

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Струтинська Наталія Юріївна

УДК 546.185(4+31+41+33+82)

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

02.00.01 – неорганічна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н.Ю. Струтинська

Науковий консультант: Слободяник М.С., доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Струтинська Н.Ю. Складнооксидні фосфати одно-, дво-, тривалентних металів та титану: закономірності утворення, синтез, будова та властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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, 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: $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$, $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$, $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$, $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$, $[(M^{II}/Ti)_2(PO_4)_3]$ і $[(M^{II}/Ti)OPO_4]$ та оптимізовано умови вирощування їх монокристалів.

Показано, що взаємний вплив пар металів M^{II} і M^{III} при фазоформуванні та природа лужного металу 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).

Показано розширення можливостей щодо одержання фосфатів NASICON-ового структурного типу $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ у тому числі на основі пар Al-Mg та Y- M^{II} при застосуванні розплавного та твердофазного методів синтезу. Встановлено, що формування каркасу $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$ є обмеженим та визначається йонним радіусом тривалентного металу. Детальний аналіз особливостей будови нових синтезованих фосфатів складу $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$

виявив вплив природи пари M^{II} та M^{III} на симетрію каркасу. За умови близькості йонних радіусів M^{II} та M^{III} каркас формують $\{(M^{II}/M^{III})_2(PO_4)_3\}$ блоки, що містять змішані $(M^{II}/M^{III})O_6$ -поліедри, з утворенням сполук, що належать пр. гр. $R\bar{3}c$. При значній різниці йонних радіусів M^{II} та M^{III} каркас NASICON-ового типу формують два типи блоків $\{M^{II}_2(PO_4)_3\}$ і $\{M^{III}_2(PO_4)_3\}$, що визначає кристалізацію сполук в пр. гр. $R3_2$.

Дослідження провідних властивостей нових ортофосфатів $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ (M^{III} – Fe, Al; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni) показало їх приналежність до суперіонних провідників, характеристики яких залежать від природи каркасоформуючих металів (M^{II} та M^{III}). Деякі з ортофосфатів названого ряду мають провідність на декілька порядків вищу у порівнянні з відомими аналогами NASICON-ового типу (наприклад, $NaZr_2(PO_4)_3$).

Встановлено, що часткове гетеровалентне заміщення M^{II} на M^{III} у вихідній матриці $[M^{II}_3(P_2O_7)(PO_4)_2]$ призводить до зміни локального оксигенового оточення різновалентних металів і конформації дифосфатних груп, що визначає межі гетеровалентного заміщення та формування сполук з новим структурним типом.

Показано, що при збільшенні вмісту катіонів калію у системі підсилюється його вплив на локальне оксигенове оточення M^{II} та M^{III} з формуванням поліедрів $(M^{II}/M^{III})O_5$, що є визначальним для утворення сполук з кристалічними ґратками $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$ (побудована з поліедрів $(M^{II}/M^{III})O_6$ і $M^{III}O_5$) та $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$ (побудована лише з поліедрів $(M^{II}/M^{III})O_5$).

Для систем, що містять різновалентні пари $Ti^{IV}-M^{II}$ та $Ti^{IV}-M^{III}$ утворення складних фосфатів реалізується під впливом катіону лужного металу за принципом часткового гетеровалентного заміщення титану в матрицях: $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$ (для катіонів натрію і рубідію) та $[(Ti/M^n)OPO_4]$ (для катіонів цезію). Встановлено, що в змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах ключову каркасоформуючу роль відіграє катіон лужного металу з більшою координаційною ємністю. Показано, що застосування змішаних цезій-вмісних фосфатних розплавів дозволяє одержати фосфати з каркасом

$[(\text{Ti}/\text{M}^n)\text{PO}_4]$ для широкого ряду дво- та тривалентних металів, що містять пари катіонів лужних металів. Для змішаної натрій-калій фосфатної системи суттєвий взаємний вплив природи катіонів лужного металу визначає утворення складних фосфатів відмінної будови: за домінуючого вмісту натрію у розчин-розплаві формується фосфат $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (структурний тип NASICON), а основну роль в утворенні $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ (структурний тип лангбейніт) відіграють катіони калію. Дослідження особливостей будови фосфату $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ виявило, що присутність катіонів натрію у структурі впливає на локальне оточення каркасоформуючих атомів і спричинює подовження зв'язків Ti-O з появою Ti^{3+} у складі монокристалів.

Встановлені закономірності формування оксигенових поліедрів полівалентних металів в залежності від пар катіонів лужних металів для каркасів типу $[(\text{Ti}/\text{M}^n)_2(\text{PO}_4)_3]$ є базисом для їх практичного застосування та використання для синтезу чисельних рядів сполук з особливими властивостями.

Дослідження провідних властивостей синтезованих фосфатів складу $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – Li, K; $x = 0; 1,0$) показало, що підвищення питомої провідності відбувається за рахунок часткового заміщення катіонів натрію катіонами літію, а пониження енергії активації досягається заміною катіонів натрію більшими за розмірами катіонами калію.

Встановлені взаємозв'язки між типом і ступенем хімічного модифікування катіонних і аніонних підґраток кальцій фосфатів апатитового і вігловітового типу та їх вплив на фізико-хімічні характеристики закладають основу для одержання матеріалів різного призначення – біоматеріалів, сорбентів та фотокаталізаторів. Встановлено, що часткове заміщення фосфату карбонатом в кальцій фосфаті сприяє реалізації гетеровалентного заміщення кальцію лужним металом в більшій мірі катіонами калію та дозволяє підвищувати ступінь легування кальцій фосфатів мікроелементами (йони цинку та купруму).

З'ясовано вплив природи катіонного допantu (натрію чи калію) на характеристики кальцій фосфатів апатитового типу при їх нагріванні до 700°C: підвищення стійкості частинок щодо агрегування при їх легуванні катіонами калію та стабілізація карбонатних груп в матриці при одночасному її допуванні катіонами натрію.

Вперше показано можливості реалізації комбінованого заміщення в аніонній підґратці кальцій фосфатів з локалізацією VO_2 -групи в позиції А-типу і присутності карбонату та борату в позиціях фосфату (Б-тип), що є важливим при розробці матеріалів з необхідною швидкістю розчинення у біологічному середовищі.

Встановлено, що комбіноване заміщення в катіонній та аніонній підґратках кальцій фосфату вітлокітового типу ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) закономірно впливає на оптичні властивості синтезованих фосфато-ванадатів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$. Аналіз розрахованих значень ширини забороненої зони для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ та $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$, (M^I – Li, Na, K) з різним ступенем заміщення в аніонній підґратці та модифікованою катіонною підґраткою вказує на перспективи застосування синтезованих фаз вітлокітового типу в якості фотокаталізаторів УФ-видимого діапазону.

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 суттєво нижчих температур та тривалості одержання сполук.

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

SUMMARY

Strutynska N.Yu. Complex oxide phosphates of one-, bi-, trivalent metals and titanium: the regularities of their formation, synthesis, crystal structure and properties. – Qualification research paper published as the 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; Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the synthesis and the investigation of complex phosphates based on the pairs $M^{\text{II}}-M^{\text{III}}$, $\text{Ti}^{\text{IV}}-M^{\text{II}}$ and $\text{Ti}^{\text{IV}}-M^{\text{III}}$ in the sodium-, potassium-, cesium-containing and mixed alkaline metals phosphate systems, establishing of interconnections between their composition, structure and properties. The criterias of purposeful isolation of the complex phosphates with crystal frameworks: $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$, $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$, $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_5]$, $[M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$, $[(M^{\text{II}}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ and $[(M^{\text{II}}/\text{Ti})\text{OPO}_4]$ are defined; conditions of their single crystals growth are established.

The significant influence of nature of different valent metals (M^{II} and M^{III}) and alkaline metals on the principle of phase formation determines the crystallization of compounds with frameworks $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$ and $[(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ (for Na^+), $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$ and $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_5]$ (for K^+) and $[M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$ (for Rb^+).

It was shown that using of melting and solid state reaction methods allows to expand the possibility for preparation of NASICON-related complex phosphates $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ based on pairs Al-Mg and Y- M^{II} . It was established that the formation of framework $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$ is limited and determined by ionic radius of trivalent metal. The detail analysis of structural building peculiarities for new obtained phosphates $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ showed the influence of nature of pair M^{II} and M^{III} on framework symmetry. At the closeness of M^{II} and M^{III} ionic radius the

framework is built up from $\{(M^{II}/M^{III})_2(PO_4)_3\}$ blocks containing mixed $(M^{II}/M^{III})O_6$ -octahedra with formation of compounds which belong to space group $R\bar{3}c$. In the case of significant difference in ionic radius of M^{II} and M^{III} the formation of NASICON-type framework from two types of $\{M^{II}_2(PO_4)_3\}$ and $\{M^{III}_2(PO_4)_3\}$ blocks and crystallization of phosphates in the space group $R3_2$ take place.

The determination of ionic conductive properties of the new orthophosphates $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ ($M^{III} - Fe, Al$; $M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni$) showed their belonging to superionic conductors, the characteristics of which depend on the nature of metals (M^{II} and M^{III}). Some of prepared orthophosphates have conductivity in several orders higher comparing to known NASICON-related analogues (for example, $NaZr_2(PO_4)_3$).

It was found that the partial aliovalent cation substitution of M^{II} by M^{III} in the initial matrix $[M^{II}_3(P_2O_7)(PO_4)_2]$ led to change of local oxygen environment of different valent metals and conformation of P_2O_7 -groups, that determines the limits of the aliovalent substitution and the formation of compounds with a new structure type.

Increasing the content of potassium cations in the system increases their influence on the local oxygen environment of M^{II} and M^{III} with the formation of $(M^{II}/M^{III})O_5$ -polyhedra, that is critical for the formation of compounds with crystal frameworks $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$ (is built up from $(M^{II}/M^{III})O_6$ and $M^{III}O_5$ -polyhedra) and $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$ (is built up only from mixed $(M^{II}/M^{III})O_5$ -polyhedra).

In the case of systems containing the pairs $Ti^{IV}-M^{II}$ and $Ti^{IV}-M^{III}$ the complex phosphates form under the influence of alkaline metals on the principle of partial aliovalent substitution of titanium in the matrixes: $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$ (for sodium and rubidium cations) and $[(Ti/M^n)OPO_4]$ (for cesium cation). For mixed alkaline metal phosphate melts the alkaline metal with more coordination ability plays the key role in structure formation. It was found that the use of mixed cesium-containing phosphate melts allows to obtain the compounds with framework $[(Ti/M^n)OPO_4]$ containing the pair of different alkaline metal cations for the wide

raw of M^{II} and M^{III} . In the case of sodium/potassium-containing phosphate melts the significant influence of alkaline metal nature on phase formation defines the crystallization of compounds with different structures. For this system only at the significant amount of sodium cations in the self-flux the NASICON-related phosphate $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ forms, while the potassium cations plays the key role in formation of langbeinite-related phase $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$. The crystal structure determination for above-mentioned phosphate showed that sodium cations effect local environment of framework building atoms and cause the prolongation of Ti-O bonds with the appearance of Ti^{3+} in single crystals.

The established regularities of formation of polyvalent oxygen polyhedra for framework $[(\text{Ti}/M^n)_2(\text{PO}_4)_3]$ depending on the pairs of alkali metals cations are the basis for synthesis of numerical series of compounds with special properties.

The determination of ionic conductivity of prepared phosphates $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0; 1,0$) showed increasing of conductivity or lowering of activation energy at the partial substitution of sodium cation by lithium or potassium cations, respectively.

The established interconnections between the type and degree of chemical modification of cationic and anionic sublattices of apatite- and whitlockite-related calcium phosphates and their influence on physical and chemical characteristics of phosphates create the basis for obtaining materials for different purposes - biomaterials, sorbents and photocatalysts. It was established that partial substitution of phosphate by carbonate in calcium phosphate causes the aliovalent substitution of calcium cations by alkaline metal cations (to a greater extent by potassium cations) and allows to increase the degree of calcium phosphates doping by trace elements (zinc and copper ions).

The effect of the cationic dopant nature (sodium or potassium) on the characteristics of calcium phosphates at their heating to 700 ° C was found. The particles stability to aggregation is increased at their doping with potassium cations and the stabilization of carbonate groups in the matrix at its simultaneously doping with sodium cations.

For the first time, the possibilities of mixed substitution in the anionic sublattice of calcium phosphates with localization of the BO_2 -group at the A-type position and the presence of carbonate- and borate-groups in the phosphate position (B-type) are shown. Such complex substituted calcium phosphates are important at creation of biomaterials with the required dissolution rate in the biological environment.

It was established that the mixed substitution of atoms in the cationic and anionic sublattices of whitlockite-related calcium phosphate ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) regularly affects the optical properties of synthesized phosphate-vanadates $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$. Analysis of the calculated values of the band gap for $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ and $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$, (M^I – Li, Na, K) with different degrees of substitution in anionic and cationic sublattices indicates the prospects of using of whitlockite-related phases as photocatalysts for the UV-visible region.

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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Струтинська Н.Ю. Фазоутворення у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Cu, Zn}$ / Н.Ю. Струтинська, М.М. Яцкін, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доповіді НАН України. – 2012. – №4 – С. 13-20.
2. Струтинская Н. Ю. 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 $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ / Н.Ю. Струтинская, И.В. Затовский, М.М. Яцкин, Н.С. Слободяник, И.В. Огородник // Неорганические Материалы – 2012. – Том 48, № 4. – С. 472–477.
3. Yatskin M.M. NASICON-related $\text{Na}_{3.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ / M.M. Yatskin, N.Yu. Strutynska, V.N. Baumer, I.V. Ogorodnyk, N.S. Slobodyanik // Acta Cryst. – 2012. – E68. – P.i55.
4. Яцкін М.М. Фазоформування складних фосфатів у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) / М.М. Яцкін, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, І.В. Огородник, М.С. Слободяник // Біоресурси і природокористування. – 2012. – Т. 4, №3-4. – С. 33-38.
5. Струтинская Н. Ю. / 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 $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / Н. Ю. Струтинская, Я. Ю. Ковба, И. В. Затовский, В. Н. Баумер, И. В. Огородник, Н. С. Слободяник // Неорганические Материалы – 2013. – Том 49, № 7. – С. 759–764.
6. Яцкин М.М. Кристаллообразование сложных фосфатов в растворах-расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) / М.М. Яцкин, Н.Ю.Струтинская, Н.С. Слободяник, И.В. Затовский, В.Н. Баумер // Український хімічний журнал – 2013. – Т.79, №3. – С. 21-24.
7. Strutynska N.Yu. $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ - the new type of structure for compounds of composition $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ / N.Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky V. N. Baumer, I. V. Ogorodnyk, N. S. Slobodyanik // Acta Crystallogr., Sect. C. – 2014. – Vol. C70, – P. 160-164.

8. Струтинська Н. Ю. Синтез та термічні перетворення складно заміщених карбонатвмісних гідроксоапатитів / Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, А.І. Малишенко, Б.Г. Місчанчук, О.О. Бєда // Доповіді НАН України. – 2014. – №2. – С. 124-128.

9. Бондаренко М.О. Взаємодія у розчинах-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) / М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доповіді НАН України – 2014. – №12, – С. 117-121.

10.Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури / Н.Ю.Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, Я.Ю. Ковба // Український хімічний журнал – 2014. – Т.80, №1. – С. 11-14.

11.Strutynska N. Yu. The solid solution $\text{K}_{3.84}\text{Ni}_{0.78}\text{Fe}_{3.19}(\text{PO}_4)_5$ / N. Yu. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, O. V. Livitska, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2014. – Vol. E70, – P. i39-i40.

12.Струтинська Н.Ю. Взаємодія у розплавлених системах $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$, $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$. / Н.Ю.Струтинська, О.В. Лівіцька, М.С. Слободяник, І.В. Затовський // Доповіді НАН України – 2014. – №7, – С. 127-131.

13.Струтинская Н.Ю. Взаимодействие $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ с нитратными (хлоридными) расплавами щелочных металлов / Н.Ю. Струтинская, О.В. Ливицкая, И.В. Затовский, Н.С. Слободяник // Журнал неорганической химии. – 2014. – №9. – С. 1148-1152.

14. Лівіцька О.В. Взаємодія у системах $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$, де $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Український хімічний журнал – 2014. – Т.80, №7-8. – С. 84-86.

15. Malysenko A.I. Synthesis of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations / A.I. Malysenko, N.Yu.

Strutynska, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, M. Epple, O. Prymak // *Functional Materials* – 2014. – 21, №3. – p. 333-337.

16. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження складних фосфатів цеолітового типу у системі $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$, $M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ / Н.Ю.Струтинська, М.О. Бондаренко, І.В. Затовський, Є.В. Одинець, М.С. Слободяник // *Український хімічний журнал* – 2015. – Т.81, №2. – С. 97-100.

17. Strutynska N. Yu. Crystal structure of langbeinite-related $\text{Rb}_{0.743}\text{K}_{0.845}\text{Co}_{0.293}\text{Ti}_{1.707}(\text{PO}_4)_3$ / N.Yu. Strutynska, M.A. Bondarenko, I.V. Ogorodnyk, V.N. Baumer N. S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2015. – Vol. E71, – P. 251-253.

18. Strutynska N. Preparation, Characterization, and Thermal Transformation of Poorly Crystalline Sodium- and Carbonate-Substituted Calcium Phosphate / N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, A. Malysenko, Y. Prylutsky, O. Prymak, I. Vorona, S. Ishchenko, N. Baran, A. Byeda, A. Mischanchuk // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2015. - P. 622–629.

19. Strutynska N. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of γ -Induced Defects of Nanoparticles of $(M^{\text{I}}, \text{CO}_3)$ -Containing Apatites ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}$) / N. Strutynska, N. Slobodyanik, A. Malysenko, I. Zatovsky, I.Vorona, Y. Prylutsky, O. Prymak, N. Baran, S. Ishchenko V. Nosenko // *Solid State Phenomena* – 2015. – Vol. 230. – P. 133-139.

20. Livitska O. V. Chemical Interaction of Phosphates $M^{\text{II}}\text{P}_4\text{O}_{12}$ with Melted $M^{\text{I}}\text{Cl}$ or $M^{\text{I}}\text{NO}_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$; $M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) / O. V. Livitska, N. Yu. Strutynska, I V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik // *Solid State Phenomena* – 2015. – Vol. 230. – P. 297-302.

21. Струтинська Н.Ю. Кристалізація розчинів-розплавів системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{III}} - \text{Al, Bi}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn}$) / Н.Ю. Струтинська, О.В. Лівіцька, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // *Доповіді НАН України* – 2015. – №5, – С. 127-131.

22. Strutynska N.Yu. Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / N.Yu. Strutynska,

M. A. Bondarenko, I.V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, A N. Puzan // *Crystal Research and Technology* – 2015. – Vol. 43, №4. – P. 362–3116.

23. Livitska O. V. 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. / O. V. Livitska, N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik // *Crystal Research and Technology* – 2015. – Vol. 50, №8. – P. 626–632.

24. Nosenko V. Structure of Biocompatible Coatings Produced from Hydroxyapatite Nanoparticles by Detonation Spraying / V. Nosenko, N. Strutynska, I. Vorona, I. Zatovsky, V. Dzhagan, S.Lemishko, M. Eppele, O.Prymak, N. Baran, S.Ishchenko, Slobodyanik, N. Y. Prylutsky, N. Klyui, V. Temchenko // *Nanoscale Research Letters* – 2015. – Vol. 10, Is. 1. – P. 1-7.

25. Strutynska N.Yu. 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) / N.Yu. Strutynska, M. A. Bondarenko, I.V. Zatovsky, A.A. Babaryk, N.S. Slobodyanyk // *Functional Materials* – 2015. – 22, №2 – P. 269-273.

26. Livitska O. Nitrate (chloride) melts as media for crystal growth of complex phosphates of alkali and trivalent metals / O. Livitska, N. Strutynska, I. Zatovsky, Eu. Odinets, N. Slobodyanik // *Journal of Crystal Growth* –2016. – Vol. 434. – P 30–35.

27. Zatovsky I.V. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group $R3_2$: synthesis and crystal structures of $Na_4 M^{II} Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) / I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, V. N. Baumer, M.M. Yatskin, N.S. Slobodyanik, I.V. Odynets // *Structural Chemistry* – 2016. – Vol. 27, Is. 1. –P. 323-330.

28. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження провідності фосфатів $Na_{5-x} M^I_x Ti(PO_4)_3$ (M^I – Li, K; $x = 0; 1,0$) зі структурою NASICON / Н.Ю. Струтинська, М.О. Бондаренко, Р.М. Кузьмін, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // *Український хімічний журнал* – 2016. – №6. – С. 42-46.

29. Strutynska N. Phase formation in molten system $(\text{Na/K})_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates $(\text{K/Na})_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ and 0.357) / N. Strutynska, M. Bondarenko, N. Slobodyanik, V. Baumer, I. Zatovsky, K. Bychkov, A. Puzan // *Crystal Research and Technology* – 2016. – V. 51, Is. 10. – P. 627-633.

30. Livitska Ok. The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization / Ok. Livitska, N. Strutynska, Ol. Livitska and N. Slobodyanik // *Functional Materials* – 2017. – 24, №3. – P. 457-462.

31. Струтинська Н.Ю. Синтез карбонат та боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу та їх дослідження / Н.Ю. Струтинська, О.В. Лівіцька, М.С. Слободяник // *Український хімічний журнал* – 2017. – Т. 83, №6. – С. 89-94.

Публікації за темою дисертації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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

33. Ковба Я.Ю. Взаємодія оксидів Fe_2O_3 та CaO з розплавами $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na, K}$) / Я.Ю. Ковба, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, В.М. Баумер, І.В. Огородник, А.А. Бабарик, М.С. Слободяник // Тринадцята всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2012. – С.17.

34. Yatskin M.M. Phase formation in the flux systems $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O-MoO}_3$ / M.M. Yatskin, I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik // *International Conference on Oxide Materials for Electronic*

Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2012). Lviv. – 2012. – P. 109-110.

35. Яцкин М.М. Получение, строение и электропроводные свойства новых тройных фосфатов $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ семейства NASICON / М.М. Яцкин, Н.Ю. Струтинская, И.В. Затовский, В.Н. Баумер, Н.С. Слободяник, Р.Н. Кузьмин // Конференция стран СНГ по росту кристаллов. Харьков. – 2012. – С. 27.

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

37. Лівіцька О.В. Взаємодія у розчин-розплавах систем $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{FeO}$, ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}$) / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2013. – С.35.

38. Малишенко А.І. Особливості утворення карбонат заміщених апатитів у розчинах систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{M}^{\text{I}}_3\text{PO}_4-\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$, ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}$) / А.І. Малишенко, І.В. Затовський, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник, М. Еппле, О. Приймак / Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2013. – С.36.

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

40. Малишенко А. Синтез та дослідження складнозаміщених апатитів в розчинах систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4-\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}$) / А. Малишенко, І. Затовський, Н. Струтинська, М. Слободяник, М. Еппле, О. Приймак // Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Львів. – 2013. – Н41.

41. Затовський 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 $\text{KM}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ / І. Затовський, Н. Струтинська, В. Баумер, М. Слободяник, І. Огородник // Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Львів. – 2013. – Н42.
42. Затовський І. Виникнення та природа радіаційних дефектів у термооброблених карбонатвмісних гідроксиапатитах / І. Затовський, І. Ворона, А. Малишенко, Н. Струтинська, С. Іщенко, М. Баран, В. Косенко, В. Поварчук // Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». Львів. – 2013. – Н48.
43. Malysenko A.I. Thermal conversion of calcium (K, 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 / A.I. Malysenko, M.S. Slobodyanik, I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, O.O. Byeda, B.G. Mischanchuk // VIIth scientific international conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”. Kyiv. – 2013. – P. 73.
44. Strutynska N.Yu. Synthesis and luminescent properties of whitlockite-related solid solution $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ / N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, M.S. Slobodyanik, Dotsenko, E. Zubar, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov // VIIth scientific international conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”. Kyiv. – 2013. – P. 86.
45. Бондаренко М.О. Взаємодія у розчин-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Co, Ni, Zn). Синтез $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ / М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // П'ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2014. – С.4.
46. Лівіцька О.В. Дослідження взаємодії у системах $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3 - \text{FeO}$ (Fe_2O_3)- $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$, M^{I} – Li, Na, K / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // П'ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2014. – С.12.

