрамові бронзи, складні фосфати, РСА, йонний обмін, ГДГ, ширина забороненої зони, імпедансна спектроскопія.

## АННОТАЦІЯ

Одинец Е.В. Синтез, строение и свойства сложнооксидных каркасных соединений ниобия и тантала. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук за специальностью 02.00.01 - неорганическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, 2011.

Диссертация посвящена исследованию закономерностей фазообразования в фосфато-молибдатных растворах-расплавах щелочных металлов на основе титана, циркония, ниобия и тантала, практическому подтверждению взаимосвязи соединений, принадлежащих к группе оксидных бронз, с родственными им сложными фосфатами и установление корреляций между их строением и свойствами.

Раствор-расплавной кристаллизацией и методом ионного обмена синтезированы соединения общего состава  $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$ ,  $K_2(NbO_2)P_2O_7$ ,  $K_{1.92}Nb_{1.82}PO_8$ ,  $K_2Ta_4O_{11}$ ,  $M^I(TaO_2)_2PO_4$  ( $M^I = K, Na$ ),  $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ ,  $K_3Ta_5P_2O_{19}$ ,  $K_3Ta_6P_4O_{26}$ ,  $K_3M^{IV}M^V_7O_{21}$ ,  $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$  и ряд изоструктурных твердых растворов  $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ,  $M^I_yK_{3-y}Ta_8O_{14}(PO_4)_5$  и  $M^I_yK_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$  ( $M^I = Li, Na, Ag$ ;  $M^{IV} = Ti, Zr$ ;  $M^V = Nb, Ta$ ;  $2.00 \leq x \leq 2.73$ ,  $1.87 \leq y \leq 3.59$ ). Структурные исследования, 6 новых сложнооксидных соединений со структурой вольфрамовых бронз, выявили взаимосвязь между составом и их строением. Предложен принципиально новый способ объяснения процесса входения тетраэдров  $PO_4$  в октаэдрическую решетку оксида. Выявлены функциональные различия между двумя позициями катионов щелочных металлов и серебра (I) в кристаллическом каркасе  $M^I_{1/3}M^{II}_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ . Исследованы электрофизические свойства синтезированных соединений. На основе полученных результатов проведен корреляционный анализ между их строением и свойствами.

**Ключевые слова:** раствор-расплавы, кристаллизация, вольфрамовые бронзы, сложные фосфаты, РСА, ионный обмен, ГВГ, ширина запрещенной зоны, импедансная спектроскопия.

## SUMMARY

**Odinets I.V.** Synthesis, structure and properties of complex oxide framework compounds of niobium and tantalum. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2011.

The thesis is devoted to synthesis of complex oxide compounds of titanium, zirconium, niobium and tantalum emerged from alkali phosphate-molybdate melts; experimental provement of relationships between compounds with HTB/TTB structure and complex niobium and tantalum phosphates.

The compounds  $\text{KNb}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2(\text{NbO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_{1.92}\text{Nb}_{1.82}\text{PO}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ,  $M^I(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  ( $M^I = \text{K}, \text{Na}$ ),  $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ,  $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{K}_3\text{Ta}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ ,  $\text{K}_3M^{IV}M^V_7\text{O}_{21}$ ,  $M^I_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$  and array of isostructural solid solutions of  $\text{K}_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ,  $M^I_y\text{K}_{3-y}\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  and  $M^I_y\text{K}_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $M^{IV} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $M^V = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $2.00 \leq x \leq 2.73$ ,  $1.87 \leq y \leq 3.59$ ) were synthesized using flux-aided and ion-exchange methods. Structural investigations revealed the relationship between composition and structure of the observed compounds. The principally distinct view on completion of  $\text{PO}_4$  tetrahedra within oxide was proposed. Electrophysical properties of synthesized compounds were investigated.

**Keywords:** flux, crystallization, tungsten bronze, complex phosphates, X-ray structure determination, ionic exchange, second harmonic generation (SHG), bandgap determination, impedance spectroscopy.