47. Лівіцька О. В. Синтез складних фосфатів тривалентних металів із розплавів нітратів лужних металів / О. В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання- 2014" (ХКЧ'14), Харків. – 2014. – С. 60-61.
48. Лівіцька О.В. Синтез складних фосфатів із нітратних розплавів / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Міжнародна науково-практична конференція присвячена Всесвітньому дню здоров'я, Київ. – 2014. – С. 59.
49. Baumer V.N. Growth, Structure and characterization of solid solution $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ single Crystals / V.N.Baumer, M.B. Kosmyna, P.V. Mateichenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I. Ogorodnyk, N. Slobodyanik, A.N. Shekhovtsov, N. Strutynska, I. Zatovsky // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 22-23.
50. Strutynska N. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of γ -induced defects for nanoparticles of $(\text{M}^{\text{I}}, \text{CO}_3)$ -containing apatites (M^{I} - Na, K) / N. Strutynska, N. Slobodyanik, A. Malysenko, I. Zatovsky, I. Vorona, M. Epple, O. Prymak, N. Baran, S. Ishchenko, V. Nosenko // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 75-76.
51. Bondarenko M. Synthesis, characterization and electrical properties of glass-ceramic samples with composition $\text{M}^{\text{I}}_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – Li, K) / M. Bondarenko, N. Strutynska, I. Zatovsky, R. Kuzmin, N. Slobodyanik // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 113-114.
52. Livitska O. Interaction in the systems $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}-\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3)$ (M^{I} – Li, Na, K; M^{II} – Co, Ni) / O. Livitska, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 226-227.

53. Лівіцька О.В. Солеві розплави як середовище для синтезу подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Міжнародна науково-практична конференція присвячена Всесвітньому дню здоров'я, Київ. – 2015. – С. 245.
54. Бондаренко М.О. Особливості фазоформування у розчинах-розплавах системи. $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Будова нового $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. / М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, А.М. Пузан // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015", Харків. – 2015. – С. 5.
55. Лівіцька О.В. Нітратні та хлоридні розплави як середовище для синтезу подвійних фосфатів титану / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С.Слободяник // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015", Харків. – 2015. – С. 38-39.
56. Лівіцька О.В. Взаємодія у розчин-розплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{III} – Al, Ві; M^{II} – Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn) / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ'15), Харків. – 2015. – С. 40-41.
57. Гаврильченко М.Ю. 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 / М.Ю. Гаврильченко, М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, А.М. Пузан // Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ. – 2015. – С. 8.
58. Лівіцька О.В. Синтез подвійних фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ у хлоридних розплавах // О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ. – 2015. – С.15.

59. Бондаренко М. Вплив природи лужного металу на кристалоутворення у розчинах-розплавах системи $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3$ / М. Бондаренко, Н. Струтинська, І. Затовський, М. Слободяник, В. Баумер, А. Пузан // П'ятнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». Львів. – 2015. – Н11.
60. Bondarenko M. Phase formation in the self-flux of systems $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ (M^{II} – Co, Ni, Mg, M^{III} – Fe, Al, Ga) / М. Bondarenko, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik // VIIIth International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, Toulouse. – 2015. – P. 105.
61. Livitska O. 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 / O. Livitska, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, Eu. Odinets // VIIIth International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, Toulouse. – 2015. – P. 107.
62. Strutynska N. Influence of alkali metal nature on formation of complex phosphates on the base of pair $M^{III}+Ti^{IV}$ (M^{III} – Fe, Al) / N. Strutynska, M. Bondarenko, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, V. Baumer, A. Puzan // The XXth International seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv. – 2015. – P.59-60.
63. Bondarenko M. Interaction in the molten system $Na_2O-K_2O-TiO_2-P_2O_5$ / М. Bondarenko, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, V. Baumer, A. Puzan // The XXth International seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv. – 2015. – P. 60-61.
64. Livitska OI. Complex calcium phosphates: synthesis in molten nitrates or chlorides and characterization / OI. Livitska, OI. Livitska, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik // The XXth International seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv. – 2015. – P. 62-63.
65. Лівіцька О.В. Синтез та дослідження борвмісних кальцій фосфатів / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2016. – С.93.

66. Бондаренко М.О. Синтез та дослідження провідних властивостей фосфатів Nasicon-ого типу $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0; 1,0$). / М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, Р.М. Кузьмін, М.С. Слободяник // XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. – 2016. – С.35.
67. Лівіцька О.В. Одержання складних фосфатів лужних і полівалентних металів в сольових розплавах / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. – 2016. – С.114.
68. Strutynska N. NASICON-related solid solutions $\text{Na}_{3+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: synthesis and investigation / N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik // IXth International conference in chemistry Kyiv-Toulouse. Kyiv. – 2017. – P. 224.
69. Гаврильченко М.Ю. Синтез та будова складних фосфатів лангбейнітового типу за участю металів $\text{Na-K-Ti-M}^{\text{III}}$ / М.Ю. Гаврильченко, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник, К.Л. Бичков // Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ. – 2017. – С.48.
70. Співак А.В. Синтез, будова та властивості фосфатів у системі $\text{Na-Fe-M}^{\text{II}}\text{-P-O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) / А.В. Співак, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник // Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ. – 2017. – С.71.
71. Шаталова А.В. Особливості формування стронційвмісних фосфатів лангбейнітового типу / А.В. Шаталова, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник // Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ. – 2017. – С.77.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	26
ВСТУП	27
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	35
1.1 Основні області застосування складних фосфатів.....	35
1.2 Складні фосфати з NASICON-овим типом структури.....	36
1.3 Фосфати лангбейнітового структурного типу.....	42
1.4 Подвійні фосфати одно- та полівалентних металів інших структурних типів.....	45
1.5 Складні фосфати апатитового та вітлакітового типів.....	48
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	58
2.1 Вихідні речовини та матеріали.....	58
2.2 Основні синтетичні підходи та обладнання.....	60
2.3 Аналітичні та фізико-хімічні методи дослідження.....	64
РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ M^I - M^{II} - M^{III} ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ	71
3.1 Взаємодія у натрійфосфатних розчин-розплавах, що містять дво- та тривалентні метали.....	72
3.1.1 Кристалізація розчин-розплавів систем $Na_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe, Al, Ga, Y, Bi).....	73
3.1.2 Твердофазний та розплавний синтез фосфатів $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$, їх провідні властивості.....	85
3.2 Особливості взаємодії у калійвмісних розчинах-розплавах.....	92
3.2.1 Системи $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe, Al, Ga, Bi).....	93
3.2.2 Особливості взаємодії у системах $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O(K_2Mo_2O_7)$	

	22
(M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe, Al, Ga, Y, Bi).....	96
3.3 Взаємодія у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn M^{III} – Fe, Al, Ga).....	100
3.4 Взаємовплив природи лужних металів на особливості формування та властивості фосфатів на основі M^{III} - M^{II}	105
3.4.1 Кристалізація розчин-розплавів систем $(M^{\text{I}}_1/M^{\text{I}}_2)_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$	105
3.4.2 Синтез та провідні властивості фосфатів NASICON-ового типу $M^{\text{I}}_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – Li, K, $x=0-1$).....	108
3.5 Взаємодія у системах $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ (M^{I} – Na, K, Rb; M^{II} – Ca, Sr; M^{III} – Fe, Al, Y, Bi).....	110
3.6 Короткі висновки.....	119
 РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ M^{I}-M^{II}-M^{III}	121
4.1 Особливості формування фосфатів NASICON-ового структурного типу.....	121
4.1.1 Будова фосфатів $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn).....	121
4.1.2 Закономірності формування фосфатів $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ з NASICON-овим типом каркасу.....	130
4.2 Структура 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^{III} – Al, Ga).....	133
4.3 Особливості будови нового фосфату $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ алуодитового типу.....	143
4.4 Будова фосфату $\text{K}_{3,8}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5$	146
4.5 Кристалічна будова фосфату $\text{KNi}_{0,93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$	150
4.6 Вплив природи катіону лужного металу на принципи каркасоформування складних фосфатів на основі M^{II} - M^{III}	155
4.7 Короткі висновки.....	157

РОЗДІЛ 5. РОЛЬ ЛУЖНОГО МЕТАЛУ У ФАЗОФОРМУВАННІ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ ПАР $Ti - M^{II}$ та $Ti - M^{III}$	159
5.1 Кристалічні фази у розчинах-розплавах системах $Na_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr, M^{III} - Fe, Al, Ga, Bi$).....	160
5.2 Закономірності фазоформування у системах $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$	166
5.3 Кристалізація розчин-розплавів $Cs_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$	176
5.4 Взаємовплив природи лужних металів у змішаних лужнофосфатних системах та принципи формування кристалічних фаз за участю різновалентних пар $Ti^{IV}-M^{II}$ і $Ti^{IV}-M^{III}$ і їх властивості.....	180
5.4.1 Взаємодія у системах $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2$ ($M^I - Na/K, Na/Rb$).....	181
5.4.2 Кристалізація розчин-розплавів системи $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^I - Na/K, Na/Rb, K/Rb$)	184
5.4.3 Фазоформування у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^I - Na/K, Na/Rb, K/Rb, Rb/Cs$)	187
5.5 Вплив часткового ізовалентного заміщення катіонів натрію на провідні властивості фосфатів $M^I_xNa_{5-x}Ti(PO_4)_3$ ($M^I - Li, K; x = 0; 1,0$)...	189
5.6 Короткі висновки.....	194

РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ $M^I-Ti-M^{II}(M^{III})$	196
6.1 Особливості будови синтезованих фосфатів, що містять один тип катіону лужного металу.....	196
6.1.1 Будова фосфатів на основі $M^I-Fe-Ti$ ($M^I - Na, Rb$).....	196
6.1.2 Фосфати $Rb_2Ti_{1.5}M^{II}_{0.5}(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Ni$) лангбейнітового типу...	199
6.2 Роль катіонів лужних металів у структуроформуванні складних фосфатів, що містять пари M^I	203
6.2.1 Будова фосфатів синтезованих у системі $Na-K-Ti-P-O$	204
6.2.2 Особливості будови складних фосфатів $K_xRb_{2-x}M^{II}_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$).....	207

6.2.3 Фосфати лангбейнітового типу за участю M^I - M^{III} -Ti (M^I – Na/Rb, K/Rb, Na/K; M^{III} – Fe, Al).....	210
6.3 Короткі висновки.....	216

РОЗДІЛ 7. ПРИНЦИПИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ У МАТРИЦЯХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ.....	219
7.1 Вплив природи катіону лужного металу на формування та характеристики складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового структурного типу	220
7.1.1 Взаємодія у водних розчинах системи $\text{Na}-\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{PO}_4^{3-}$	220
7.1.2 Формування складнозаміщених кальцій фосфатів у водних розчинах системи $\text{K}-\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{PO}_4^{3-}$	236
7.1.3 Вплив природи катіону лужного металу на характеристики синтезованих (Na^+ чи K^+), CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів.....	246
7.1.4 Особливості утворення кальцій фосфатів у водних розчинах $\text{K}^+(\text{Na}^+)-\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$	251
7.1.5 Перспективи практичного використання синтезованих (Na^+/K^+), CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів.....	257
7.1.5.1 Дослідження особливостей формування радіаційно-активованих радикальних центрів у синтезованих (Na чи K), CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів методом ЕПР.....	258
7.1.5.2 Легування Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів йонами Zn^{2+} та Cu^{2+}	266
7.1.5.3 Нанесення натрійвмісного кальцій фосфату на титанову пластину та дослідження характеристик одержаного покриття.....	272
7.2 Синтез та дослідження фосфатів у системі $M^I_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (M^I – K, Na).....	279
7.3 Заміщення в катіонній та аніонній підгратках кальцій фосфату вітлокітового типу.....	284

	25
7.3.1 Взаємодія у системі $M^I_2O-CaO-P_2O_5-V_2O_5$ ($M^I - Li, Na, K$).....	284
7.3.2 Одержання керамічних зразків та вирощування монокристалів у системі $CaO-Y_2O_3-V_2O_5-P_2O_5$ і їх дослідження	288
7.3.3 Взаємодія у системі $CaO-M^{III}_2O_3(M^I_2O)-P_2O_5-B_2O_3$ ($M^I - Na, K; M^{III} - Y, Fe$).....	291
7.4. Короткі висновки.....	294
 РОЗДІЛ 8. СОЛЬОВІ РОЗПЛАВИ (ХЛОРИДИ, НІТРАТИ), ЯК СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ СИНТЕЗУ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ	 297
8.1 Взаємодія суміші $M^I PO_3 + M^{II}O$ у сольових розплавах ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Zn, Cu, Ca$).	297
8.2 Синтез фосфатів у системах $M^I PO_3-M^{III}_2O_3-M^I NO_3 (M^I Cl)$ ($M^I - Li, Na, K; M^{III} - Al, Fe, Y, Bi$).....	304
8.3 Взаємодія фосфатів двовалентних металів з розплавами хлоридів (нітратів) лужних металів.....	311
8.4 Короткі висновки.....	322
 ВИСНОВКИ.....	 324
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	328
ДОДАТОК А.....	377
ДОДАТОК Б.....	420

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

NASICON	–	NaSuperIonicConductor (натрій суперіонний провідник)
NZP	–	натрій дицирконій ортофосфат ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$)
ABW	–	цеолітовий структурний тип
КТР	–	калій титаніл фосфат (KTiOPO_4)
ГАП	–	гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$
РЗЕ	–	рідкісноземельний елемент
ЕПР	–	електронний парамагнітний резонанс
ЕДРС	–	енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
РФА	–	рентгенофазовий аналіз
РСА	–	рентгеноструктурний аналіз
BVS	–	Bond Valence Sum (сума валентностей зв'язків)
МНК	–	метод найменших квадратів
ТГ/ДТА	–	термогравіметрія та диференціально-термічний аналіз
ТПД МС	–	температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія
ІЧ	–	інфрачервоний
СЕМ	–	скануюча електронна мікроскопія
Пр. гр.	–	просторова група
AES-ICP	–	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (атомна емісійна спектроскопія з індуктивнозв'язаною плазмою)
$T_{\text{пл}}$	–	температура плавлення
$T_{\text{субл.}}$	–	температура сублімації

ВСТУП

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 підґратках 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. Притаманні 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 розширювати 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 каркасоформуючих 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+} –

$M^I\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (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 $M^{III}_2\text{O}_3 + M^{II}\text{O}$, $\text{TiO}_2 + M^{II}\text{O}$ і $\text{TiO}_2 + M^{III}_2\text{O}_3$ 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 спектроскопії, CHN аналіз, рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи, інфрачервона (ІЧ) та електронна спектроскопії, спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), термогравіметричний та диференціально-термічний аналізи (ТГ/ДТА), температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія, скануюча електронна мікроскопія. Метод імпедансної спектроскопії використано для дослідження йонпровідних властивостей синтезованих фосфатів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше систематично досліджено, проаналізовано та узагальнено закономірності формування складних фосфатів на основі пар $M^{II}\text{-}M^{III}$, $\text{Ti}^{IV}\text{-}M^{II}$ та $\text{Ti}^{IV}\text{-}M^{III}$ 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: $[M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_3]$, $[M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_2]$, $[M^{II}M^{III}_3(\text{PO}_4)_5]$, $[M^{II}_2M^{III}(\text{PO}_4)_3]$, $[(\text{Ti}/M^n)_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[(\text{Ti}/M^n)\text{OPO}_4]$ (M^n – M^{II} , M^{III}). Знайдено та оптимізовано умови вирощування

монокристалів складних фосфатів на основі $M^I-M^{II}-M^{III}$, M^I-Ti-M^{II} 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^{II} і M^{III} , що визначає утворення різних типів каркасів: $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$ з $(M^{II}/M^{III})O_6$ -поліедрів – для натрію; $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$ та $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$ з $(M^{II}/M^{III})O_5$ -поліедрів – для калію; $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$ з $(M^{II}/M^{III})O_4$ -тетраедрів – для рубідію. Вперше встановлено вплив природи пари $M^{II}+M^{III}$ на симетрію каркасів типу NASICON та ключову роль лужних металів зі значною координаційною ємністю (рубідію та цезію) у формуванні складних фосфатів за участю пар $M^{II}-M^{III}$, $Ti-M^{II}$ та $Ti-M^{III}$ з типами ґраток: $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$, $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$ 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 короткий час (впродовж 6 годин) та за порівняно низьких температур (до 800°C).

Вперше досліджено провідні властивості ряду нових фосфатів $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ 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 $M^{\text{II}}-M^{\text{III}}$, $\text{Ti}^{\text{IV}}-M^{\text{II}}$ та $\text{Ti}^{\text{IV}}-M^{\text{III}}$ різного складу, будови (типи кристалічних ґраток: $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$, $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$, $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_5]$, $[M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$, $[(\text{Ti}/M^{\text{n}})_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[(\text{Ti}/M^{\text{n}})\text{OPO}_4]$ ($M^{\text{n}} - M^{\text{II}}, M^{\text{III}}$)) і властивостей. Встановлені особливості впливу пар лужних металів на геометрію поліедрів різновалентних металів у каркасах типу $[(\text{Ti}/M^{\text{n}})_2(\text{PO}_4)_3]$ 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 каркасоформуючих металів $M^{\text{II}}-M^{\text{III}}$ 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 щирю 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 γ -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); VIIth, VIIIth, IXth Scientific International conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Kiev, 2013 and 2017, Toulouse, 2015); Конференции стран СНГ по росту кристаллов РК СНГ-2012 (г. Харьков, 2012 г.); XIV, XV Наукoвих 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 XXth Internetal 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.

РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

1.1 Основні області застосування складних фосфатів.

Складні фосфати є одним з найважливіших напрямків розвитку у сучасному матеріалознавстві, оскільки розглядаються як перспективні основи для створення значної кількості сучасних матеріалів різного призначення. При цьому у більшості випадків мають порівняно невисоку собівартість та є екологічно безпечними. Поліфункціональність у використанні та зазначені переваги і забезпечують постійний інтерес до даного класу сполук. Серед найперспективніших областей їх застосування, слід відмітити наступні:

- високопровідні матеріали;
- електродні матеріали (катооди та аноди) для портативних джерел струму;
- біоматеріали для медицини;
- люмінофори;
- нелінійно-оптичні кристали;
- сорбенти;
- каталізатори.

Такі широкі можливості застосування складних фосфатів обумовлюють проведення досліджень для поглиблення розуміння закономірностей їх формування, виявлення взаємозв'язку між умовами їх синтезу, будовою та властивостями. Це в подальшому надасть можливості визначити основні шляхи впливу на склад та будову сполук вже на початкових стадіях створення функціонального матеріалу (отримання сполуки), а відповідно, і ціленаправлено впливати на його властивості.

Враховуючи значне розмаїття складів та структурних типів фосфатів в огляді літератури основну увагу буде приділено лише сполукам тих сімейств, представники яких були отримані в ході виконання дисертаційної роботи.

1.2 Складні фосфати з NASICON-овим типом структури.

Складні фосфати NASICON-ового типу (**Na Super Ionic Conductor**) – це сімейство сполук з тривимірною топологією каркасу пронизаного системою каналів, що забезпечує високу рухливість йонів, які в них знаходяться. Слід відмітити їх високу стійкість при високих температурах і тиску, радіаційному випромінюванні та низький коефіцієнт термічного розширення. Тверді розчини $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [1-2] ($\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$) - $\sigma = 0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $T = 300^\circ\text{C}$, а $E_a = 0,29 \text{ eV}$), що продемонстрували високе значення провідності й стали початком швидкорозвиваючого напрямку дослідження твердих електролітів.

Склад фосфатів з NASICON-овим типом структури описує загальна формула: $\text{ABCP}_3\text{O}_{12}$ (A – позиція, що займають катіони Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} або Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ чи може бути вакантною; B та C каркасоформуючі позиції заповнені дво- (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), три- (Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+}) або чотиривалентними металами (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+}). Значний ряд зазначених різновалентних та лужних металів свідчить про величезне розмаїття складних фосфатів даного сімейства.

Розглянемо детально особливості будови перших представників $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{IV} – Ti, Zr, Hf, Sn), що є ізоструктурними та належать до гексагональної сингонії (пр.гр. R3c) [1-6]. В основі їх кристалічних каркасів є будівельний блок $[M^{\text{IV}}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ побудований з двох $M^{\text{IV}}\text{O}_6$ -поліедрів та трьох PO_4 -тетраедрів. Такі блоки формують нескінченні колонки вздовж осі c (рис. 1.1). Катіони натрію знаходяться в двох типах кристалографічних позицій: перша знаходиться у спеціальному положенні між двома $[M^{\text{IV}}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ -блоками однієї колонки, а друга – у загальному положенні між колонками та віссю третього порядку розмножується на три позиції. Враховуючи зазначене, кристалохімічна формула таких фосфатів є наступною $(\text{M1})^{[6]}(\text{M2})_3^{[8]}[\text{L}_2^{[6]}(\text{PO}_4)_3]$ (L – каркасоформуюча позиція; M1 та M2 – позиції лужного металу в порожнинах каркасу; $^{[6]}$, $^{[8]}$, $^{[6]}$ – координаційні числа атомів).

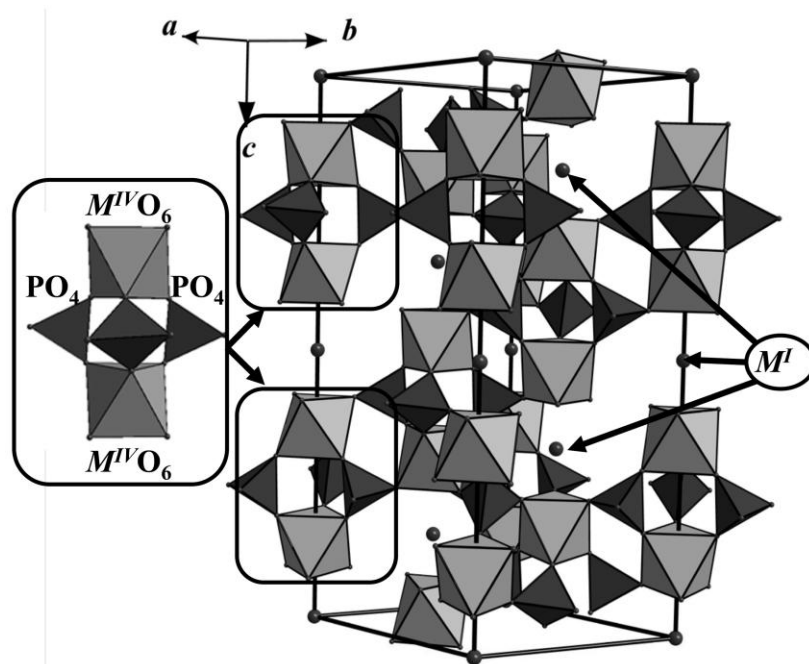


Рис. 1.1. Будівельний блок $[M^{IV}_2(PO_4)_3]$, тривимірний каркас та катіони натрію у структурах фосфатів $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ (M^{IV} – Ti, Zr, Hf).

Для фосфатів $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ (M^{IV} – Ti, Zr, Hf): M1 позицію займають катіони натрію, M2 – вакантна, а каркасоформуючу L – йони M^{IV} . Встановлено, що симетрія каркасів даних сполук суттєво залежить від природи каркасоформуючих металів: фосфати $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ (M^{IV} – Ge, Sn) належать до пр. гр. $R\bar{3}$ [7], що передбачає існування двох типів позицій M^{IV} в $[M^{IV}_2(PO_4)_3]$ -блоці, дві позиції катіонів натрію, що чергуючись розташовані між будівельними блоками: $M^{IV}2-M^{IV}1-Na2-M^{IV}1-M^{IV}2-Na1-M^{IV}2-M^{IV}1$.

Відомі фосфати-аналоги формуються за принципом гетеровалентного заміщення йону чотиривалентного металу на йони одно-, дво- чи тривалентних металів. Розглянемо типи таких заміщень на прикладі матриці $NaTi_2(PO_4)_3$ та їх вплив на симетрію каркасу і властивості сполук.

Фосфат $Na_5Ti(PO_4)_3$ (пр. гр. $R3_2$) формується при реалізації заміщенні за принципом $Ti^{4+} \rightarrow 4Na^+$ у матриці $NaTi_2(PO_4)_3$. При цьому відбувається формування двох типів будівельних блоків: $[Ti_2(PO_4)_3]$ та $[Na_2(PO_4)_3]$, а надлишкові катіони натрію заселяють обидва типи позицій M1 і M2 [8]. За подібним принципом утворюється і каркас у $Na_5Zr(PO_4)_3$ [9].

При заміщенні за принципом $Ti^{4+} \rightarrow M^{II} + 2Na^{+}$ формуються фосфати $Na_3TiM^{II}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ca) [10-11] і природа двовалентного металу визначає симетрію їх каркасів. В структурі $Na_3TiCa(PO_4)_3$ (пр.гр. $R3_2$) атоми Ti та Ca заселяють різні кристалографічні позиції з формуванням двох типів блоків: $[Ti_2(PO_4)_3]$ та $[Ca_2(PO_4)_3]$ [10], а для $Na_3TiMg(PO_4)_3$ (пр. гр. $R-3$ [11]) будівельний блок формують різні оксигенові поліедри різновалентних металів $[TiMg(PO_4)_3]$. Катіони натрію розташовані між такими блоками і, як результат, утворюються нескінченні ряди вздовж напрямку $[001]$: $[TiO_6][MgO_6][Na1O_6][MgO_6][TiO_6][Na2O_6][TiO_6][MgO_6]$.

При заміщенні $Ti^{4+} \rightarrow M^{III} + Na^{+}$ одержано тверді розчини $Na_{1+x}Ti_{2-x}M^{III}_x(PO_4)_3$ (M^{III} – Al, Cr, Fe, Sc, In, Yb, Y), що належать до пр. гр. $R3c$ [12-16]. Зокрема, для твердих розчинів $Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($x_{max} = 0,9$) показано, що каркас формують змішані (Ti/Al) O_6 -поліедри, а надлишковий натрій, що компенсує заряд, розміщується у позиції M2 [12]. При цьому відбувається зменшення усередненої довжини зв'язку M-O у змішаних (Ti/Al) O_6 -поліедрах та зменшенням відстаней між (Ti/Al)-(Ti/Al) в межах одного будівельного блоку $[(Ti/Al)_2(PO_4)_3]$ та між сусідніми блоками. Заповнення позиції M2 катіонами натрію, також спричинює зміни в його оксигеновому оточенні. Так, по мірі збільшення значення x для твердих розчинів $Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ зростає кількість натрію в позиції Na2 та відбувається «симетризація» її оксигенового оточення. Незначно скорочуються відстані Na2-O1 (2,58-2,80Å) та подовжуються Na2-O2 (2,29-2,38Å) у структурі $Na_{1,9}Ti_{1,1}Al_{0,9}(PO_4)_3$. Для фосфату $NaTi_2(PO_4)_3$: позиція Na2– вакантна: відстані Na2-O1 змінюються в межах значень від 2,62 до 2,92Å, а зв'язки Na2-O2 є суттєво коротшими (2,24-2,31Å), що характеризує значну анізотропію порожнини. Ці результати вказують, що гнучкість змішаного (Ti/Al) O_6 -поліедру, що проявляється у можливості зміщення атомів O1 в напрямку позиції Na2, визначає її заселеність. Для синтезованих твердих розчинів встановлено низький коефіцієнт термічного розширення, а йонна провідність Na^{+} є нижчою, ніж

очікувана для фосфатів NASICON-ового структурного типу, в основі каркасу якого знаходяться катіони алюмінію [12].

Для твердих розчинів складів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ [16] та $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ [17] встановлено, що параметри їх комірок змінюються зі зростанням x , що зумовлено в першу чергу збільшенням кількості катіонів натрію необхідного для нейтралізації заряду аніонної підґратки при частковому заміщенні Ti^{4+} (0,605Å) атомами Fe^{3+} (0,645Å) та Cr^{3+} (0,615Å), розміри яких є близькими.

У випадку фосфатів $M^I_3M^{III}_2(\text{PO}_4)_3$ тривимірний каркас NZP-типу формують оксигенові поліедри виключно M^{III} , а високе значення їх йонної провідності свідчить про приналежність до NASICON-ового сімейства [19-22]. Стабілізація NZP-типу каркасу за участю найменшого тривалентного металу – $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ є можливою лише при підвищеному тиску [19]. Показано, що значення йонної провідності для зазначеного фосфату значним чином залежить від умов його синтезу: при 923K та тиску 0,5ГПа провідність становить $5 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 600K), а при 0,3 ГПа формується модифікація з провідністю $5 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 900K та $5 \cdot 10^{-6} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 600K.

Показано можливості стабілізації матриці $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ без додаткового тиску при її одержанні в присутності незначних кількостей Ce^{3+} , Eu^{3+} і Mn^{2+} . Дослідження люмінесцентних властивостей $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ легованого Ce^{3+} , Eu^{3+} і Mn^{2+} свідчать про перспективи його використання як сцинтиляторів ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$) або основи для флуоресцентних ламп та світлових діодів ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ чи Mn^{2+}) [20].

Синтез керамічного зразку $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ здійснено в атмосфері аргону з V_2O_3 [21], а відповідні монокристали одержано розчин-розплавною кристалізацією з суміші NaVP_2O_7 та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [22]. При взаємодії $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ з металічним натрієм або його розчином у нафталіні формується фосфат $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [23]. Для $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ відомо дві модифікації: гексагональна (γ -модифікація стабільна лише при температурах вище 360 K) та стійка при кімнатній температурі моноклинна (α -фаза) [24].

Серед відомих фосфатів на основі тривалентних металів фосфат $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ є найбільш дослідженим у тому числі в області рентгеноструктурного аналізу, вимірювання провідності та калориметрії [25-33]. Це зумовлено його високою йонною провідністю. Для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ одержано та охарактеризовано три модифікації: α (моноклинна), β та γ (гексагональні, пр. гр. R-3c, NZP-тип) [26, 34-37]. Рентгенографічно γ -фаза відрізняється від β -фази відсутністю дуже слабких рефлексів на її рентгенограмі, що зазвичай спостерігаються для надструктур. Детально фазові переходи для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ досліджено у [37-47]. Особливостями структури моноклинної модифікації є вакантні позиції M1, в той час, як M2 – заповнені тише на третину, а позиція M3 заселена на 25% [40]. В гексагональній модифікації: позиція M1 – заселена повністю, а M2 – є заповненою лише на 2/3. Встановлено, що фазові переходи $\alpha \rightarrow \beta$ та $\beta \rightarrow \gamma$ відбуваються при нагріванні при 333 та 433K, відповідно [45].

Для фосфату $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ фазові переходи зафіксовані при температурах 368 та 418K з ентальпіями переходів 3 та 0,7 кДж·моль⁻¹ [48]. Відмічено, що структура низькотемпературної модифікації характеризується незначною моноклинною деформацією зумовленою її викривленням за рахунок заселення позицій катіонами Na та їх впорядкуванням [45, 48]. При переході $\beta \rightarrow \gamma$ зникає катіонне впорядкування. В структурі низькотемпературної модифікації $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ встановлено розщеплення катіонних позицій з відстанями між підпозиціями – 0,22 та 0,44 Å [49].

Для фосфату $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ фазові переходи зафіксовано при 330 та 502K [50, 45], а для $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ – при 348, 411 та 439 K. В роботах [48, 51] за даними порошкової рентгенографії встановлено, що в результаті фазових переходів відбувається підвищення симетрії елементарних комірок.

Найвище значення йонної провідності зафіксовано для γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, що знаходиться в межах значень $3 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 300K та від 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 400K, а енергія активації провідності для α та β форм є 38-80 та 27-47 кДж/моль, відповідно [28-29, 36, 42, 52]. У роботі [43] показано,

що найбільше енергії необхідно для реалізації переходу катіонів з позиції M1 в позицію M2, що розташовані на відстані 3,4Å одна від одної. Також відмічено значний вплив природи M та A на провідні властивості фосфатів: зростання об'єму елементарної комірки від Cr-вмісного фосфату до Fe- та Sc-вмісного: від 233 до 237 та до 261 Å³ при 293K та від 233 до 240 та 261 Å³ при 573K [43, 53] сприяє збільшенню провідності у цьому ж напрямку.

Дослідження провідних властивостей фосфату Na₃Sc₂(PO₄)₃ показало збільшення питомої провідності ~1,5 разів поблизу переходу β→γ модифікацій при 470K в режимі нагрівання та ~2,5 при 430K в режимі охолодження [54]. При 700K значення питомої провідності становило 0,07 Ом·см⁻¹, а значення енергії активації йонного транспорту – 0,42 еВ.

При частковому заміщенні атомів хрому атомами магнію в структурі Na₃Cr₂(PO₄)₃ формуються тверді розчини Na_{3+x}Mg_xCr_{2-x}(PO₄)₃ в структурі яких збільшується кількість катіонів натрію у порівнянні з вихідною матрицею. Для таких фосфатів, слід очікувати і підвищення йонної провідності по мірі збільшення x, однак експериментально встановлено, що їх характеристики є дещо нижчими [55]. Цікавим фактом є встановлене впорядкування заселення позицій катіонами натрію зі стабілізацією гексагональних типів каркасів у випадку твердих розчинів, навіть при незначному ступені заміщення хрому магнієм.

Враховуючи особливості структури NZP-типу (на одну формульну одиницю необхідно три катіони лужного металу), цілком зрозумілим є факт існування лише незначної кількості калій- та рубідій-вмісних аналогів складів $M^I M^{IV}_2(PO_4)_3$ (M^I – K, Rb, M^{IV} – Sn, Ti, Zr) [56-63].

Слід зазначити, що для сполук NZP-типу в більшій мірі досліджено принципи часткового гетеровалентного заміщення йонів в каркасоформуючих позиціях, а питання впливу модифікування катіонної підґратки (позицій лужного металу) та варіювання природи M^{II} - M^{III} на властивості фосфатів є не з'ясованими та будуть розглядатися у дисертаційній роботі.

1.3 Фосфати лангбейнітового структурного типу.

До лангбейнітового сімейства фосфатів належить значна кількість сполук, тривимірні каркаси яких $[M_2(PO_4)_3]_\infty$ також формують MO_6 -октаедри та PO_4 тетраедри. Їх родоначальником є мінерал лангбейніт $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [64], що належить до кубічної сингонії (пр. гр. $R 2_13$). Фосфати даного класу розглядаються, як перспективні матриці для захоронення радіоактивних ізотопів та створення люмінофорів [65-68].

Відмінність між структурами лангбейнітового та NASICON-ового типів полягає у принципах поєднання будівельних блоків $[M_2(PO_4)_3]$ (рис. 1.2). У випадку каркасів лангбейнітового типу блоки $[M_2(PO_4)_3]$ розташовані вздовж чотирьох напрямків великих діагоналей кубічної комірки [69] (рис. 1.2). Відстань між двома сусідніми блоками $[M_2(PO_4)_3]$ на одній осі становить 10,2-10,5 Å. Катіони лужного металу заселяють два типи кристалографічних позицій, що знаходяться у великій закритій порожнині, стінки якої формують вісім блоків $[M_2(PO_4)_3]$. Найближче координаційне оточення атомів в позиції $M1$ – формують дев'ять атомів оксигену, а в $M2$ – дванадцять. Такі значні розміри порожнини передбачають заселення позицій $M1$ та $M2$ переважно катіонами великих розмірів, таких як K, Rb, Cs. Це пояснює існування складних фосфатів лангбейнітового типу переважно на основі калію, рубідію та цезію [70-92], в той час, як для натрію відомі лише два приклади $Na_2CrTi(PO_4)_3$ та $Na_2FeTi(PO_4)_3$ [69]. Дослідження провідних властивостей зазначених фосфатів підтвердили відсутність руху йонів в закритих порожнинах.

Найбільш дослідженими є складні фосфати за участю калію та титану, що формуються за принципом часткового гетеровалентного заміщення титану у вихідній матриці $KTi_2(PO_4)_3$ [70]. Зокрема, тривалентними металами у випадку сполук $K_2M^{III}Ti(PO_4)_3$ (M^{III} – Ti [71], V [72], Cr, Y, Er, Yb [73], Gd-Lu [74, 75] чи двовалентними $K_2M^{II}_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg [74, 76-85]. Формування лангбейнітових каркасів можливим також є і на

основі інших чотиривалентних металів: цирконію $K_2M^{III}Zr(PO_4)_3$ (M^{III} – Fe [81], Ce-Yb, Y [82] Y, La-Nb, Sm-Lu [74, 83]) і $K_2M^{II}_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) [74, 84], гафнію $K_2M^{III}Hf(PO_4)_3$ (M^{III} – Ga, Fe, Cr [74, 85], Y, La-Nb, Sm-Lu [74] $K_2M^{II}_{0.5}Hf_{1.5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) [74, 84] та стануму $K_2M^{III}Sn(PO_4)_3$ (M^{III} – Ga, Fe, Cr) [85].

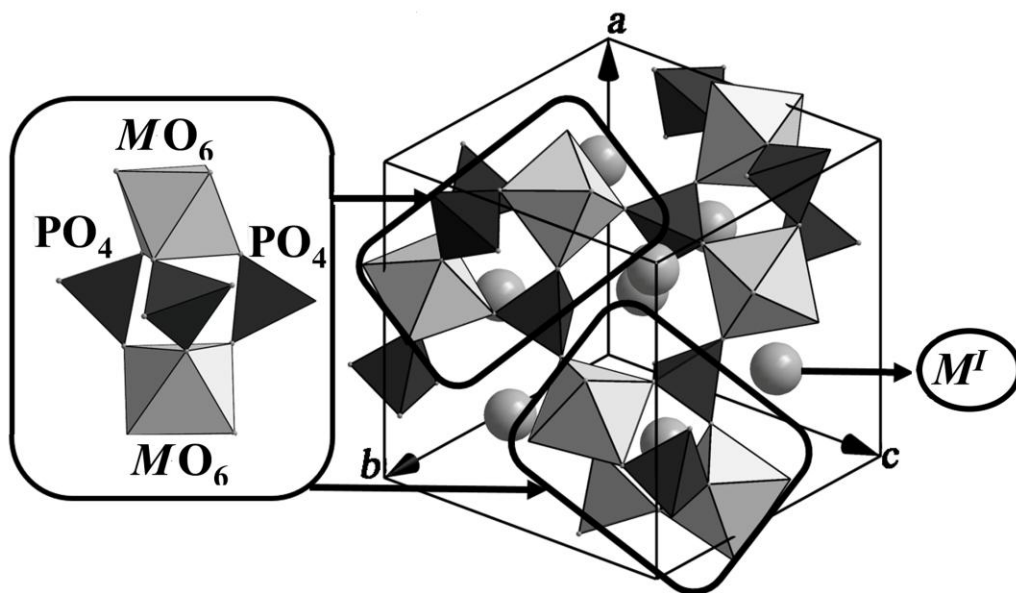


Рис. 1.2. Принцип поєднання блоків $[M_2(PO_4)_3]$ у кристалічних каркасах лангбейнітового типу.

Тривимірні кристалічні каркаси для вищезазначених фосфатів побудовані з подібних будівельних блоків $[M^n_2(PO_4)_3]$, що містять два змішані оксигенові поліедри різновалентних металів та три PO_4 тетраедри. Такі фрагменти також поєднуються вздовж великих діагоналей куба комірки. У роботі [74] на основі масиву результатів дослідження будови фосфатів на основі чотири- та три- чи двовалентних каркасоутворюючих металів, виявлено ряд закономірностей утворення каркасів лангбейнітового типу. Встановлено кореляції між природою дво- та тривалентних металів та принципом їх заселення каркасоформуючих позицій: катіон металу із більшим йонним радіусом у порівнянні з радіусом Ti^{4+} (0,605 Å) пріоритетніше розміщується в позиції $M1$, а з меншим йонним радіусом – Al (0,535 Å), навпаки, в позиції $M2$. Встановлено, що ступінь деформації

змішаного оксигенового поліедру полівалентних металів збільшується при підвищенні різниці між йонними радіусами титану та різновалентного металу і при зростанні вмісту йону металу із більшим йонним радіусом. Проведений кристалохімічний аналіз особливостей формування каркасів за участю цирконію та гафнію показав подібний принцип заселення позицій різновалентними металами, як і у випадку титану: катіони металів із більшими йонними радіусами переважно заселяють позицію $M2$ [74].

У випадку рубідійвмісних фосфатів з лангбейнітовим типом структури відомі лише фосфати $Rb_2M^{III}Ti(PO_4)_3$ ($M^{III} - Y$ [86], Yb [87], Er [88], Fe [89], $Rb_2FeZr(PO_4)_3$ та $Rb_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ [90] одержані в результаті твердофазної взаємодії. А для катіонів цезію формування каркасів лангбейнітового типу є можливим при застосуванні чотиривалентних металів більших розмірів, таких як цирконій та гафній: $Cs_2M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(PO_4)_3$ ($M^{IV} - Zr, Hf$; $M^{II} - Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), $Cs_2M^{III}M^{IV}(PO_4)_3$ ($M^{IV} - Zr, Hf$; $M^{III} - Cr, Fe, Ga, In, Y, La-Nd, Sm-Lu, Bi$) [74, 84, 91].

Детальний аналіз особливостей будови цезійвмісних лангбейнітів $Cs_{1+x}Ln_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($Ln = Sm-Lu$) [91] виявив, що октаедрична позиція $M2$ в переважній кількості є заселення йонами лантаноїду з великим йонним радіусом зі ступенем заселення 0,5 для усього ряду сполук. Решта лантаноїду заселяє позицію $M1$ із ступенем заселення $\sim 1/3-1/5$. Цирконій, зазвичай розміщений у позиції $M1$. Катіони цезію повністю заселяють дев'ятикоординовану позицію $Cs1$, а ступінь заселення дванадцятикоординованої позиції $Cs2$ змінюється від 0,5 до 0,85.

Слід зазначити, що закономірності формування складних фосфатів на основі титану та тривалентних металів у рубідійвмісних системах залишаються встановленими лише епізодично, а за участю пари титан та двовалентний метал, у тому числі і у змішаних лужнофосфатних розплавах взагалі не досліджувалися.

1.4 Подвійні фосфати одно- та полівалентних металів інших структурних типів.

На сьогодні для фосфатів одно- та полівалентних металів, окрім вище розглянутих, існує значне розмаїття і інших структурних типів. Зокрема, сполук $M^I M^{II} PO_4$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Mn, Zn) для яких, в залежності від природи M^I реалізується формування каркасів олівінового (M^I – Li чи Na) чи цеолітового типів (ABW-тип) [92-102] та ортофосфатів $KTiOPO_4$ відомих своїми нелінійно-оптичними властивостями, а також змішаноаніонних сполук.

Надзвичайно перспективними для практичного застосування в якості основи катодних матеріалів є фосфати олівінового типу $LiM^{II}PO_4$ (M^{II} – Mn, Fe, Co), що належать до орторомбічної сингонії, просторової групи $Pnma$ (рис. 1.3а) [92-93]. Для фосфату $LiFePO_4$ показано можливості електрохімічного вилучення Li зі структури $LiFe^{II}PO_4 \leftrightarrow Fe^{III}PO_4 + Li^+ + e^-$ при значенні потенціалу 3,5 В, а для аналогів із Mn та Co відповідні потенціали становлять 4,1 та 4,8 В. Останні значення є одними з найвищих серед відомих катодних матеріалів, а питома ємність складає 110 мА·год/г при теоретично можливій 170 мА·год/г. Перспективи практичного використання зазначених сполук і стали причиною постійного зростаючого до них наукового інтересу і кількості досліджень присвячених синтезу катодів на основі $LiFePO_4$ та його аналогів. Як результат, з'явилося нове покоління акумуляторних батарей на основі зазначених фосфатів, кількість яких швидко зростає. Окрім розглянутих літійвмісних фосфатів, значні перспективи виявляють відповідні натрійвмісні аналоги, основною перевагою застосування яких є суттєво нижча собівартість. Основну увагу в якості катодних матеріалів привертають фосфати $NaFePO_4$ [103] та $NaM^{II}PO_4$ (M^{II} – Mn, Co і Ni) [104]. Зазначені фосфати мають перспективи практичного застосування, як йонних провідників, каталізаторів чи катодних матеріалів для натрій-йонних батарей [105-108], а також в якості стійких матриць для

захоронення радіоактивних ізотопів, сорбентів чи матриць для люмінесцентних матеріалів [109-114].

Для фосфатів $M^I M^{II} PO_4$ на основі K, Rb чи Cs та M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Mn, Zn реалізується формування цеолітових типів каркасів з $M^{II} O_4$ та PO_4 -тетраедрів, які поєднані через спільні кисневі вершини з утворенням шести- та восьмичленних циклів в двох напрямках (рис. 1.3б). Катіони лужного металу знаходяться в порожнинах каркасу.

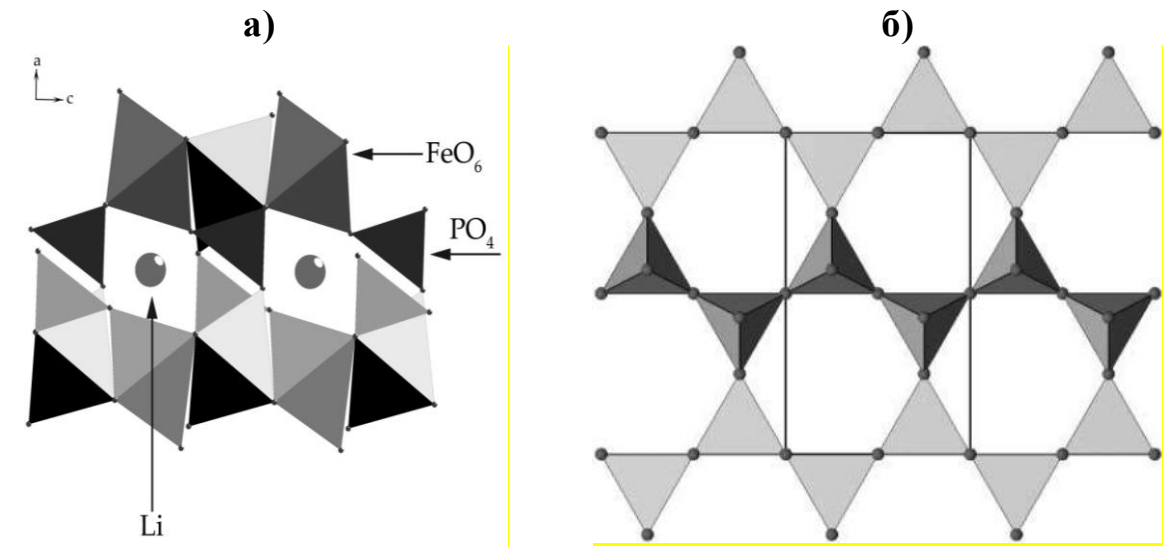


Рис. 1.3. Вигляд структур олівінового (а) та цеолітового (б) типів.

Особливістю цих сполук є наявність різних поліморфних форм, температура переходу між якими в значній мірі залежать від йонного радіусу лужного металу. Для $KMgPO_4$ відомо дві моноклінні модифікації при 362 та 422°C [96], а для $CsMgPO_4$ за кімнатної температури стабільною є орторомбічна (пр.гр. $Pnma$ [97]). Для $RbMgPO_4$ також існують дві високотемпературні β - (пр.гр. $Pna2_1$) та γ -форми (пр.гр. $Pnma$), що належать до орторомбічної сингонії [98]. Перехід між β - та γ -формами є типовим переходом другого роду, відбувається при 169°C і супроводжується зміною параметрів комірки та об'єму (0,3Å, менш ніж 0,07%). Перехід α - β супроводжується зміною координації магнію та класифікується, як перехід першого роду при якому об'єм комірки змінюється на 2,2 Å³ (0,5%).

Структури фосфатів $RbNiPO_4$ та $KNiPO_4$ побудовані з фосфатних тетраедрів та значно деформованих кисневих NiO_4 тетраедрів [99] та NiO_5

поліедрів [100]. Особливістю будови фосфату RbMnPO_4 (ABW-тип каркасу, пр.гр. $P2_1$) також є п'ятикоординоване оксигенове оточення мангану [102]. MnO_5 -поліедри поєднані з PO_4 тетраедрами через спільні ребра, шестичленні цикли формують два MnO_4 поліедри, два PO_4 тетраедри та один MnO_5 поліедр. У випадку калійвмісного аналогу KMnPO_4 формуються лише один тип оксигенових поліедрів – MnO_4 . Такі відмінності у особливостях зазначених структур автори пов'язують зі зменшенням відстані Mn-O від 2,54 Å (для KMnPO_4) до 2,30 Å (для RbMnPO_4) при переході від K- до Rb-вмісного фосфату.

Значний інтерес представляють складні фосфати, що містять у своєму складі два типи фосфатних аніонів – PO_4 - та P_2O_7 -групи. Серед них натрійвмісні фосфати $\text{Na}_4M^{II}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Mg, Fe) та $\text{Na}_4\text{Ni}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ проявляють ряд корисних властивостей [115-120]. Для фосфатів $\text{Na}_4M^{II}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (M^{II} – Mn, Co, Ni) характерним є антиферомагнітна взаємодія між атомами двовалентних металів, яка є більш суттєвою при низьких температурах у випадку мангану та кобальту [115]. Йонна провідність для даних фосфатів зумовлена рухом йонів натрію, а енергія активації не залежить від природи двовалентного металу (0.81-0.86 eV), в той час як провідність при 300 °C залежить від природи M^{II} : $2.1 \cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ для Ni, $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ для Co та $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ для Mn-вмісного фосфату. Фосфати $\text{Na}_4M^{II}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (M^{II} – Fe, Co) розглядаються як перспективні матеріали для натрій-йонних батарей [120-123], а композит на основі $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ з карбоном – як катодний матеріал для гібридних суперконденсаторів [124].

Серед рубідійвмісних фосфатів відомі також і $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ (каркас побудований з ізольованих TiO_6 – поліедрів та $[\text{Ti}_2\text{O}_{11}]$ димерів поєднаних P_2O_7 -групами, а Rb в одновимірних каналах каркасу) [125], $\text{Rb}_6\text{Bi}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (основні будівельні одиниці BiO_5 та BiO_6 -поліедри, що поєднані оксигеновими вершинами PO_4 -тетраедрів та P_2O_7 -груп, рубідій знаходиться в тунелях каркасу). Низьке значення провідності йонів рубідію (σ

$= 2,45 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$ при 640K, зумовлене невеликими розмірами тунелів та відсутністю вакантних позицій для катіонів рубідію [126]. Для фосфату $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ каркас формують поліедри TiO_6 та PO_4 і HPO_4 групи поєднані спільними оксигеновими вершинами. Особливістю структури є формування фрагментів $[\text{Ti}_3\text{O}_{16}]$ з трьох TiO_6 -октаєдрів поєднаних між собою в транс $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ ланцюги [125].

Приналежність до нецентросиметричної просторової групи та наявність в їх структурах двох- чи трьох зв'язаних TiO_6 -октаєдрів, для фосфатів $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ відповідно, дозволяють розглядати їх як нелінійно-оптичні матеріали такі як КТР чи RbTP [125]. Наявність короткого титанільного зв'язку $\text{Ti}=\text{O}$ в структурах фосфатів $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$, як і для КТР обумовлюють наявність нелінійно-оптичних властивостей.

Серед цезійвмісних змішаноаніонних сполук, що містять PO_4 -тетраедри і P_2O_7 -групи відомо лише декілька прикладів: $\text{Cs}_2(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)_2$ [127], $\text{CsTi}_3(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ [128], $\text{Cs}_3\text{Ti}(\text{Ti}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_5(\text{P}_2\text{O}_7)$ [129] і $\text{Cs}_{3,70}\text{Mg}_{0,60}\text{Ti}_{2,78}(\text{TiO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)_2$ [74].

1.5 Складні фосфати апатитового та вітлакітового типів.

Постійно зростаючі потреби у біологічних матеріалах для медичних цілей досить в значному обсязі задовольняють матеріали на основі кальцій фосфатів (вітлакітового чи апатитового структурних типів), що не викликають негативних реакцій організму і є біологічно-активними щодо інтеграції з кістковою тканиною [130-135]. Вказані матриці є досить гнучкими для ізо- та гетеровалентних заміщень і у катіонній, і в аніонній підгратках, що в свою чергу, надає додаткові можливості для синтезу нових сполук з необхідними властивостями.

Каркас апатиту формується з оксигенових полієдрів кальцію та PO_4 -тетраєдрів (рис. 1.4) [136-138]. Катіони кальцію знаходяться в двох типах

кристалографічних позицій: Ca(1) і Ca (2) з симетрією C_3 і C_{1h} , утворюючи рівносторонні трикутники, площини яких є паралельними та утворюють тунель. Відстань між двома площинами становить близько 6.5 Å. Гідроксид-іони знаходяться в центрі такого трикутника і орієнтовані йонами гідрогену у напрямку до осі с.

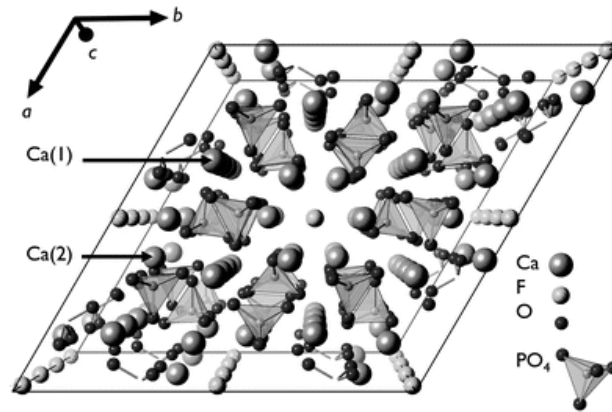


Рис. 1.4. Кристалічний каркас фторапатиту.

Одним з найпоширенішим заміщенням в аніонній підґратці апатиту, при одержанні біоматеріалу, є заміщення фосфату карбонатом з утворенням карбонат-вмісних гідроксиapatитів (CO_3^{2-} -ГАП). Відомо, що залежно від віку людини, кількість CO_3^{2-} в апатиті змінюється від 2.3 до 8.0 % мас. [139-142]. Присутність карбонату в апатитовій матриці призводить до її деформації появи мікронапруги і дефектів. Це в свою чергу впливає на біологічну поведінку матеріалу - підвищується здатність до остеointegraції. В структурі кальцій фосфату апатитового типу карбонатні групи можуть заміщувати OH^- -групи (А-тип заміщення) або PO_4^{3-} -групи (Б-тип) [143-145]. При реалізації такого заміщення склад апатиту відображає загальна формула: $Ca_{10-x/2}[(PO_4)_6-x(CO_3)_x][(OH)_{2-2y}(CO_3)_y]$.

При частковому заміщенні фосфату силікатом в структурі ГАП покращується його біоактивність – підвищується швидкість остеогенезу при імплантуванні такого матеріалу та поліпшується поведінка клітин [146]. З огляду на значні розміри силікатного йону у порівнянні з фосфатним ((Si-O) – 1,7 Å, (P-O) – 1,5 Å) та його вищий заряд, підвищити ступінь заміщення

фосфату силікатом у матриці апатиту є можливим або при одночасному заміщенні в катіонній підґратці або зменшенням числа OH груп. В першому випадку при реалізації заміщення за принципом $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-}$ можливе отримання всього ряду твердих розчинів. А при зменшенні кількості OH-груп, одержано твердий розчин $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.28}(\text{SiO}_4)_{1.72}(\text{OH})_{0.28}$, що має перспективи практичного застосування в якості матеріалу-мішені для високочастотного магнетронного розпилення [147].

Значний вплив на фізико-хімічні властивості, зокрема підвищення мікріпористості і стійкості до води апатитів, має заміщення фосфату боратом [148-150]. Такий вплив зумовлений зміною локального оточення атомів в результаті заміщення, що було встановлено на прикладі сполук складу $M^{II}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$, де M^{II} – Ca, Sr, (пр. гр. P3) [151-152]. При цьому бор, як і карбон, може займати два типи позицій в апатитовій матриці: фосфору у формі BO_3^{3-} груп та OH- групи - лінійної BO_2 -групи [153-154].

Слід також зазначити, що складні кальцій фосфати апатитового типу леговані йонами РЗЕ є важливими для практичного застосування, в якості основи лазерної матриці [155-159].

Ізовалентне заміщення фосфату ванадатом дозволяє одержувати тверді розчини $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$, що представляють інтерес як каталізатори в реакції окиснення пропану [160]. Такі змішаноаніонні сполуки відносять до топологічно неупорядкованих систем, для яких шляхом регулювання ступеня заміщення створюється просторовий розподіл «ангармонічної» складової в структурі. Такий вплив ізовалентного заміщення в аніонній підґратці на особливості будови відкриває можливості зміни теплопровідності, коефіцієнту температурного розширення та інших параметрів кристалів. А у випадку синтезованих гідротермальним методом $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ встановлено кореляцію між ступенем заміщення та розмірами їх ноначастинок [161].

Важливими для практичного застосування є фосфати складу Ru-ГАП, що каталізують реакцію окислення спиртів до кетонів та альдегідів киснем

повітря [162], а гідроксиапатит свинцю Pb-ГАП каталізує реакцію окислення метану з утворенням C₂-компонентів (димеризація метану) [163-164].

Відомо, що біологічний апатит, окрім заміщення в аніонній підґратці характеризується також і присутністю катіонів Na⁺ та Mg²⁺ (близько 0,5-1,0 мас.%), а також K⁺ (0,03-0,1 мас.%), що відіграють важливу роль у мінералізації кісток, клітинній адгезії та біохімічних процесах [165-172]. Однак, на сьогодні важливим залишається встановлення кореляції між ступенем і типом катіонного і аніонного заміщенням в кальцій фосфаті та його характеристиками.

У роботі [173] встановлено, що заміщення атомів кальцію цинком у ГАП відбувається не повністю. Дослідження проведено з використанням методики осадження з розчину. Показано, що введення цинку у кристалічну матрицю впливає на форму кристалів, сприяє їх агломерації та понижуює кристалічність кінцевого продукту. Методом твердофазної взаємодії були синтезовані тверді розчини заміщення, в яких кальцій замінено 3d-металами, зокрема цинком та купрумом [174]. Зазначені фосфати виявляють значний інтерес до їх застосування у антимікробній медицині.

Таким чином, введення в структуру апатиту додаткових йонів суттєво впливає на фізико-хімічні властивості ГАП. Тому детальне вивчення можливостей ціленаправленого модифікування їх складу, встановлення кореляції між умовами їх одержання, складом, морфологією та гранулометричним складом частинок є дуже важливим при створенні нових матеріалів.

Для розуміння можливостей гетеровалентного заміщення в катіонній чи аніонній підґратках β -Ca₃(PO₄)₂, (представником значного класу сполук, ізоструктурних природному мінералу вітлокіту Ca_{18.19}Mg_{1.17}Fe_{0.83}N_{1.62}(PO₄)₁₄ (пр. гр. R3c)), детальніше зупинимось на особливостях його будови та відомих аналогів. У структурі β -Ca₃(PO₄)₂ [175] йони кальцію перебувають в п'яти кристалографічно нееквівалентних позиціях (три позиції 18b та дві 6a). Йони кальцію в позиціях 18b, знаходяться в паралельних площинах (рис.

1.5), а два типи Ca в *ба* розміщені на осі третього порядку. Позиції *18b* повністю заповнені йонами кальцію, яким відповідають два типи оксигенових поліедрів CaO_8 та один CaO_9 , в одній позиції *ба* кальцій має шестикоординаційне оксигенове оточення, а в іншій знаходиться в порожнинах зі значенням довжини зв'язку $\text{Ca-O} \geq 2,5 \text{ \AA}$.

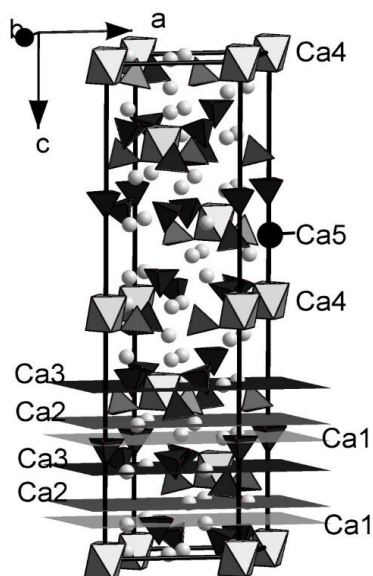


Рис. 1.5. Проекція каркасу $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на площину (001).

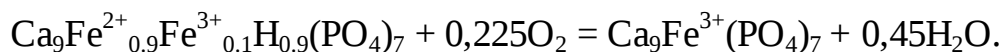
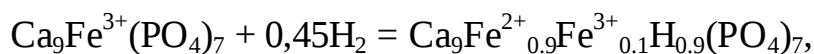
Поєднання PO_4 -тетраедрів та CaO_x -поліедрів через спільні оксигенові вершини та ребра призводить до формування аніонної підгратки $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7]^-$ заряд якої компенсують катіони кальцію, що на $\frac{1}{2}$ заповнюють «порожнинні» позиції Ca(5).

Розглянемо детальніше способи ізо- чи гетеровалентного заміщення в катіонній чи аніонній підгратках $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Аналіз літературних даних показав, що ізовалентне заміщення атомів кальцію у вихідній матриці $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ двовалентними металами для фосфатів типу $\text{Ca}_{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2$ залежить в першу чергу від природи M^{II} , а також від його кількості. Наприклад, для катіонів магнію при низьких концентраціях Mg (до $\sim 11\%$) встановлено його рівномірний розподіл за позиціями Ca(4)-(5), а при збільшенні концентрації – заміщення реалізується лише в октаедричних позицій Ca(5) і подальше зростання кількості магнію у фосфаті призводить до повного заміщення кальцію в позиції Ca(5) та частковому заміщенню

Ca(4). Йони Cu^{2+} у зазначених сполуках у широкому концентраційному діапазоні (до граничного складу $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$) розподіляються по позиціям Ca(4) та Ca(5), а у потрійних фосфатах типу $\text{Ca}_9\text{CuM}(\text{PO}_4)_7$ (M – Li, Na) локалізуються лише у позиції Ca(5). Крім того, у сполук загального складу $\text{Ca}_{9-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, (M= Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , R – РЗЕ), двовалентні метали спочатку повністю витісняють кальцій із позиції Ca(5), і лише після цього поступово заміщують усі інші менш сприятливі для заміщення дев'ятикоординовані позиції. Для елементів РЗЕ процес заміщення катіонів кальцію є більш складним і, відповідно до цього, їх можна розділити на 2 групи: La-Eu, Y, що за принципом статистичного розподілу займають позиції Ca(1), Ca(2), Ca(3) та Tb-Lu, що заміщують йони кальцію в позиціях Ca(1), Ca(2) та Ca(5). Для проміжного Gd розподіл відбувається рівноцінно за позиціями, характерними для обох груп.

При гетеровалентному заміщенні $\text{Ca}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{M}^{\text{I}}$ (M^{I} – Li, Na, K, Cs) йони лужного металу заміщують кальцій, що знаходиться в порожнинах і заселяють вакансії, з утворенням $\text{M}^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7$ (M^{I} – Li, Na, K) [176-177].

При заміщенні $3\text{Ca}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{M}^{\text{III}}$, формуються сполуки складу $\text{Ca}_9\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_7$ (M^{III} – Al, Cr, Fe, Ga, In, Sc та РЗЕ) [178-180]. Серед яких розглядаються перспективні каталізатори: $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ та $\text{Ca}_{10.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_7$ (M – Ce, Cu, $0 \leq x \leq 1,5$) та $\text{Ca}_{3-y}\text{Ni}_y(\text{XO}_4)_2$ (X – P, As) [181-182]. Зокрема, для фосфату $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ встановлено проходження зворотних окисно-відновних процесів, що відображаються наступними схемами:



При цьому рентгеноструктурні дослідження фосфатів $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ та $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ підтвердили, що в результаті окисно-відновного процесу оксигенова стехіометрія у сполуках залишається незмінною. Авторами роботи [183] встановлено, що за каталітичні властивості твердих розчинів загального складу $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1,5$) відповідають виключно йони купруму, що займають кристалографічні позиції Ca(4) (а не Ca(5)). У сполуці

складу $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ концентрація Cu^{2+} у позиціях M(4) є найбільшою, та відповідно даний фосфат проявляє найвищу каталітичну активність серед твердих розчинів даної серії. У випадку сполук $\text{Cs}_{0.63}\text{Ca}_{9.63}\text{Fe}_{0.37}(\text{PO}_4)_7$ [179] та $\text{Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_{14}$ реалізується комбінований тип заміщення [180].

На сьогодні дослідження заміщення в аніонній підгратці кальцій фосфату вітлакітового типу є епізодичними – лише заміщення фосфату на AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} . Показано вплив заміщення фосфату ванадатом на механічні властивості синтезованих фаз. З підвищенням вмісту ванадату спостерігається збільшення параметрів комірки і можливе повне заміщення фосфату ванадатом [184-186]. Одним із представників ванадатних сполук є фази складу $\text{ACa}_9(\text{VO}_4)_7$ (A – РЗЕ чи Bi^{3+}), що розглядаються як нелінійно-оптичні матеріали [187]. Значення магнітуди сигналу вторинної гармоніки для РЗЕ-вмісних сполук даного типу відповідає характеристикам відомого нелінійно-оптичного матеріалу KN_2PO_4 , а для Ві-вмісної фази - перевищує останні у три рази.

Дослідження колективу авторів [188-189] виявили, що фосфати вітлакітового типу, активовані невеликими кількостями РЗЕ, проявляють своєрідні люмінесцентні властивості спричинені поглинанням в УФ-області. Крім того зазначені фосфати є перспективні як основа для сегнетоелектриків, нелінійно-оптичних та йонно-провідних матеріалів.

Фосфати кальцію леговані іонами неодиму (Nd^{3+}) знайшли широке застосування у оптичних волокнах телекомунікаційних і твердотільних лазерів в ближньому діапазоні інфрачервоного випромінювання, а зонди створені на основі таких твердих розчинів, мають найвищу тканинну проникність і низький відсоток втручання в біологічні процеси з точки зору ендогенної взаємодії мають також і перспективи застосування, як матеріали медичного призначення.

Для ряду ванадатів $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ з $\text{R}=\text{Y}$, La-Lu, Ві встановлені перспективи застосування в якості нелінійно-оптичних та сегнетоелектричних матеріалів. Тверді розчини $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7: \text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}$,

Y і Bi) виявляють інтенсивні червоні смуги при 614 нм ($5D^0 \rightarrow 7F^2$ перехід під ультрафіолетовим або синім світлом). Крім того, ванадат $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{VO}_4)_7$ з оптимальними люмінесцентними властивостями є найстабільнішим. Слід відмітити, що для зазначених ванадатів не було виявлено гасіння люмінесценції.

При дослідженні спектрів випромінювання фотолюмінесценції для люмінофору складу $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ було встановлено, що при опроміненні даної сполуки УФ та видимим світлом спектр характеризується трьома смугами випромінювання при 480, 605 та 645 нм, та є потенційним матеріалом при створенні діодів випромінювання білого світла [188].

Дослідження легування кальцій ортофосфатів вітлакитового типу та дослідження їх люмінесцентних властивостей є перспективним не лише для створення нових люмінофорів, але й для їх застосування в медицині, зокрема термолюмінесцентних датчиків рентгенівського випромінювання (ТЛД). Особливий інтерес до сполук на основі вітлакиту як ТЛД обумовлений подібністю їх хімічного складу до твердих кісткових тканин людини. Метод базується на здатності сполуки $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ чи $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ накопичувати енергію іонізуючого випромінювання і потім, при нагріві, віддавати її у вигляді світла, що дозволяє визначити одержану дозу опромінення [190].

Крім того, композити на основі фосфатів кальцію і природних біополімерів все ширше застосовують при виготовленні ортопедичних біоматеріалів [191-192]. В роботах [193-199] колективами авторів було досліджено та систематизовано відомості про Mg-вмісний трикальцій фосфат, який характеризується біосумісністю та високою розчинністю у біологічному середовищі.

У медицині широко застосовуються також біокерамічні покриття з ортофосфатів кальцію, нанесені на поверхню імплантуючих металів [200-211]. Металеві імпланти застосовуються в ендопротезуванні (заміна тазостегнового суглобу), а також для кріплення штучних зубів. Значні

вимоги до механічної міцності таких матеріалів зумовлюють використання металевих імплантатів для подібних цілей. Враховуючи, що метали не мають здатності утворювати хімічні зв'язки з живою кісткою і тому в ряді випадків не сприймаються організмом, тому одним із способів вирішення даної проблеми, є покриття металів шаром біоактивної кераміки на основі ортофосфатів кальцію. При цьому металевий імплантат "відповідальний" за механічну міцність всієї конструкції, а зовнішній шар забезпечує біосумісність.

Велику частину зусиль спрямовано на розробку в галузі технології пористої кераміки, що містить взаємопроникні канальні пори. Така кераміка може бути використана для заповнення кісткових дефектів, наприклад, верхньої суглобної поверхні велико-гомількової кістки [212-215]. Взаємопроникні пори повинні мати діаметр не менше 100-135 мкм, щоб забезпечувати доступ крові до контактних поверхонь, а також проростання і фіксацію кісткової тканини [216-227]. Пори меншого розміру також необхідні, для підвищення адсорбції протеїнів і адгезії остеогенних клітин.

Таким чином, за останні 40 років, біокераміка на основі ортофосфату кальцію стала невід'ємним і життєво важливим сегментом сучасної медицини. Перші кроки в цьому напрямку вже зроблені і проводяться виготовлення $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ засновані на розробці матеріалів для тканинної інженерії шляхом дослідження контрольованих 3D-пористих структур і підвищення біологічної активності через розвиток нової іонно-заміщеної біокераміки на основі ортофосфатів кальцію. Надалі склад, мікроструктуру і хімію поверхні різних типів ортофосфатів кальцію буде адаптовано відповідно до визначених біологічних і метаболічних потреб тканин.

Вище розглянуто лише ряд прикладів сполук, що належать до різних структурних типів: NASICON-у, лангбейніту, цеоліту, апатиту чи вітлокіту, які проявляють найрізноманітніші властивості та, відповідно, мають широкі перспективи застосування в тому числі в якості йонних провідників, стійких матриць для захоронення радіоактивних відходів, нелінійно-оптичних

матеріалів, сорбентів чи біоматеріалів. Однак, важливим залишається з'ясування можливості впливу на процеси каркасоформування складних фосфатів з NASICON-вим чи лангбейнітовим типом каркасу, що вже в процесі їх утворення передбачає зміну їх властивостей. Розуміння впливу заміщення в катіонній та аніонній підгратках апатитової та вітлокітової матриці на фізико-хімічні характеристики фосфатів потребує поглиблення. При цьому досить часто, області застосування вимагають одержання різних форм складних фосфатів, зокрема у вигляді наночасточок, скло-кераміки, полікристалів чи монокристалів. Це в свою чергу передбачає застосування різних підходів щодо їх синтезу і встановлення кореляцій між умовами синтезу сполук та їх складом, будовою та властивостями. Отже, основну увагу слід зосередити на встановленні кореляцій між складом та властивостями складних фосфатів різної будови, що в подальшому відкриє перспективи для ціленаправленого створення ефективних матеріалів необхідного призначення.

РОЗДІЛ 2.

ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

2.1 Вихідні речовини та матеріали.

Як вихідні компоненти використовували наступні реагенти: NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , KCl , ZnCl_2 та $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, титрований розчин H_3PO_4 (85%). Усі речовини були кваліфікації: «х.ч.» «ч.д.а.» чи «о.с.ч.».

Зазвичай фосфатні розчин-розплави готували використовуючи відповідні поліфосфати лужних металів, які отримували в результаті прожарювання відповідних дигідрофосфатів: NaH_2PO_4 при 500°C , KH_2PO_4 при 600°C .

Ортофосфат калію K_3PO_4 синтезували з еквімольної суміші карбонату та дигідрофосфату калію, яку спочатку нагрівали при 400°C впродовж 1 години, з подальшим підвищенням температури до 800°C (1 год):



Оксид молібдену MoO_3 одержували з $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”) [228]. До нагрітого до кипіння розчину молібдату амонію додавали гарячий розчин концентрованої HNO_3 (“х.ч.”). Молібдатну кислоту H_2MoO_4 , що утворювалась у колоїдному вигляді відстоювали протягом 2 діб для коагуляції осаду та укрупнення кристалів, які відфільтровували та промивали холодною водою до нейтральної реакції за лакмусом, висушували та прожарювали при температурі 600°C .

Молібдати лужних металів одержували сплавленням відповідних карбонатів Na_2CO_3 та K_2CO_3 (“х.ч.”) з MoO_3 при 800°C до утворення гомогенного скла, яке виливали на мідний лист і після охолодження до кімнатної температури перетирали в агатовій ступці.

При синтезі кальцій фосфатів у водних розчинах для створення лужного середовища використовували 25%-й розчин NH_4OH та індикатор дифеніламін для якісної реакції на NO_3^- під час відмивання осадів дистильованою водою від залишків нітратів.

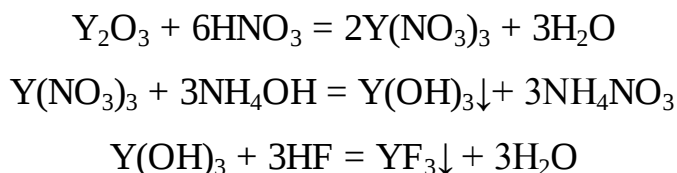
При дослідженні сорбційних властивостей складозаміщених кальцій фосфатів щодо йонів Zn^{2+} та Cu^{2+} для створення необхідного рН середовища використано аміачно-ацетатний буферний розчин з рН 8 (приготовлений з розчинів оцтової кислоти і аміаку [228]) та 0,025% розчин ПАРу (2-(4-піридилазо)резорцину) (який готували розчиненням наважки вихідного реагенту в дистильованій воді).

В роботі були використані наступні оксиди металів: MgO (“х.ч.”), CuO (“ч.”), NiO (“ч.д.а.”), ZnO (“ч.д.а.”), Fe_2O_3 (“о.с.ч.”), Al_2O_3 (“х.ч.”), Bi_2O_3 (“ч.д.а.”), Y_2O_3 (“х.ч.”), а також карбонати CaCO_3 та SrCO_3 (“ч.д.а.”).

Манган (II) та кобальт (II) вносили у розплав у вигляді основних карбонатів $x\text{MCO}_3 \cdot (1-x)\text{M}(\text{OH})_2$ (“ч.д.а.” 68,26 % мас. CoO та 56,15 % мас. MnO). У якості джерела алюмінію також використовували $\text{Al}(\text{OH})_3$ (“х.ч.”).

Оксид галію синтезували з відповідного металу (“о.с.ч.”), який розчиняли у HNO_3 з наступним осадженням гідроксиду розчином аміаку та подальшим розкладом гідроксиду при 900 °С.

Враховуючи високу хімічну інертність Y_2O_3 у фосфатних розплавах, ітрії вносили у вигляді фториду YF_3 , який синтезували згідно наведених рівнянь [229]:



Фторид ітрію відфільтровували та сушили при 200 °С. Синтез фториду ітрію проводили у посуді з скловуглецю.

Кристалічні фази відмивали від залишків фосфатного скла розбавленими розчинами H_3PO_4 , HCl , HNO_3 та H_2SO_4 .

2.2 Основні синтетичні підходи та обладнання.

Дослідження кристалізації розчин-розплавів та приготування гомогенних стекол проводили у шахтних печах СШОЛ-116 обладнаних автоматичним регулятором температури РИФ-101, з використанням термопар ПП (точність температури була $\pm 5^\circ\text{C}$). Твердофазну взаємодію, відпал стехіометричних стекол та взаємодію у розплавлених нітратах чи хлоридах лужних металів здійснювали у муфельних печах СНОЛ-7.2/1300 із цифровим регулятором TermoPro-601 (для вимірювання температури в зоні знаходження зразків використано термопары ХА, ПП-1 або ПР-1). Високотемпературні синтези проводили з використанням платинового, порцелянового чи кварцового посуду (тиглі та чашки).

В роботі застосовано наступні синтетичні підходи для одержання складних фосфатів: кристалізацію багатокомпонентних розчин-розплавів, розплавний метод, твердофазну взаємодію, синтез в середовищі розплавлених нітратів чи хлоридів лужних металів, а також осадження з водних розчинів.

Для дослідження кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів систем $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ та $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3(M^{II}O)$ суміш оксидів розчиняли у фосфатних розплавах з заданим мольним співвідношенням M^I/P від 0,75 до 1,4. При цьому суміш оксидів ретельно перетирали з M^IPO_3 (для розплавів з $M^I/P = 1,0$) або сумішшю $M^IPO_3 + M^I_2CO_3$ (для $M^I/P > 1,0$) та плавили в платинових тиглях при температурі 1000°C . У випадку розплавів в кислій області $M^I/P < 1,0$ ретельно перетерту суміш оксидів з M^IPO_3 поміщали в тигель і додавали необхідну кількість розчину H_3PO_4 . Після чого тигель поміщали в піч нагріту до $150-200^\circ\text{C}$ і поступово підвищували температуру до 1000°C за 2 години, з метою уникнення інтенсивного видалення води, що б призводило до розбризкування компонентів і зміщення співвідношення у розплаві. Наступний етап дослідження для усіх випадків був однаковим: розплави витримували при температурі 1000°C протягом 1-3 годин (в

залежності від природи оксидів і типу фосфатного розплаву) для розчинення оксидів та досягнення гомогенізації, що фіксували візуально відсутністю нерозчинного залишку на дні тигля. Після чого температуру понижували зі швидкістю 25-50 °/год, а утворення кристалічних фаз фіксували шляхом періодичного відбору проб розплаву. З допомогою мішалки відбирали краплину розплаву, яку розчиняли у дистильованій воді, а твердий залишок аналізували оптичною мікроскопією. У випадку формування кристалів швидкість охолодження зменшували з метою сприяння їх росту. При різкій зміні в'язкості розплавів охолодження припиняли і витримували їх в ізотермічних умовах протягом години. Після чого рідку фазу зливали з поверхні кристалів на мідний лист, а останні відмивали від залишків плаву дистильованою водою. У випадку систем, що містили титан, кристали відмивали гарячою водою. В подальшому фази висушували при 100 °C і аналізували.

У випадку дослідження розплавів, що містили димолібдат, останній додавали у вихідну суміш розрахованих кількостей основних компонентів, ретельно перетирали та плавили при 1000 °C. При цьому відбувалося підвищення розчинної здатності фосфатного розплаву по відношенню до суміші оксидів полівалентних металів та пониження температури застигання таких розплавів, що в ряді випадків дозволяло отримувати кристали більші за розмірами та вищої якості.

При дослідженні ітрієвмісних систем, тривалентний метал вносили у розплав у формі YF_3 , що обумовлено низькою розчинністю Y_2O_3 у фосфатних розплавах. Методика проведення експерименту була наступною: спочатку при температурі 1000 °C готували фосфатний розплав, що містив двовалентний метал чи титан, після чого температуру понижували до 900 °C і при інтенсивному перемішували вносили фторид. При цьому гомогенні розплави одержували за 1 годину. Наступні операції не відрізняються від вище описаних.

Одержання фосфатів методом розплавного синтезу полягало у плавленні суміші вихідних компонентів, взятих у стехіометричних кількостях, при температурах 1000-1050 °С та їх ізотермічному нагріванні протягом 4-6 годин. Після чого гомогенний розплав «заморожували» шляхом миттєвого його виливання на мідний лист. Одержане скло стехіометричного складу відпалювали при температурах нижче його плавлення на 100 °С, що попередньо було встановлено методом термогравіметрії. Це сприяло його кристалізації з утворенням зразків у скло-керамічному вигляді.

При проведенні твердофазних синтезів в якості вихідних компонентів використовували карбонати лужних металів, гідрофосфат амонію та оксиди металів. Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали у агатовій ступці до однорідної суміші, яку поміщали у тигель та нагрівали до температури 400 °С із швидкістю 50 °/год, з метою уникнення інтенсивного виділення летких речовин при розкладі вихідних компонентів. Суміш витримували в ізотермічних умовах протягом 12 годин. Після цього шихту перетирали у ступці, і продовжували ступінчасту термообробку до температур 850-900 °С з кроком 100 °С та проміжною перешихтовкою продуктів взаємодії. Загальний час синтезу складав 72–120 год. Повноту взаємодії оцінювали методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

У випадку синтезу фосфатів в середовищі розплавлених хлоридів чи нітратів лужних металів застосовували два підходи: для систем $M^I\text{PO}_3$ - $M^{II}\text{O}(M^{III}_2\text{O}_3)$ - $M^I\text{Cl}$ (M^I – Li, Na, K) на першій стадії у порцеляновому тиглі готували розплав хлориду лужного металу, а потім у нього вносили ретельно перетерту суміш фосфату з оксидом чи простий фосфат двовалентного металу у відповідному співвідношенні. Гетерогенну систему витримували в ізотермічних умовах протягом 4-5 годин із періодичним перемішуванням і відбором проб. Твердий залишок, одержаний після відмивання проби, аналізували методом оптичної мікроскопії. Після охолодження до кімнатної температури продукти взаємодії відмивали від залишків плаву гарячою дистильованою водою.

Для нітрат-вмісних систем відповідний нітрат лужного металу ретельно перетирали з сумішшю фосфату і оксиду дво- чи тривалентного металу чи фосфату двовалентного металу у відповідному співвідношенні та у порцелянові тиглі нагрівали зі швидкістю 150 °/год до температури 400-450 °С і витримували в ізотермічних умовах протягом 2-8 годин. Після охолодження до кімнатної температури кристалічні фази відмивали гарячою дистильованою водою.

Синтез кальцій фосфатів апатитового типу проводили методом співосадження з водного розчину. На першому етапі готували вихідні розчини, що містили нітрат кальцію, фосфат лужного металу (ортофосфат, гідрофосфат та дигідрофосфат натрію чи калію), карбонат натрію чи калію з концентраціями 1 моль/л. Синтези проводили при фіксованому співвідношенні $\text{Ca/P} = 1,67$ (що відповідає відповідному співвідношенню для апатитових фаз) та змінних значеннях $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ від 0 до 3 для різних типів фосфатних компонент, що в свою чергу передбачало варіацію кількості катіонів лужного металу у вихідних розчинах. Методика експерименту передбачала миттєве чи повільне додавання розчину, що містив суміш карбонату та фосфату лужного металу до розчину нітрату кальцію при кімнатній температурі. Значення рН підтримували близько 12,0 шляхом додавання 25% розчину аміаку. Аморфні осаді фільтрували та промивали великою кількістю дистильованої води для видалення нітратів, що фіксували шляхом проведення якісної реакції з дифеніламіном. У подальшому осаді висушували при 80 °С протягом 24 годин, перетирали в агатовій ступці, зважували та фіксували вихід продукту.

Слід відмітити, що у випадку «повільного» змішування розчинів одержаний осад фільтрували через добу після проведення осадження, згідно з класичною методикою одержання ГАП [230-235]. При використанні «швидкого» способу осадження, осад фільтрували після 10 хвилин інтенсивного перемішування осаду в розчині. Різні способи змішування вихідних розчинів було використано з метою порівняння впливу швидкості

змішування на особливості формування та характеристики одержаних кальцій фосфатів. Додатково було досліджено вплив форми вихідних компонентів на склад одержаних кальцій фосфатів. Синтез проводили при фіксованих мольних співвідношеннях $\text{Ca/P} = 1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$, та значеннях $M^I/\text{P} = 3-11$. В якості вихідних компонентів використано гідрофосфат амонію, як джерело фосфату та карбонат лужного металу. Необхідне співвідношення M^I/P досягалося шляхом додавання необхідних кількостей нітрату відповідного лужного металу у розчин, що містив нітрат кальцію. Методика проведення співосадження була такою ж як і вище описана.

Для дослідження особливостей термічних трансформацій синтезованих складнозаміщених кальцій фосфатів та впливу термообробки на морфологію часточок та гранулометричний склад, ретельно перетерті зразки нагрівали у фарфорових тиглях при температурах 400, 550, 700 та 900 °C протягом години. Після цього їх охолоджували до кімнатної температури, зважували фіксуючи зміну маси і аналізували.

2.3 Аналітичні та фізико-хімічні методи дослідження.

Елементний склад отриманих фаз встановлювали з використанням наступних аналітичних приладів:

- атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою ICP-AES (Spectroblame Modula ICP “Spectro”);
- атомно-адсорбційний спектрометр Thermo Electron M-Series instrument;
- рентгенфлюоресцентний спектрометр «Elvax Light».

Вміст карбонату у складі зразків аналізували методом CHN-аналізу (Elementar-Analysensysteme GmbH та Donaustraße 7.D-63452, Німеччина). Для ряду зразків елементний аналіз проводили по результатам енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

Фазовий склад отриманих кристалічних фосфатів та осадів і продуктів їх термічної обробки встановлювали за результатами порошкової рентгенівської дифракції (далі РФА). Аналіз здійснювали у режимі відбиття від плоских зразків на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 та Bruker D8 ADVANCE (CuK α -випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ в режимі безперервного сканування зі швидкістю $0,5\text{-}2,0^\circ/\text{хв}$ у діапазоні кутів $2\theta = 5,0\text{-}90,0^\circ$ з кроком $0,02$ та $0,01^\circ$, з часом накопичення від 12 до $0,3$ с, відповідно). Ідентифікацію проводили шляхом порівняння експериментальних дифрактограм зі стандартами з бази даних ICDD та PDF-2. Обрахунок параметрів кристалічних ґраток здійснено з використанням пакету програм Fullprof 2006 [236].

Особливості будови нових синтезованих фосфатів встановлювали за даними рентгеноструктурного аналізу монокристалів та порошкової рентгенографії. Рентгеноструктурні дослідження кристалів проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” (монохроматизоване MoK α -випромінювання з $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$; 4 МПік. CCD детектор “Sapphire”; φ - ω сканування; діапазон збору даних $\theta = 2\text{-}35^\circ$). Поправку на поглинання здійснювали аналітичним методом індексування граней [237] або методом вимірювання симетрично пов’язаних рефлексів (Multiscan) [238]. При вирішенні та уточненні структур використано програми SHELXS-97 та SHELXL-97 [239]. Перевірку коректності одержаних результатів здійснено за допомогою програм Платон [240] та enCIFer [241], а для візуалізації структур програму – DIAMOND [242]. Рентгенограми полікристалічних зразків для проведення структурних досліджень записано у режимі відбиття від плоских зразків за допомогою дифрактометру Shimadzu XRD-6000 (CuK α -випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ в режимі безперервного сканування з кроком $0,02^\circ$ у діапазоні кутів $2\theta = 5,0\text{-}120,0^\circ$, з часом накопичення у точці 12 с). В якості вихідних моделей використано координати атомів ізоструктурних сполук, які уточнено з використанням псевдо-Войтової функції [243] та пакету програм Fullprof 2006 [236]. Для уточнення

структурних та профільних параметрів з урахуванням розупорядкування атомів по кристалографічних позиціях використовували пакет програм Jana [244].

Для оцінки валентних зусиль зв'язків в досліджених структурах використано метод BVS [245-246]. Розрахунок валентностей зв'язків проводили за формулою:

$$s_{A-X} = \exp[(R_0 - R_{A-X})/b]$$

де R_{A-X} – довжина зв'язку, R_0 і b – величини, що підкоряються умові:

$$V(A) \equiv \sum s_{A-X}$$

(значення R_0 відповідає довжині зв'язку $A-X$ в ідеалізованому оточенні з валентністю 1,0, b – емпірична константа). При розрахунках використані табульовані значення констант R_0 , b [247-251].

Для розрахунку координаційних чисел катіонів лужних металів був застосований метод побудови поліедрів Вороного-Діріхле (ПВД) з використанням програми *DIRICHLET* включеної до пакету програм *TOPOS* [252].

Термогравіметричні дослідження проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали на повітрі зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ від кімнатної температури до 1150°C , витримували 30 хв за цієї температури, з подальшим охолодженням до 600°C . В якості стандартного матеріалу для порівняння використовувався $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Дослідження особливостей видалення карбонату та води зі складнозаміщених кальцій фосфатів при їх нагріванні проводили методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) (з використанням мас-спектрометра MX 7304A) у діапазоні температур $25\text{-}800^\circ\text{C}$.

Гранулометричний склад зразків та морфологію частинок досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Зразки закріплювали на вуглецеві підкладки, наносили шар суміші золота та

паладію товщиною 4 нм з використанням ротору Gatan PECS 682. СЕМ-зображення спостерігали при високій роздільній здатності на мікроскопі Zeiss Gemini 1540XB з вбудованим енергодисперсійним рентгенівським аналізатором при напрузі прискорення 25 кВ.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри записано на спектрометрах FTIR Nicolet Nexus та VERTEX X70 для зразків, спресованих у таблетки з KBr у діапазоні частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при роздільній здатності 2 та 1 см^{-1} , відповідно.

Електронні спектри дифузного відбиття записані на UV-VIS спектрометрі «SPECORD-40M» у діапазоні частот $12000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$.

Спектри електронного парамагнітного резонансу записано за допомогою ЕПР-Х-спектрометра “Radiopan” при кімнатній температурі (Х-діапазон, 9,438 ГГц з використанням модуляції магнітного поля з частотою 100 кГц та амплітудою 0,05 мТл, точність 0,01 мТл в діапазоні НВЧ потужності 0,1-100 мВт). MgO:Cr^{3+} ($g = 1,9800$) використано в якості еталону. Моделювання спектрів здійснювали за допомоги програми Syphonia, що входить до пакету WinEPR компанії Bruker. Аналіз спектрів та розклад їх на компоненти проведено за допомогою програми Separator з пакету Visual EPR. Досліджували перетерті та УФ- (від ртутної лампи високого тиску типу ДРТ протягом 4 год) чи γ -опромінені (від джерела Co^{60} з потужністю опромінення 100 Па/с та поглинутою дозою близько 10 кГр) зразки. Опромінені зразки зберігали один місяць, що забезпечувало розпад радикальних центрів з коротким часом життя, після чого проводили вимірювання ЕПР-спектрів. Ідентифікацію та аналіз сигналів в ЕПР-спектрах завдяки появі радіаційно-індукованих дефектів здійснювали шляхом порівняння їх параметрів (набір значень g -фактора – $g_{||}$, $g_{\perp}$ або g_x , g_y , g_z та значення амплітуди магнітного поля в мТ – $A_{||}$, $A_{\perp}$) з параметрами відомих радикалів [253].

При вивченні сорбційних властивостей синтезованих кальцій фосфатів проводили фотометричні дослідження рівноважних розчинів іонів купруму (II) та цинку (II) шляхом вимірюванням оптичної густини на спектрофотометрі СФ-46 (довжини хвиль: $\lambda=490\text{ нм}$ для Cu(II) , $\lambda=495\text{ нм}$ для

Zn (II), розчин-порівняння – дистильована вода). Рівноважні концентрації іонів визначали за допомогою побудованих калібрувальних графіків. Спектрофотометричне визначення Zn^{2+} і Cu^{2+} проводилося за методиками, наведеними у [254] з комплексом ПАР в присутності буферу з рН = 9,8, змінюючи концентрацію іонів металів та фіксуючи концентрацію ПАРу.

Для нанесення синтезованих кальцій фосфатів на титанову пластину застосовано метод детонаційного напилення шляхом вибуху суміші газів (кисень, пропан-бутан). При цьому частинки фосфату досягаючи швидкості 5 М (М - Mach number ~ 340 м/с) бомбардують субстрат формуючи щільне покриття за рахунок фізичної взаємодії з пластинкою. Досліджено вплив відстані від місця вибуху до титанової пластини на характеристики отриманого покриття.

Для дослідження провідних властивостей синтезованих NASICON-ових фаз застосовано метод імпедансної спектроскопії, який базується на аналізі «відгуку» досліджуваного фосфату на прикладене зовнішнє змінне синусоїдальне електричне поле. Реакція зразку проявляється у вигляді загального струму, що проходить через комірку. За характером електричного відгуку системи на зовнішнє електричне поле будуються еквівалентні радіотехнічні схеми на основі елементарних складових, таких як електричний опір, ємності, індуктивності та деяких нелінійних елементів, що дають аналогічний відгук.

При подачі на зразок змінної напруги $U = U_0 \exp(j\omega t)$ в зовнішньому вимірювальному ланцюзі виникає струм $I = I_0 \exp(j\omega t + \varphi)$, амплітуда якого I_0 та зсув фаз φ зумовлені властивостями досліджуваного зразку (j – уявна одиниця, $\omega = 2\pi\nu$ – кутова частота, ν – частота, t – час, U_0 – амплітуда зовнішньої напруги).

Сумарний комплексний опір (імпеданс) Z системи визначається:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-j\varphi) = |Z| \cos\varphi - j|Z| \sin\varphi = Z' - jZ'',$$

де $Z' = |Z|\cos(\varphi)$ та $Z'' = |Z|\sin(\varphi)$ – дійсна та уявна компоненти імпедансу. Обидві компоненти імпедансу є функціями частоти.

Аналіз залежності Z'' від Z' (діаграми Найквіста) дозволяє представляти комірку (зразок з електродами) у вигляді еквівалентних ланцюгів складених із елементарних радіотехнічних елементів, кожному із яких надається певний фізичний зміст. Досить часто поведінка реальних систем описується з використанням елементу постійної фази (constant-phase element – CPE). Імпеданс CPE елемента описується за допомогою модельних параметрів α та Q :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha},$$

де j – уявна одиниця; параметр α характеризує фазовий зсув і може приймати значення від 1 до -1.

Частотні характеристики зразків вимірювали при фіксованих температурах в діапазоні 30–10⁷ Гц. Застосовано метод безпосереднього осцилографування кривих синусоїдальної напруги (Oscilloscopic methods for direct measurement [255]), які подаються на вимірювальну комірку та струму, що виникає в ланцюзі (рис. 2.1).

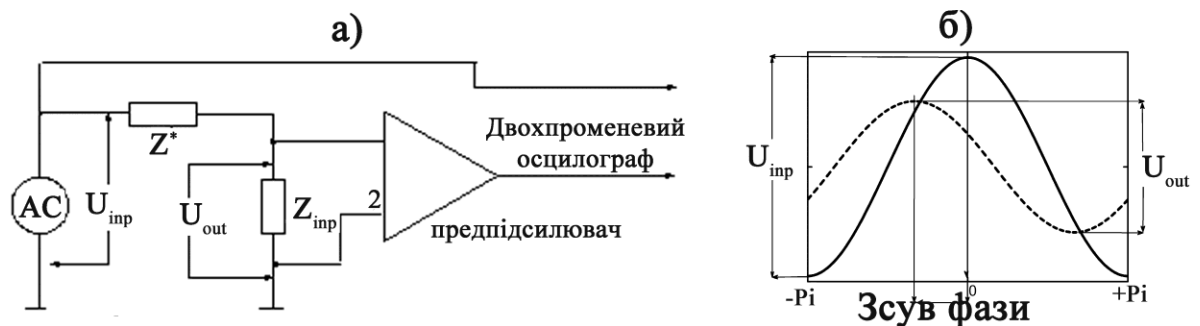


Рис. 2.1. Загальна схема вимірювання – а; зображення на екрані двохпроменевого осцилографа – б.

Співвідношення амплітуд вхідної напруги $U_{inp}(\omega) \approx 30 \text{ mV}$ та падіння напруги $U_{out}(\omega + \varphi)$ на підключеному послідовно вимірювальному опорі R дозволяють визначити модуль комплексного імпедансу $|Z|$ та зсув фаз φ ,

зумовлений зразком. Використовуючи значення цих величин та геометричні параметри зразку можна визначити дійсні та уявні компоненти імпедансу:

$$Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\varphi), \quad (2.1),$$

$$Z''(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\varphi) \quad (2.2).$$

Електропровідності на змінному струмі:

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{|Z(\omega)| \cos(\varphi)} \frac{L}{S}, \quad (2.3),$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{1}{|Z(\omega)| \sin(\varphi)} \frac{L}{S} \quad (2.4);$$

діелектричної проникності:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\sin(\varphi) L}{\varepsilon_0 \omega |Z| S}, \quad (2.5),$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\cos(\varphi) L}{\varepsilon_0 \omega |Z| S}; \quad (2.6);$$

та електричного модулю:

$$M'(\omega) = \varepsilon_0 \omega |Z| \sin(\varphi) \frac{S}{L}, \quad (2.7),$$

$$M''(\omega) = \varepsilon_0 \omega |Z| \cos(\varphi) \frac{S}{L}. \quad (2.8);$$

де L – товщина зразка, S – площа зразка. Відношення L/S визначалося експериментально за виміром ємності зазору між електродами при відсутності самого зразка.

РОЗДІЛ 3.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ M^I - M^{II} - M^{III} ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.

Застосування методу кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів для синтезу складних фосфатів лужних та полівалентних металів дозволяє встановлювати закономірності формування сполук відомих структурних типів із встановленням кореляції між умовами синтезу (мольні співвідношення вихідних компонентів, природи металів та ін.) та складом утворених кристалічних фаз, оптимізувати умови вирощування їх монокристалів, а також одержувати нові сполуки.

В даному аспекті важливим є дослідження кристалізації багатокомпонентних лужнофосфатних розчин-розплавів, що містять пари різновалентних металів, для встановлення основних факторів впливу на процеси кристалоутворення в таких системах. Зокрема, раніше результати дослідження систем, що містили пари M^{IV} - M^{II} та M^{IV} - M^{III} , а також M^V - M^{III} виявили кореляції між умовами синтезу, складом та будовою складних фосфатів лангбейнітового структурного типу, фосфатно-ніобатних бронз [74] та фосфатів-аналогів відомого нелінійно-оптичного матеріалу $KTiOPO_4$ (КТР) [256], що дозволило встановити взаємозв'язки склад-властивості.

У випадку систем, що містили пари металів M^{II} - M^{III} дослідження проведено лише для цезійфосфатних розплавів та встановлено умови формування нових сполук типу $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ та відмічено роль лужного металу у каркасоформуванні сполук [74]. Для решти лужних металів (натрій, калій чи рубідій) такі дослідження проведено не було. Для встановлення впливу природи лужного металу на фазоформування фосфатів на основі пар металів M^{II} - M^{III} з метою розширення можливостей синтезу нових сполук заданої будови та властивостями проведено дослідження таких систем, а також розчин-розплавів, що містили пари різних катіонів лужних металів. Одержані результати розглянуто у даному розділі.

3.1 Взаємодія у натрійфосфатних розчин-розплавах, що містять дво- та тривалентні метали.

Аналіз літературних даних щодо взаємодії оксидів дво- чи тривалентних металів з лужнофосфатними розплавами показав, що в залежності від співвідношення M^I/P формуються прості чи подвійні фосфати, при цьому відсутній вплив природи лужного металу на закономірності їх формування. Так, у випадку систем, що містили двовалентні метали одержано ряд мета, орто- та дифосфатів ($M^{II}(PO_3)_2$, $M^I M^{II} PO_4$, $M^I M^{II} (PO_3)_3$, $M^I_2 M^{II} P_2 O_7$, $M^{II}_2 P_2 O_7$), а також змішаноаніонні сполуки $Na_4 M^{II}_3 (PO_4)_2 (P_2 O_7)$ (M^{II} – Co, Ni) [257-260]. А для систем $M^I_2 O - M^{III}_2 O_3 - P_2 O_5$ знайдено умови формування наступних фосфатів: $M^{III} (PO_3)_3$, $M^I M^{II} (PO_3)_4$, $M^I M^{II} P_2 O_7$, $M^I_3 M^{III}_2 (PO_4)_3$ [261]. Слід відмітити, що лише у випадку цезійфосфатних розплавів досліджено формування сполук на основі пар дво- та тривалентних металів, що дозволило синтезувати $Cs_2 M^{II}_2 M^{III} (PO_4)_3$ [74]. У випадку решти лужних металів такі дослідження не проводилися. Існують лише результати епізодичних досліджень цілеспрямованого заміщення йонів тривалентного металу в NASICON-овій матриці $Na_3 Cr_2 (PO_4)_3$ йонами двовалентного металу з формуванням твердих розчинів $Na_{3+x} Mg_x Cr_{2-x} (PO_4)_3$ і його вплив на провідні властивості [55].

З метою встановлення взаємовпливу пар різновалентних металів та природи лужного металу на характер взаємодії у багатокомпонентних розчин-розплавах досліджено кристалізацію розплавів, що містили пари $M^{III} + M^{II}$. З цією метою були застосовані катіони лужних металів різної координаційної ємності: Na (к.ч. 6), K (к.ч. 9) і Rb (к.ч. 12) та різновалентні метали відмінної природи та розмірів (для к.ч. 6) M^{III} : Fe (0,645 Å), Al (0,535 Å), Y (0,9 Å), Bi (1,03 Å) та M^{II} – Mg (0,72 Å), Co (0,745 Å), Ni (0,69 Å), Zn (0,74 Å), Ca (1,0 Å), Sr (1,18 Å).

3.1.1 Кристалізація розчин-розплавів систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe Al, Ga, Y, Bi).

Закономірності фазоформування у розчин-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe Al, Ga, Y, Bi) досліджували за різних значень мольних співвідношень $\text{Na/P} = 0,6-1,4$ і еквімольному вмісті різновалентних металів та температурному інтервалі 1000–600°C.

Для створення необхідної лужності розплавів (співвідношення Na/P) до NaPO_3 ($\text{Na/P} = 1,0$) додавали H_3PO_4 (для $\text{Na/P} < 1,0$) чи Na_2CO_3 ($\text{Na/P} > 1,0$). Вихідні компоненти ретельно перетирали у агатовій ступці та нагрівали у платинових тиглях до 1000 °C. Розчин-розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 1–2 годин для розчинення суміші оксидів, що фіксували шляхом періодичного відбору проб розплаву і його розчинення у воді. Гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 25–50 °/год. Після кожної години охолодження розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 15 хвилин, відбирали проби, фіксуючи початок утворення кристалічних фаз. При значному підвищенні в'язкості розплаву, систему витримували при цій температурі впродовж 1 години. Після чого рідку фазу зливали на мідний лист, а кристалічні фази відмивали від залишків скла гарячою водою.

Системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Взаємодію у зазначених системах досліджували при різному вмісті різновалентних металів: мольні співвідношення $\text{Fe/P} = 0,15-0,3$ та $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 1,0$.

На першому етапі досліджували розчинність сумішей оксидів у розплавах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ в залежності від лужності вихідного розплаву. Мірою останньої було вихідне мольне співвідношення Na/P . Встановлено підвищення розчинної здатності по мірі зростання кількості натрію (за умов однакового вмісту суміші оксидів): при $\text{Na/P} < 1,0$ для одержання гомогенних розплавів необхідним є їх нагрівання при 1000 °C 2 годин, а для $\text{Na/P} >$

1,0 – лише 40 хв. Встановлено, що оптимальним вмістом двовалентних металів та феруму для формування фосфатів за участю обох полівалентних металів є співвідношення $\text{Fe/P} = 0,3$ та $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 1,0$. Подальше збільшення кількості різновалентних металів у вихідному розчин-розплаві не впливає на фазовий склад продуктів кристалізації, однак вимагає більш тривалого нагрівання при 1000 °C для одержання гомогенних розплавів (понад 3 год.).

Загальною закономірністю для досліджених розчин-розплавів систем $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) у P_2O_5 -збагаченій області ($\text{Na/P} < 1,0$) є формування лише подвійних фосфатів натрію та різновалентних металів. При цьому основним продуктом є NaFeP_2O_7 , а утворення фосфатів, що містять пари різновалентних металів не відбувається (табл. 3.1).

У розплавах зі значенням $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,15$ та $\text{Na/P} < 1,0$ у температурному інтервалі 1000-650°C формується суміш фосфатів: NaFeP_2O_7 (основний продукт та незначна кількість $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Cu, Zn). Підвищення вмісту полівалентних металів у розплаві до $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,20$ не впливає на склад продуктів кристалізації для Mg та Zn, а для Cu, Co та Mn-вмісних розплавів характерним є утворення NaFeP_2O_7 . Відмінними виявилися Ni-вмісні розплави, для яких в залежності від співвідношення Na/P формуються суміші кристалічних фаз: $\text{NaFeP}_2\text{O}_7 + \text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Na/P} = 0,6$) та $\text{NaFeP}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ ($\text{Na/P} = 0,7-0,8$).

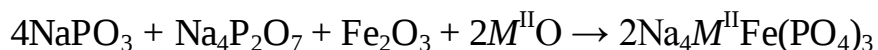
Для розплавів з $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,3$ суттєво зростає в'язкість і підвищуються температури їх застигання на 150-200 °C у порівнянні з відповідними розплавами з $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,15$. Це, очевидно, і є причиною формування монофазного NaFeP_2O_7 для Co-, Mn- чи Cu-вмісних систем, оскільки подвійні дифосфати зазначених двовалентних металів мають значно нижчі температури плавлення (табл. 3.1).

Зростання співвідношення Na/P у розчин-розплаві сприяло формуванню фосфатів за участю обох полівалентних металів: $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, а також подвійних фосфатів $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ та NaFeP_2O_7 в залежності від співвідношення компонентів у вихідному розплаві та природи двовалентного металу (табл. 3.1).

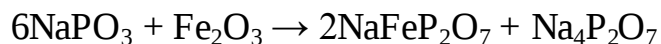
У метафосфатному розрізі ($\text{Na/P} = 1,0$) та значенні $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,15\text{--}0,2$ зафіксовано формування сумішей фосфатів: тверді розчини NASICON-ового структурного типу $\text{Na}_{3+x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$; $0 < x < 1,0$) та NaFeP_2O_7 , а у випадку купрумвмісного розплаву формуються монокристали $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, що за даними елементного аналізу леговані йонами купруму (вміст не перевищував 0,1 %мас.). Збільшення вмісту полівалентних металів до значень $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,3$ і $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1,0$ ($\text{Na/P} = 1,0$) призводило до застигання розплавів без формування кристалічних фаз (табл. 3.1).

Зростання вмісту полівалентних металів у розчин-розплавах сприяло формуванню складних фосфатів лише при одночасному підвищенні кількості натрію до $\text{Na/P} = 1,3\text{--}1,4$ у випадку Mg, Mn, Co, Ni -вмісних. Так, при кристалізації таких розплавів до 780°C одержано фосфати $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, а у випадку купруму та цинку - суміші фосфатів: $\text{Na}_{3+x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0,5$) чи $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Таку відмінність у характері взаємодії слід пов'язувати з впливом природи двовалентних металів – це нижчі температури плавлення купрумвмісних фосфатів та характерне тетраедричне оксигенове оточення цинку у фосфатних розплавах.

Аналізуючи одержані результати, слід відмітити, що формування стехіометричних сполук $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Na/P}=1,33$, $(\text{M}^{\text{II}}+\text{Fe})/\text{P}=0,66$ та $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe}=1,0$) є можливим лише у випадку досягнення у розплаві необхідних співвідношень між компонентами, а саме: $\text{Na/P}=1,3\text{--}1,4$, $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,3$ та $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1,0$ (що передбачає $(\text{M}^{\text{II}}+\text{Fe})/\text{P}=0,66$). Це вказує на перебіг взаємодії в даному розрізі згідно схеми:



З цих міркувань, зрозумілим стає причина утворення суміші кристалічних продуктів у метафосфатному розрізі. Так, формування твердих розчинів складу $\text{Na}_{3+x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1,0$) у випадку магній та нікель-вмісних розплавів при $\text{Na/P} = 1,0$ в більший мірі зумовлене утворенням на першому етапі кристалізації NaFeP_2O_7 згідно схеми:



В результаті перебігу такої взаємодії в розплавленій системі зростає співвідношення Na/P , що в подальшому створює умови для формування різнометалічних фосфатів і зменшується кількість феруму у розчин-розплаві (табл. 3.1).

Зменшення кількості різновалентних металів у розплаві при $\text{Na/P} = 1,4$ ($\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,15\text{--}0,2$) призводить до їх склування без утворення кристалічних фаз нижче $600\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3.1).

Аналізуючи одержані дані, додатково були проведені дослідження кристалізації у розрізі $\text{Na/P} = 1,3$ та $\text{Fe/P} = 0,3$ і $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 2,0$. За даними елементного аналізу та порошкової рентгенографії встановлено формування NASICON-ових фаз складу $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$). Ці результати вказують на кореляцію між співвідношеннями кількості різновалентних металів у вихідному розчин-розплаві та складі одержаних кристалічних фаз, що може бути використано для синтезу монокристалів цілого ряду сполук та твердих розчинів різного складу.

Системи $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$). Взаємодію сумішей $\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ із натрійфосфатними розплавами досліджували при $\text{Na/P} = 0,7, 1,0$ та $1,3$, що у випадку вище розглянутої системи, знаходяться в межах областей утворення фосфатів різного складу.

У розчин-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) виявлено умови формування як різнометалічних фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}\text{P}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$), $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$, так і простих ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$) і подвійних: $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Cu, Zn}$), NaAlP_2O_7 , $\text{Na}_7\text{Mg}_{4,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Кристалічні фази синтезовані у розчин-розплавах систем
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ (M^{III} – Al, Ga; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) у
 температурному інтервалі 1000-670°C

Природа металу		Мольне співвідношення Na/P		
M^{II}	M^{III}	0,7	1,0	1,3
Mg	Al	NaAlP_2O_7	Скло	
	Ga	Скло	$\text{Na}_7\text{Mg}_{4,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	Скло
Mn	Al	NaAlP_2O_7	Скло	$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$
	Ga	Скло	NaMnPO_4	
Co	Al	NaAlP_2O_7	Скло	$\text{AlPO}_4 + \text{NaCoPO}_4$
	Ga	Скло		$\text{GaPO}_4 + \text{NaCoPO}_4$
Ni	Al	$\text{NaAlP}_2\text{O}_7 + \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$	
	Ga	Скло	$\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$	
Cu	Al	NaAlP_2O_7	Скло	$\text{AlPO}_4 + \text{NaCuPO}_4$
	Ga	Скло		
Zn	Al	NaAlP_2O_7	Скло	$\text{AlPO}_4 + \text{NaZnPO}_4$
	Ga	Скло	NaZnPO_4	$\text{GaPO}_4 + \text{NaZnPO}_4$

Подібний характер взаємодії, з даними та вище розглянутими ферум-вмісними розплавами, проявляється у випадку алюмінію в розрізі $\text{Na/P} = 0,7$, що відображається у формуванні простих та подвійних фосфатів, що містять у своєму складі конденсований тип аніону – дифосфат (табл. 3.2). NaAlP_2O_7 формується нижче 750 °C у вигляді безбарвних плоских кристалів, а у випадку Ні-вмісного розплаву одержано суміш: NaAlP_2O_7 та $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (табл. 3.2). Дослідження розрізу $\text{Na/P} = 0,7$ передбачає збагачення розплавів фосфатною компонентою (P_2O_5), що в ряді випадків сприяє формуванню сполук, що містять конденсовані типи аніонів. В даному випадку деполімеризацію фосфатного ланцюгу не вдається досягти, навіть, при збільшенні кількості різновалентних металів. У випадку галійвмісних розчин-розплавів ($\text{Na/P} = 0,7$), навпаки, полімеризація фосфату, додатково підсилюється присутністю у розплаві GaO_4 -тетраєдрів, що сприяє

формуванню стійких метало-фосфатних стекел. Це, очевидно, і є причиною склування зазначених розплавів при їх охолодженні до 600 °С (табл. 3.2).

Зростання кількості натрію у розплаві у випадку метафосфатного розрізу ($\text{Na/P} = 1,0$) змінює характер взаємодії. Для усіх алюмінійвмісних розплавів зафіксовано склування, а у випадку галію формування кристалічних фаз – подвійних фосфатів реалізовувалось лише у випадку магнію (одержано $\text{Na}_7\text{Mg}_{4,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$: триклинна сингонія, пр. гр. $P \bar{1}$, $a = 10,876(2) \text{ \AA}$, $b = 9,737(3) \text{ \AA}$, $c = 6,374(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 112,55(4)^\circ$, $\beta = 99,59(3)^\circ$, $\gamma = 107,43(3)^\circ$) та мангану і цинку – $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (табл. 3.2).

Схожий характер взаємодії у Al- та Ga-вмісних системах зафіксовано у нікельвмісних розплавах за значень $\text{Na/P} = 1,0$. При кристалізації розчин-розплавів нижче 780 °С одержано світло-жовті кристали пластинчастої форми. Положення та інтенсивність рефлексів на рентгенограмах обох фосфатів є близькими між собою та до відповідних для $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [116]. Однак, дані елементного аналізу вказують на присутність у їх складі тривалентних металів у співвідношенні: $\text{Na} : \text{Ni} : \text{M}^{\text{III}} : \text{P} = 3,35 : 2,35 : 0,65 : 4$, що відповідає загальній формулі $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$. Згідно даних порошкової рентгенографії синтезовані фосфати є ізоструктурними та належать до орторомбічної сингонії. Розраховані параметри комірок є наступними: $a = 17,4455(7) \text{ \AA}$ $b = 10,6066(4) \text{ \AA}$ та $c = 6,4854(2) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ та $a = 17,4821(5) \text{ \AA}$, $b = 10,6383(3) \text{ \AA}$ та $c = 6,5020(2) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$.

Про присутність P_2O_7 -групи у складі цих фосфатів також свідчать коливальні моди у їх ІЧ-спектрах (рис. 3.1): смуги в області $800\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, що відносяться до симетричних коливань зв'язку P-O-P (ν_s). Коливальні моди в області частот $1220\text{--}850 \text{ см}^{-1}$ є суперпозицією смуг симетричних та асиметричних (ν_s та ν_{as}) коливань PO_4 -тетраедра та PO_3 в P_2O_7 -групі. Особливості будови нових змішаноаніонних фосфатів

$\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ встановлено за даними рентгеноструктурних досліджень монокристалів та детально розглянуто у розділі 4.

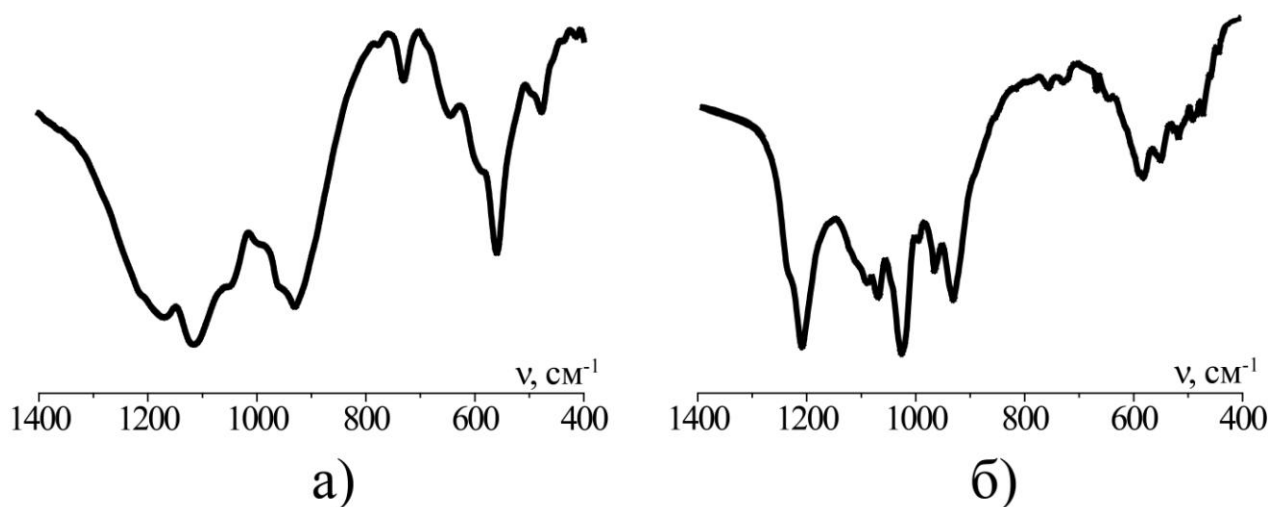


Рис. 3.1. Інфрачервоні спектри змішаноаніонних фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (а) та $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (б).

Збільшення співвідношення Na/P до 1,3 у розчин-розплавах, що містили алюміній чи галій та нікель не впливає на склад продуктів кристалізації, також утворюються різнометалічні змішаноаніонні фосфати $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$, що вказує на широку область формування індивідуальних сполук.

Подібний характер взаємодії для алюмінію та галію також зафіксовано в розрізі співвідношення Na/P = 1,3 у випадку Co-, Cu- та Zn-вмісних розчин-розплавів для яких характерним є формування сумішей фаз: $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ та $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, а Mg-вмісні – склюються.

Цікавими виявилися результати одержані у розчин-розплаві $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ у розрізі Na/P = 1,3 при охолодженні якого в температурному інтервалі 900–800 °C одержано світло-рожеві кристали тетраедричної форми. За даними порошкової рентгенографії встановлено монофазність зразку, а дифрактограму індексовано в гексагональній сингонії, пр. гр. $R\bar{3}_2$ (розраховані параметри: $a = 8,857(4)$ Å; $c = 21,286(9)$ Å). Особливості будови синтезованого фосфату досліджено PCA та буде розглянуто в розділі 4.

Елементний склад фосфату встановлено за результатами атомно-емісійного аналізу: $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{P} = 4 : 1 : 1 : 3$, що передбачає формулу $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$.

Порівняння одержаних результатів у ферум- та алюмінійвмісних розчин-розплавах показав їх подібний характер у формуванні різнометалічних NASICON-ових фаз. Однак, у випадку алюмінію вона формується лише у Mn-вмісному розплаві, а для феруму – для більш широкого ряду двовалентних металів. Це вказує, що окрім співвідношень компонентів у вихідному розплаві, безпосередній вплив на процес фазоформування різнометалічних фосфатів має природа каркасоформуючих металів. Відсутність фаз NASICON-ового типу на основі галію, очевидно, зумовлено характерним для нього тетраедричним оксигеновим оточенням у фосфатних розплавах. Формування фосфату $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ за участю галію, що перебуває в октаедричному оксигеновому оточенні в більшій мірі слід пов'язувати зі значним впливом процесу формування фази за участю нікелю. Так, в перший момент кристалізації відбувається формування каркасу за участю NiO_6 -поліедрів, PO_4 -тетраедрів та P_2O_7 -груп. Однак присутність значної кількості галію у розплаві ($\text{Ni}/\text{Ga} = 1,0$) сприяє його «залученню» в процес добудови кристалічної ґратки, яка «вимагає» зміни його координаційного оточення.

З метою з'ясування впливу природи тривалентного металу на принципи структуроформування складних фосфатів в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів було використано ітрію чи бісмут, для яких характерними є більші йонні радіуси та координаційні числа.

Системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{YF}_3-\text{M}^{\text{III}}\text{O}$ (M^{III} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Закономірності фазоутворення у зазначених системах також досліджували за значень $\text{Na}/\text{P} = 0,7, 1,0$ і $1,3$ та $\text{Y}/\text{P} = 0,2$, $\text{Y}/\text{M}^{\text{III}} = 1,0$. З огляду на те, що розчинність оксиду ітрію у фосфатних розплавах є невисокою (для розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ в залежності від значення Na/P при 1000°C змінюється в межах 3–10 % мас.), то для пришвидшення процесу гомогенізації розчин-розплавів було використано YF_3 . Як було встановлено така заміна не впливає на тип

отриманих кристалічних фаз, проте дозволяє проведення синтезу за значно вищих концентрацій ітрію у розплавах і скоротити час для досягнення гомогенності у розплаві.

На першому етапі проведення експериментів у розплаві $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ розчиняли $M^{\text{II}}\text{O}$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Потім температуру знижували до $900\text{ }^\circ\text{C}$ і при інтенсивному перемішуванні вносили YF_3 , що сприяло майже миттєвому його розчиненню. Після цього температуру підвищували на $50\text{ }^\circ\text{C}$ та витримували в ізотермічних умовах для досягнення рівноваги у системі. Одержані розплави охолоджували зі швидкістю $50\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ до $680\text{ }^\circ\text{C}$.

Для усіх досліджених розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{YF}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ формування різнометалічних фосфатів зафіксовано не було (табл. 3.3). Практично у всіх випадках спостерігається формування YPO_4 , який кристалізується у вигляді безбарвних паличок.

Таблиця 3.3

Фазовий склад продуктів кристалізації у розчин-розплавах систем

$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{YF}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ ($\Delta T=1000\text{--}680\text{ }^\circ\text{C}$)

Система	Мольне співвідношення Na/P		
	0,7	1,0	1,3
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -YF ₃ -MgO	Скло		YPO ₄
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -YF ₃ -MnO	YPO ₄		
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -YF ₃ -CoO	Скло	YPO ₄	
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -YF ₃ -NiO	YPO ₄	YPO ₄ + Na ₄ Ni ₃ (P ₂ O ₇)(PO ₄) ₂	
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -YF ₃ -CuO	Скло	YPO ₄	
Na ₂ O-P ₂ O ₅ -YF ₃ -ZnO	YPO ₄		

При співвідношенні $\text{Na/P} = 0,7$ для більшості розчин-розплавів характерним є склування. Прояв присутності двовалентного металу у розплаві у фазоформуванні виявлено лише у випадку нікельмісного розплаву за значень $\text{Na/P} = 1,0$ та $1,3$ з утворенням незначної кількості фосфату $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$, що є домішкою до основної фази – YPO_4 (табл. 3.3). Такі особливості взаємодії у системах, що містили ітрій та двовалентні метали пов'язані з високою температурою плавлення та низькою розчинністю

ортофосфату ітрію (YPO_4) у фосфатних розплавах. Формування останнього вже на початку кристалізації (близько 920°C) призводить до зміщення співвідношень компонентів у розплаві із накопиченням в ньому двовалентного металу, що не сприяє утворенню різнометалічних фосфатів.

Системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Дослідження кристалізації розчин-розплавів було аналогічне, як і у випадку вищерозглянутих ($\text{Na/P} = 0,7, 1,0$ і $1,3$ та співвідношеннях $\text{Bi/P} = 0,2$ і $\text{Bi/M}^{\text{II}} = 1,0$). Встановлено, що склад отриманих кристалічних фаз залежить від вихідного співвідношення Na/P (табл. 3.4). Однак, загальною закономірністю для досліджених бісмутвмісних розплавів, як і у випадку ітрію, є формування ортофосфату BiPO_4 , який було отримано у різних поліморфних модифікаціях (залежно від співвідношення Na/P у системі).

Таблиця 3.4

Фазовий склад продуктів кристалізації у системах
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

Система	Мольне співвідношення Na/P у вихідному розплаві		
	0,7	1,0	1,3
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MgO}$	BiPO_4^1		$\text{BiPO}_4^2 + \text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}$	BiPO_4^1		$\text{BiPO}_4^2 + \text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CoO}$	BiPO_4^1		$\text{BiPO}_4^2 + \text{NaCoPO}_4$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{NiO}$	BiPO_4^1	$\text{BiPO}_4^1 + \text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	$\text{BiPO}_4^2 + \text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$	Скло	BiPO_4^1	BiPO_4^2
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$	BiPO_4^1	$\text{BiPO}_4^1 + \text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	$\text{BiPO}_4^2 + \text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

1 – моноклинна модифікація, 2 – гексагональна модифікація

При охолодженні розчин-розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) (при $\text{Na/P} = 0,7$ та $1,0$) до температури 750°C виявлено формування безбарвних кристалів BiPO_4 голчастої форми. За даними порошкової рентгенографії встановлено приналежність кристалів BiPO_4 до моноклинної сингонії (пр.гр. $P2_1/n$), а розраховані параметри комірок: $a = 6,7527(2) \text{ \AA}$; $b =$

6,9430(2) Å; $c = 6,4745(2)$ Å; $\beta = 103,7160(3)^\circ$ є ідентичними з відповідними, що наведено у літературі [262].

Для Ni- та Zn-вмісних розчин-розплавів при $\text{Na/P} = 1,0$ збагачення розплаву двовалентним металом, після формування при 780°C моноклінної модифікації BiPO_4 , сприяло утворенню жовтих пластинчатих кристалів $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ (PDF2 №00-052-1256) або безбарвних $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (PDF2 №00-087-0499) (табл. 3.4).

Зростання мольного співвідношення Na/P до 1,3 практично не впливає на характер взаємодії – формується ортофосфат бісмуту, але гексагональної модифікації. Така відмінність пов'язана саме з характеристиками вихідного розплаву. Так, зростання лужності призводить до пониження температури застигання розплавів та підвищення його розчинної здатності у тому числі і по відношенню до ортофосфату бісмуту. В даному випадку формування останнього спостерігалось нижче 650°C , що сприяло кристалізації саме його низькотемпературної модифікації – гексагональної. Спільним для більшості систем є саме співкристалізація сумішей кристалічних фаз: BiPO_4 і $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 №00-081-0036) (для Mg-, Mn-, Zn-вмісних), BiPO_4 і незначна кількість NaCoPO_4 (PDF2 № 00-087-1016) (для Co-вмісного) та BiPO_4 і $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (для Ni-вмісного розплаву) (табл. 3.4).

Таким чином, аналіз результатів дослідження фазоформування у натрійфосфатних розчин-розплавах в умовах їх кристалізації показав вплив природи тривалентного металу та співвідношення Na/P на склад одержаних фаз. В першому випадку це проявляється при застосуванні тривалентних металів значних розмірів (бісмут та ітрій) з формуванням простих фосфатів за їх участю або ж галію з характерним для нього тетраедричним оточенням у фосфатних розплавах. Оптимальним для формування різнометалічних фосфатів виявилось значення $\text{Na/P} > 1,0$, що також може свідчити про вплив натрію на процеси каркасоформування, що особливо має місце при збільшенні його кількості у розплаві.

3.1.2 Твердофазний та розплавний синтез фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, їх провідні властивості.

З різних причин (більша стійкість простих фосфатів, значні розміри каркасоформуючих металів та ін) для ряду комбінацій пар $\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}}$ з використанням методу кристалізації багатокomпонентних розчин-розплавів так і не вдалося одержати фосфати складу $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ з NASICON-овим типом структури. Тому для перевірки можливості існування цих сполук було проведено їх синтез з використанням твердофазного чи розплавного методів. Вибір того чи іншого методу базувався на властивостях використаних тривалентних металів. Так, у випадку феруму та бісмуту, висока розчинність їх оксидів у фосфатних розплавах дозволяє застосувати метод розплавного синтезу. Суть його полягає у плавленні стехіометричних сумішей з мольними співвідношеннями $\text{Na} : \text{M}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{III}} : \text{P} = 4 : 1 : 1 : 3$ та подальшим відпалом отриманих стекол. Для алюмінію використання $\text{Al}(\text{OH})_3$ також дозволяє отримати гомогенні розплави, однак необхідним є нагрівання при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2-3 год.

У випадку оксиду ітрію, розчинність якого при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ є надзвичайно низькою, а значне підвищення температури викликатиме втрату P_2O_5 , зміщуючи співвідношення компонентів у розплаві не дозволить отримувати цільовий продукт. Тому в даному випадку був застосований метод твердофазного синтезу. З метою порівняння результатів синтезу здійснених різними методами (твердофазним та розплавним) бісмутвмісні фосфати спробували одержати обома методами.

Результати фазового аналізу продуктів відпалу стехіометричних стекол складу $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$, $\text{M}^{\text{III}} - \text{Fe, Al}$) при температурах $700\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ наведено у таблиці 3.5.

Аналіз одержаних результатів показав можливості отримання складних фосфатів NASICON-ового на основі феруму та магнію, кобальту, мангану чи нікелю у скло-керамічній формі. Додатково було встановлено формування

фази на основі алюмінію та магнію, яка не утворюється в умовах розчин-розплавної кристалізації (табл. 3.2), однак ізоструктурна з відповідною фазою на основі алюмінію-мангану (рис. 3.2а). Індукування рентгенограм синтезованих фосфатів здійснено у просторовій групі R-3с для ферумвмісних сполук $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni) чи у просторовій групі R3₂ для $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$, а параметри комірок наведено у табл. 3.6.

Таблиця 3.5

Фазовий аналіз продуктів відпалу стехіометричних стекол складу
 $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe, Al)
 при температурах 700-650 °C

M^{II}	Мольні співвідношення $\text{Na}:\text{M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}}:\text{P} = 4:1:1:3$		
	Fe	Al	Bi
Mg	$\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ + $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
Mn	$\text{Na}_4\text{MnFe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$	
Co	$\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4 + \text{NaCoPO}_4$	
Ni	$\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$	
Cu	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ +аморфна компонента	$\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{NaCuPO}_4$	
Zn	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 +$ $\text{NaZnPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{NaZnPO}_4$	

Склоподібний зразок складу $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ синтезований при 1000 °C був досліджений методом термогравіметрії та диференціалнотермічного аналізу (рис. 3.2б). При повільному нагріванні його до 1000 °C на кривій ДТА спостерігається ендоефект при 730 °C, що відноситься до плавлення зразка. При його охолодженні до 500 °C на кривій ДТА не зафіксовано ніяких ефектів. Однак, при візуальному спостереженні за зразком при його охолодженні в печі відмічено, що нижче 600 °C він затвердіває. Після його охолодження до кімнатної температури був проведений фазовий аналіз. Встановлено його аморфний стан. Після чого зразок був відпалений при температурі 580 °C, що є нижче температури його плавлення, протягом 5 год. Згідно даних порошкової рентгенографії встановлено формування монофазного кристалічного $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 3.2а).

Таблиця 3.6

Параметри елементарної комірки синтезованих ортофосфатів

Фосфат	Просторова група $R\bar{3}c$		Фосфат	Просторова група $R3_2$	
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$	8,867(2)	21,403(8)	$\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$	8,746(3)	21,153(4)
$\text{Na}_4\text{MnFe}(\text{PO}_4)_3$	8,974(3)	21,449(7)	$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$	8,857(4)	21,286(5)
$\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,859(2)	21,493(8)			
$\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$	8,771(2)	21,729(9)			

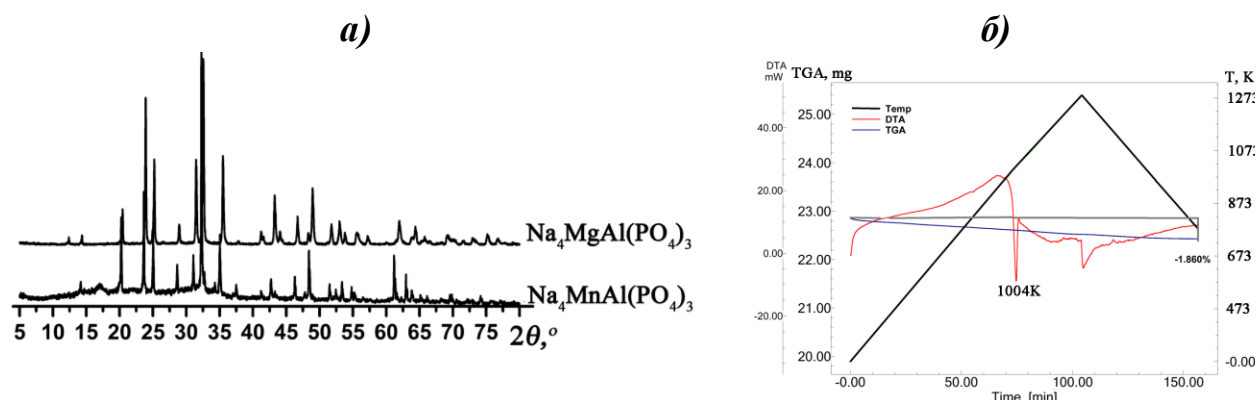
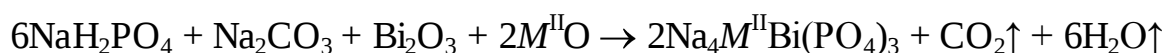


Рис. 3.2. Порошкові рентгенограми для синтезованих фосфатів $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (а) та ТГ/ДТА аналіз для склоподібного зразку $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ (б).

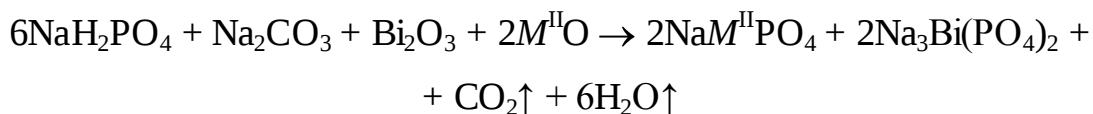
Положення та інтенсивності смуг поглинань в ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів $\text{Na}_4M^{II}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ є близькими і свідчать про присутність у їх складі аніону ортофосфатного типу (рис. 3.3): смуги в частотній області $1190\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, відповідають ν_s та ν_{as} коливанням PO_4 -тетраедру, а в діапазоні $650\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням.

Синтез складних фосфатів $\text{Na}_4M^{II}\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn) було проведено з використанням методів твердофазного та розплавного синтезу у відповідності до схеми:



За даними порошкової рентгенографії встановлено, що у всіх випадках, незалежно від застосованого методу синтезу формуються суміші подвійних

фосфатів $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ та $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Це свідчить, що взаємодія в системах відбувається у відповідності до схеми:



Таким чином, утворення фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ з NASICON-овим типом каркасу за участю різновалентних пар $\text{M}^{\text{II}} + \text{Bi}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) є неможливим з огляду на суттєву різницю в йонних радіусах каркасоформуючих металів (двовалентних металів та бісмуту), що не сприяє формуванню змішаних $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Bi})\text{O}_6$ -поліедрів з утворенням NASICON-ового каркасу.

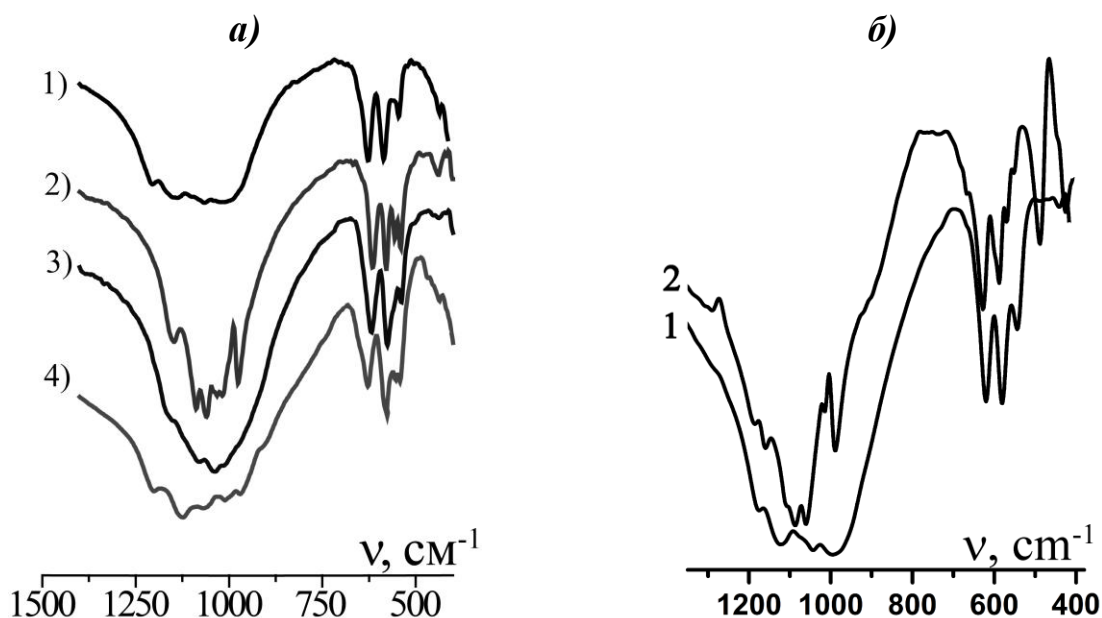
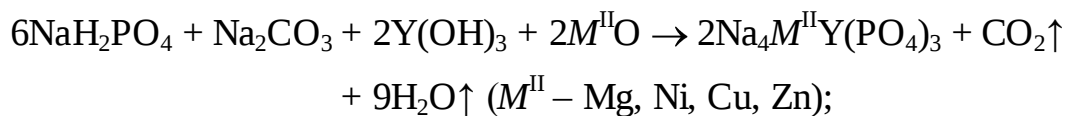


Рис. 3.3. Інфрачервоні спектри ортофосфатів NASICON-ового типу: $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ – (а) та $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ – (б) ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}$ (крива 1), Mn (крива 2), Co (крива 3), Ni (крива 4)).

Зазначене припущення підтверджують результати дослідження можливості утворення сполук $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Y}(\text{PO}_4)_3$, для яких кристалічний каркас побудований з двовалентних металів та тривалентного ітрію, йонний радіус якого є меншим у порівнянні з бісмутом. Як вже зазначалося вище синтез сполук здійснено методом твердофазної взаємодії. Вихідні шихти готували з

розрахованих кількостей NaH_2PO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Y}(\text{OH})_3$ та $M^{\text{II}}\text{O}$, у відповідності до схеми:



Методика синтезу полягала у ступінчастому нагріванні ретельно перетертої суміші вихідних компонентів. Після кожної стадії термообробки температуру підвищували на 50 °С, а проміжні продукти взаємодії ретельно перешихтовували. Повноту перебігу взаємодії встановлювали за даними порошкової рентгенографії. У результаті синтезовано фосфати $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ у монофазному вигляді на основі Mg, Co чи Cu та трикомпонентні суміші: $\text{Na}_{3+x}M^{\text{II}}_x\text{Y}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Na}M^{\text{II}}\text{PO}_4$ у випадку Mn-, Ni- чи Zn-вмісних систем. Як було встановлено, кінцеві температури та час термообробки, які необхідні для більш повного перебігу взаємодії в значній мірі залежать від природи двовалентного металу. Так, оптимізовані умови для одержання монофазних зразків наведено у таблиці 3.7. Слід відмітити, що підвищення температури до 1200 °С та збільшення часу ізотермічного нагрівання до 48 годин у випадку Mn-, Ni- чи Zn-вмісних систем не сприяють формуванню монофазних зразків складних фосфатів.

Результати порошкової рентгенографії для синтезованих $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Cu}$) свідчать про їх приналежність до гексагональної сингонії (пр. гр. $R\bar{3}c$), а розраховані параметри їх кристалічних ґраток наведено у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Оптимальні умови для синтезу фосфатів $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ та параметри їх кристалічних ґраток ($M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Cu}$)

Фосфат	Умови синтезу		Параметри комірок	
	$T_{\text{кінцева}}, ^\circ\text{C}$	час, год.	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$\text{Na}_4\text{MgY}(\text{PO}_4)_3$	900	24	9,064(4)	21,470(5)
$\text{Na}_4\text{CoY}(\text{PO}_4)_3$	1000	48	9,141(5)	21,084(3)
$\text{Na}_4\text{CuY}(\text{PO}_4)_3$	900	48	9,144(6)	22,168(5)

Одержані результати свідчать про можливість формування складних фосфатів з NASICON-овим типом каркасу на основі пари $Y + M^{II}$, однак, лише в умовах твердофазної взаємодії. Формування таких сполук при кристалізації розчин-розплавів не відбувається з причини формування вже за високих температур стійкого ортофосфату ітрію YPO_4 , що призводить до зміни співвідношення компонентів у розплаві і не сприяє кристалізації різнометалічних фосфатів.

Аналіз результатів кристалізації багатокомпонентних натрій-фосфатних розчин-розплавів, що містили пари дво- та тривалентних металів виявив, що для даних систем є характерним формування фосфатів NASICON-ового типу, а застосування твердофазного або розплавного методів для ціленаправленого синтезу сполук складу $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ дозволило значно розширити можливості одержання таких сполук.

Для синтезованих фосфатів $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ ($M^{III} - Fe, Al$; $M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni, Mg$) досліджено вплив природи каркасоформуючих металів на провідні властивості сполук. Окрім цього було оцінено вплив способу їх отримання шляхом дослідження електропровідних властивостей для зразків у вигляді полікристалічних порошків, нанорозмірних керамік та, у ряді випадків, скла. Одержані результати та їх аналіз розглянуто нижче.

Температурні залежності питомої електропровідності для синтезованих NASICON-ових фосфатів $Na_4M^{II}Fe(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni$) та $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mn, Mg$) наведено на рис. 3.4. Встановлено, що $Na_4CoFe(PO_4)_3$ демонструє найкращі характеристики, які у ряді випадків є вищими за відповідні для відомих фосфатів-аналогів, наприклад, для $NaZr_2(PO_4)_3$ або на рівні з відповідними для $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ [263-268].

Детальний аналіз зміни значення енергії активації в температурному інтервалі 80-200°C для сполук ряду $Na_4M^{II}Fe(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni$) від об'єму елементарної ґратки фосфатів, показав лінійну залежність між цими характеристиками (рис. 3.5). Таким чином, із зростанням усередненого йонного радіусу (R_{eff}) відбувається пониження значення енергії активації, що

безпосередньо пов'язано з підвищенням рухливості йонів натрію. Ці дані вказують на можливість впливу на йонпровідні властивості фосфатів з NASICON-овим типом каркасу шляхом варіювання природи M^{II} та M^{III} .

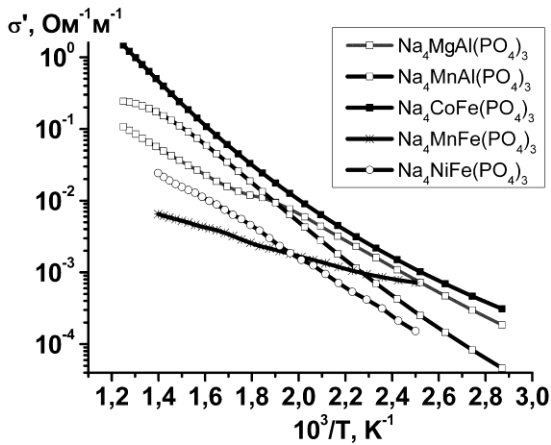


Рис. 3.4. Залежність питомої електропровідності (постійний струм) від зворотної температури для ряду сполук складу $\text{Na}_4M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_3$.

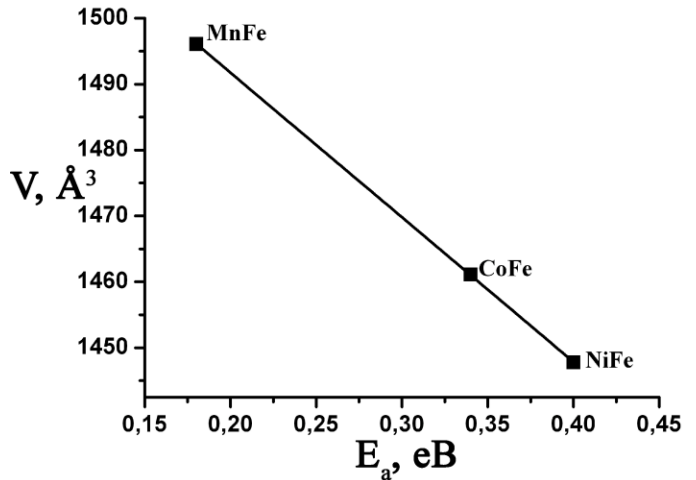


Рис. 3.5. Залежність енергії активації від об'єму елементарної комірки для фосфатів ряду $\text{Na}_4M^{II}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (температурний інтервал $70\text{--}200^\circ\text{C}$).

Для фосфату $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ досліджено властивості для різних його форм: порошок, скло-кераміка та скло (рис. 3.6). Встановлено, що скло є найбільш високопровідною формою, що зумовлено наявністю значної кількості дефектів у аморфному стані і, вже спостерігалось у випадку фосфатів NASICON-ового сімейства [269-271].

Також було встановлено, що залежності середнього часу релаксації процесів електропровідності (τ_c) ($\tau_c = 1/\nu_{\text{max}}$, де ν_{max} – положення максимуму уявної компоненти імпедансу) від температури для фосфатів $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mn, Zn) (рис. 3.7) не можуть бути описані за законом Арреніуса. Криві характеризуються плавністю і не можна їх поділити на окремі ділянки, що свідчить про неперервність змін у каркасах досліджених фосфатів зі збільшенням температури.

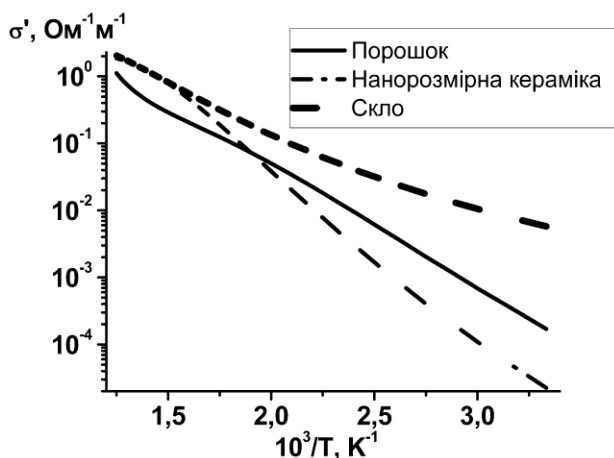


Рис. 3.6. Питома

електропровідність ($\nu = 100$ кГц) для різних форм фосфату $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

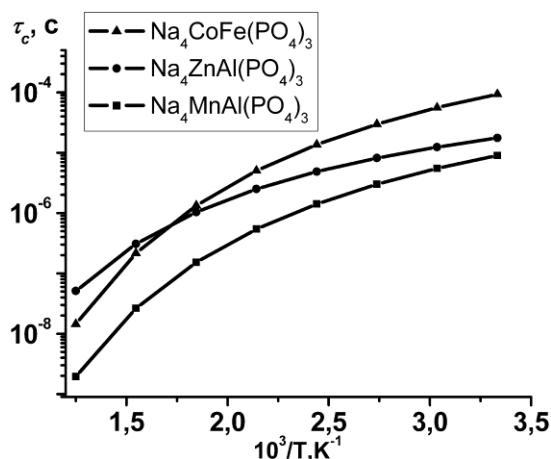


Рис. 3.7. Залежність часу

релаксації від зворотної температури для $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{II}} - \text{Mn, Mg}$).

Аналіз тривимірних залежностей питомої електропровідності від температури та частоти ($\sigma'(T, \nu)$) для досліджених фосфатів показав синхронне збільшення $\sigma'(T, \nu)$ з температурою або частотою (додаток 3.1). Відмічено вплив частоти на температурну залежність провідності, однак суттєвіше впливає температура на властивості. Це є досить характерним для фосфатів, особливо для суперіонників із високим σ' [268]. При порівнянні характеру таких залежностей для досліджених фосфатів можна відмітити, що $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ виявляє майже лінійну залежність провідності від температури в області низьких частот, в той час як фосфати $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{II}} - \text{Mn, Mg}$) демонструють пряму із викривленням у насичення при високих температурах.

3.2 Особливості взаємодії у калійвмісних розчинах-розплавах.

Детальний аналіз одержаних результатів при кристалізації натрій фосфатних розчин-розплавів, що містили комбінації M^{II} та M^{III} виявив вплив природи різновалентних металів та співвідношень компонентів у вихідних

розплавах на фазовий склад одержаних продуктів. Встановлено, що підвищення лужності для таких розплавів сприяє формуванню фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ NASICON-ового структурного типу. У випадку ж цезійфосфатних розчин-розплавів за даних умов формуються фосфати $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ цеолітового типу [74]. Така суттєва відмінність у закономірностях фазоутворення для даних систем в залежності від природи лужного металу, очевидно є пов'язаною з роллю катіону лужного металу в структуроформуванні фосфатів у тому числі і в умовах розчин-розплавної взаємодії. Все це спонукало до проведення досліджень відповідних калійфосфатних систем, що б дозволило підтвердити або відхилити дане припущення та більше поглибити розуміння таких процесів, що в подальшому є дуже важливими при керованому одержанні нових сполук.

3.2.1 Системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe, Al, Bi).

Кристалізацію розчин-розплавів систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn, M^{III} – Fe, Al, Ga, Bi) проводили за змінних мольних співвідношеннях $\text{K/P} = 0,75; 1,0$ та $1,3$, при фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{M}^{\text{III}}/\text{P} = 0,3$ та $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 1,0$. Використано тривалентні метали різних розмірів: Al (0,535 Å), Fe (0,645 Å) чи Bi (1,03 Å) та суттєво відмінних координаційних можливостей.

В результаті дослідження кристалізації розчинів-розплавів систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn M^{III} – Al, Ga) встановлено умови формування подвійних ортофосфатів $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) та області склування (табл. 3.8). Так, у кислій області ($\text{K/P}=0,85$) для усіх досліджених двовалентних металів зафіксовано склування розплавів за температури нижче 780 °C, в той час, як при зростанні кількості калію у розплаві до $\text{K/P} = 1,0$ у випадку кобальт- чи цинквмісних систем одержано кристали у формі паличок, фіалкового кольору або безбарвних, відповідно

(рис. 3.8), початок їх формування спостерігався при охолодженні розплавів до температури нижче 880 °С. За даними рентгенографії порошку встановлено утворення подвійних ортофосфатів $KM^{II}PO_4$ ($M^{II} - Co, Zn$).

Таблиця 3.8.

Фазовий склад продуктів взаємодії у системі $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Zn$) (мольні співвідношення: $M^{II}/M^{III}=1,0$ і $M^{III}/P=0,3$).

К/Р (мол)	Al ₂ O ₃ чи Ga ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
	Mg, Ni	Co, Zn	Mg, Co, Ni, Zn	Mg, Co, Ni, Zn
0,75	Скю		KFeP ₂ O ₇	BiPO ₄
1,0	Скю	KM ^{II} PO ₄	KM ^{II} PO ₄	KM ^{II} PO ₄
1,3	KM ^{II} PO ₄			

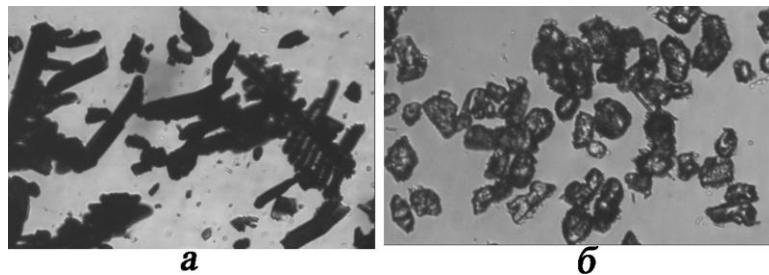


Рис. 3.8. Мікрофотографії складних фосфатів: $KCoPO_4$ – (а), $KZnPO_4$ – (б).

При переході до лужної області ($K/P = 1,3$) формування подвійних ортофосфатів $KM^{II}PO_4$ зафіксовано також і для нікелю та магнію. Особливістю кобальт- чи цинк-вмісних зразків, синтезованих у метафосфатному розрізі ($K/P = 1,0$), є присутність у їх складі нерозчинного алюміній- чи галій-вмісного фосфатного скла. Зростання вмісту калію у розплаві до $K/P = 1,3$ сприяє не лише підвищенню розчинної здатності розплавів щодо оксидів полівалентних металів, але й до підвищення розчинності у воді залишкового плаву. Це, в свою чергу, полегшує процес відмивання кристалічних продуктів, а також дозволяє синтезувати монофазні зразки ортофосфатів $KM^{II}PO_4$.

Для систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O$ та $K_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-M^{II}O$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) також відмічено прояв природи тривалентного металу у кислій області ($K/P = 0,75$) з формуванням $KFeP_2O_7$ чи $BiPO_4$, відповідно (табл. 3.8). В даних випадках зафіксовано стабілізацію полімеризованої групи – дифосфатного аніону за участю тривалентного феруму та формування стійкої матриці ортофосфату за участю тривалентного металу значних розмірів. Зростання кількості калію в системах ($K/P = 1,0-1,3$) дозволяє залучати в процес фазоформування і двовалентні метали з утворенням $KM^{II}PO_4$.

Присутність ізольованих PO_4 -тетраедрів у складі синтезованих $KM^{II}PO_4$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) підтверджено за даними ІЧ спектроскопії (додаток 3.2): смуги в частотній області $900-1200\text{ см}^{-1}$ віднесено до симетричних та асиметричних валентних коливань PO_4 -групи (ν_s і ν_{as}), а в діапазоні $400-650\text{ см}^{-1}$ до деформаційних коливань P-O ($\delta(P-O)$).

Таким чином, для досліджених систем вплив природи тривалентного металу на фазоформування відмічено лише у кислій області, що сприяє утворенню стекол (для алюмінію чи галію), стабілізації дифосфатного аніону в складі $KFeP_2O_7$ (для феруму) та ортофосфату бісмуту ($BiPO_4$). Вплив калію реалізується лише при підвищенні його вмісту у розплаві (K/P вище 1,0) з утворенням фаз на його основі та за участю двовалентних металів.

Особливістю даних систем є високі температури застигання, що ймовірно, визначає формування лише простих або подвійних фосфатів. При цьому також відмічено необхідність більш тривалого нагрівання (4-6 годин) для розчинення суміші оксидів, що вказує на нижчу їх розчинну здатність у порівнянні з такими для натрію. Враховуючи це до вихідних розплавів добавляли незначну кількість димолібдату калію, одержані результати розглянуто нижче. Відомо, що молібдатвмісні розплави широко застосовуються для вирощування високоякісних монокристалів фосфатів різних структурних типів [272-274].

3.2.2 Особливості взаємодії у системах $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O(K_2Mo_2O_7)$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} - Fe, Al, Ga, Y, Bi$).

Як було встановлено нами в результаті дослідження кристалізації таких розплавів при додаванні незначної кількості димолібдату калію (5% мас.) підвищувалась розчинна здатність розплавів (скорочення часу гомогенізації до 40 хв) та знижувалась їх температура застигання, що дозволило виявити умови формування різнометалічних фосфатів.

Так, фазоформування у розчин-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) досліджували при $K/P = 0,75; 1,0; 1,3$ та фіксованому вмісті полівалентних металів $M^{II}/P = 0,3; M^{II}/M^{III} = 1,0$. Встановлено, що склад кристалічних фаз залежить від лужності розплаву (мольного співвідношення K/P) (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Складні фосфати у системі $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$
($M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) ($0 < x < 0,2$)

Тип M^{II}	Мольне співвідношення K/P у вихідному розплаві		
	0,75	1,0	1,3
Mg	$KMg_{1-x}Fe^{II}_xFe^{III}(PO_4)_2$	$K_4MgFe_3(PO_4)_5$	Скло
Mn	Скло		$KMnPO_4$
Co	$KFeP_2O_7$	Скло	
Ni	$KNi_{1-x}Fe^{II}_xFe^{III}(PO_4)_2$	$K_4NiFe_3(PO_4)_5$	$KNiPO_4$
Cu	$KCuFe(PO_4)_2$	$KCuFe(PO_4)_2$	Скло
Zn	$KFeP_2O_7$	Скло	

Для розплавів, що містили магній, нікель та купрум при значенні $K/P = 0,75$ нами встановлено формування різнометалічних фосфатів загального складу $KM^{II}Fe(PO_4)_2$ нижче $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. За даними порошкової рентгенографії встановлено ізоструктурність синтезованих фосфатів між собою та до відомого $KFe^{II}Fe^{III}(PO_4)_2$ [275], а розраховані параметри їх комірок (моноклинна сингонія, пр. гр. $P2_1/n$) є близькими до $KFe^{II}Fe^{III}(PO_4)_2$.

Особливістю синтезованих магній та нікельвмісних фосфатів є присутність у їх складі двовалентного феруму. Результати РСА для $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ показали особливості його будови, що розглянуто в розділі 4 та у нашій роботі [276].

У випадку кобальт- та цинк-вмісних розчин-розплавів в розрізі $\text{K/P} = 0,75$ формується KFeP_2O_7 (пр. гр. $P2_1/c$), а розраховані параметри комірок: $a = 7,352(4) \text{ \AA}$; $b = 9,987(5) \text{ \AA}$; $c = 8,187(3) \text{ \AA}$; $\beta = 106,50(7)^\circ$ є близькими до відповідних, що наведено у роботі [277]. Для манганвмісних розплавів характерним є склування нижче 550°C без утворення кристалічних фаз, що може бути зумовлено низькою температурою плавлення фосфатів за його участю чи їх високою розчинністю у таких змішаних фосфато-молібдатних розплавах (табл. 3.9).

Зростання лужності розплавів до значення $\text{K/P} = 1,0$ також сприяє формуванню ізоструктурних (тетрагональна сингонія, пр. гр. $P \bar{4}2_1c$) різнометалічних фосфатів, однак відмінного загального складу $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$). Особливості будови фосфату $\text{K}_{3,8}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5$ досліджено РСА, а одержані результати розглянуто у розділі 4.

Таким чином, аналіз одержаних результатів та їх порівняння з відповідними одержаними у випадку натрійвмісних систем, показав відмінний характер взаємодії, що проявляється у формуванні різнометалічних фосфатів у „кислій” області.

У розчин-розплавах зі співвідношенням $\text{K/P} = 1,3$ при охолодженні утворюються $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ лише у випадку Mn чи Ni . Для решти досліджених розплавів характерним є склування (табл. 3.9).

В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів $\text{KM}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ присутній набір коливань, що підтверджує наявність у їх складі ортофосфатного типу аніону (додаток 3.3): смуги в області $1200\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ – набір ν_s та ν_{as} коливань тетраедра PO_4 , а в діапазоні $520\text{--}690 \text{ cm}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням.

Подібний характер взаємодії зафіксовано у випадку систем $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3(YF_3)-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{III} - Al, Ga, Y, Bi$; $M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$), що в більшості випадків реалізувалося у формуванні сумішей простих або подвійних фосфатів полівалентних металів. Утворення різнометалічних фосфатів на основі $M^{III}+M^{II}$ для даних систем, не зафіксовано (табл. 3.10).

Загальною закономірністю для усіх досліджених тривалентних металів у кислій області ($K/P = 0,75$) є формування простих ортофосфатів тривалентних металів $M^{III}PO_4$ ($AlPO_4 - PDF2 №00-087-0085$, $YPO_4 - PDF2 №00-084-0335$, $BiPO_4 - PDF2 №00-084-0335$), лише у випадку комбінацій Ga та M^{II} зафіксовано співкристалізацію $GaPO_4$ (PDF2 №00-085-2061) та $M^{II}_2P_2O_7$ ($M^{II} - Mg$ (PDF2 №00-073-0535), Ni (PDF2 №00-075-1054) Co (PDF2 №00-087-0457) та Zn (PDF2 №00-089-7020)) (табл. 3.10). А для комбінацій $Al + M^{II}$ ($M^{II} - Co, Cu$), $Ga + M^{II}$ ($M^{II} - Mn, Cu, Zn$) та $Bi + Mn$ відбувалося склування розплавів нижче $800^\circ C$ без утворення кристалічних фаз (табл. 3.10).

Таблиця 3.10

Фосфати синтезовані у системах $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3(YF_3)-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$
($M^{III} - Ga, Bi, Al$; $M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$)

M^{II}	M^{III}	Мольне співвідношення К/Р		
		0,75	1,0	1,3
Al	Mg, Mn	$AlPO_4$	$K_3Al_2(PO_4)_3$	$K_3Al_2(PO_4)_3 + KMgPO_4$
	Ni			Скло
	Zn		Скло	
	Co, Cu	Скло		$K_3Al_2(PO_4)_3 + KM^{II}PO_4$
Ga	Mg, Co	$GaPO_4 + M^{II}_2P_2O_7$	$GaPO_4$	$GaPO_4$
	Ni, Zn			$GaPO_4 + KM^{II}PO_4$
	Mn	Скло		$GaPO_4 + KMnPO_4$
	Cu	Скло		
Y	Mg, Cu, Mn	YPO_4		
	Co, Ni, Zn	YPO_4		$YPO_4 + KCoPO_4$
Bi	Mg, Cu	$BiPO_4$		Скло
	Mn	Скло		$BiPO_4 + KMnPO_4$
	Ni, Zn	$BiPO_4$		$BiPO_4 + KNiPO_4$
	Co	$BiPO_4$		

Підвищення співвідношення $K/P = 1,0$ у вихідних розплавах, лише у випадку Al-вмісних систем змінило характер взаємодії з утворенням при їх охолодженні нижче $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвійного ортофосфату $K_3Al_2(PO_4)_3$. За даними елементного аналізу встановлено відсутність двовалентних металів в складі синтезованих монокристалів. Рентгенограму $K_3Al_2(PO_4)_3$ індексовано в орторомбічній сингонії (пр. гр. $Pna2_1$), а розраховані параметри комірки ($a = 8,688(7)\text{ }\text{\AA}$; $b = 16,941(7)\text{ }\text{\AA}$; $c = 8,460(5)\text{ }\text{\AA}$) добре корелюють з наведеними у літературі [278].

Для галійвмісних розчин-розплавів збільшення кількості калію до $K/P = 1,0$ сприяє формуванню монофазного продукту $GaPO_4$ (табл. 3.10).

Подальше зростання лужності розчин-розплавів ($K/P = 1,3$) для більшості систем призводить до формування двокомпонентних сумішей фосфатів (табл. 3.10). У випадку Al – це співкристалізація $K_3Al_2(PO_4)_3 + KM^{II}PO_4$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Cu). Для даних систем на першому етапі охолодження до $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається утворення безбарвних кристалів $K_3Al_2(PO_4)_3$, а подальше пониження температури до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ сприяє росту цих кристалів та появі нових у вигляді паличок забарвлених в темно-фіалковий колір у випадку кобальту. Таким чином, ці спостереження вказують на ступінчастий характер фазоформування складних фосфатів у таких розчин-розплавах. На першому етапі відбувається формування фаз, для яких характерна нижча розчинність, при цьому відбувається вилучення ряду компонентів в тверду фазу і зміщується співвідношення у розплаві – зменшується кількість алюмінію та суттєво підвищується концентрація двовалентного металу. Очевидно, останнє, на фоні значних кількостей калію і є рушійною силою у формуванні іншої фази $KM^{II}PO_4$. Для решти досліджених тривалентних металів, за подібним принципом утворюються суміші $M^{III}PO_4$ та $KM^{II}PO_4$.

Таким чином, аналіз одержаних результатів дослідження кристалізації розчин-розплавів $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ та $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ (M^{III} – Al, Ga, Bi; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) показав, що присутність

димолібдату пришвидшує процес розчинення сумішей оксидів у змішаних фосфато-молібдатних розплавах та понижує температури застигання розплавів, однак, не сприяє формуванню складних фосфатів за участю обох полівалентних металів. При цьому реалізується лише додаткове виділення областей формування ортофосфатів тривалентних металів, чого не відбувається у відсутності $K_2Mo_2O_7$. Це може бути свідченням очевидного впливу молібдату на формування стійких фосфатних стекел за участю алюмінію та галію, що сприяє деполімеризації таких стійких сіток з виокремленням ізольованих PO_4 груп, які поєднані $M^{III}O_4$ -тетраедрами в каркаси $AlPO_4$ та $GaPO_4$. Встановлений факт, може в подальшому бути використаний для одержання ортофосфату галію з використанням димолібдату калію в якості середовища для його формування. Оскільки, як показує аналіз літературних даних щодо дослідження кристалізації розплавів системи $K_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ формування $GaPO_4$ не відбувалося [261].

3.3 Взаємодія у розчин-розплавах систем $Rb_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} - Fe, Al, Ga$).

В даному підрозділі розглянуто результати дослідження особливостей формування складних фосфатів за участю пар $M^{II}-M^{III}$ у рубідійвмісних розплавах.

Фазоутворення в розчин-розплавах систем $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} - Fe, Mn, Al, Ga$) досліджували за значень $Rb/P = 0,75; 1,0$ і $1,2$ та $M^{III}/P = 0,3$ і $M^{III}/M^{II} = 1,0$ у діапазоні температур $1000-750^\circ C$. Встановлено, що для даних систем, як і у випадку вище розглянутих, фазовий склад продуктів кристалізації залежить від лужності розплаву (мольного співвідношення Rb/P) та природи M^{III} (табл. 3.11).

Для ферум- та манганвмісних систем характерним є формування лише подвійних фосфатів незалежно від природи двовалентного металу: подвійного дифосфату натрію-феруму чи склування (для мангану) в кислій

області ($Rb/P = 0,75$) та подвійних ортофосфатів $RbM^{II}PO_4$ в широкій області $Rb/P = 1,0-1,3$ (табл. 3.11). Рентгенограму для $RbFeP_2O_7$ індексовано в моноклінній сингонії (пр. гр. $P2_1/c$), а розраховані параметри комірки ($a = 7,684(3)$, $b = 9,937(3)$, $c = 8,378(3)$ Å, $\beta = 104,84(3)^\circ$), є ідентичними з відповідними з літератури [279]. Це у поєднанні з результатами елементного аналізу вказує на відсутність двовалентних металів у складі синтезованих монокристалів.

Таблиця 3.11.

Складні фосфати синтезовані у розчин-розплавах систем $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{III} - Fe, Mn, Al, Ga$) ($M^{III}/P = 0,3$ і $M^{III}/M^{II} = 1,0$, $\Delta T = 1000-750^\circ C$).

Rb/P (мол.)	M^{II}	M^{III}	
		Fe, Mn	Al, Ga
0,75	Mg	скло	Скло
	Co, Ni	$RbFeP_2O_7$	
	Zn, Cu	Скло	
1,0	Mg	$RbM^{II}PO_4$	$Rb_2Mg_2M^{III}(PO_4)_3$
	Co		$Rb_2Co_2M^{III}(PO_4)_3$
	Ni		$Rb_2Ni_2M^{III}(PO_4)_3$
	Zn		$Rb_2Zn_2M^{III}(PO_4)_3$
	Cu	Скло	Скло
1,3	Mg, Co	$RbM^{II}PO_4$	$RbM^{II}PO_4$
	Ni, Zn		
	Cu	Скло	Скло

Подвійні ортофосфати $RbM^{II}PO_4$ формувалися у формі паличок, синіх для Co, фіалкових – для Ni та безбарвних – для Mg та Zn. Також було зафіксовано дещо відмінні температури початку їх утворення в залежності від співвідношення Rb/P. У метафосфатному розрізі ($Rb/P = 1,0$) їх формування зафіксовано нижче $880^\circ C$, в той час як для $Rb/P = 1,2$ – нижче $750^\circ C$. Для купрумвмісних систем незалежно від співвідношення компонентів у розчин-розплавах характерним є склування (табл. 3.11).

Суттєво відмінний характер взаємодії виявлено у випадку галій- та алюмінійвмісних розчин-розплавах для яких характерним є склування у розрізі $Rb/P = 0,75$ та формування ряду нових фосфатів $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ у метафосфатному розрізі. Останні сполуки утворюються у вигляді кристалів об'ємної шестигранної форми, забарвлення яких визначалося природою двовалентних металів (рис. 3.9, табл. 3.11).

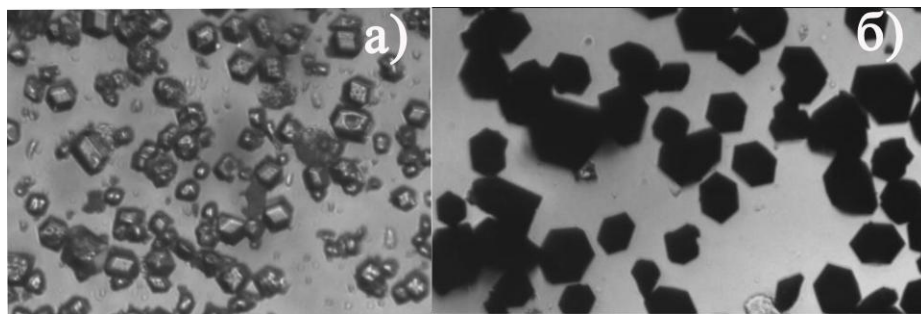


Рис. 3.9. Фотографії монокристалів ортофосфатів: $Rb_2Mg_2Ga(PO_4)_3$ – (а), $Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3$ – (б) (збільшення в 10 разів).

Дані порошкової рентгенографії вказують на монофазність отриманих фосфатів (додаток 3.4) та їх ізоструктурність між собою та з відомими цезійвмісними аналогами $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ (M^{III} – Fe, Al, Ga, M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) [74, 280]. Рентгенограми індексовано в кубічній сингонії (пр.гр. $Ia\bar{3}d$), а розраховані параметри комірок наведено у таблиці 3.12. Прослідковується кореляція між значеннями параметру комірки та розмірами M^{III} .

Таблиця 3.12.

Розраховані параметри елементарних комірок та забарвлення синтезованих фосфатів $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn; M^{III} – Al, Ga)

M^{II}	$a, \text{\AA}$		Колір кристалів
	$Rb_2M^{II}_2Al(PO_4)_3$	$Rb_2M^{II}_2Ga(PO_4)_3$	
Mg	13,348(4)	13,463(2)	безбарвні
Co	13,495(2)	13,523(5)	темно-фіалкові
Ni	13,414(7)	13,462(7)	фіалкові
Zn	13,482(4)	13,523(8)	безбарвні

За даними елементного аналізу встановлено, що мольні співвідношення $\text{Rb} : \text{M}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{III}} : \text{P}$, відповідно становлять $2 : 2 : 1 : 3$. В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів набір коливальних мод свідчить про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону: дві широкі смуги в частотній області $1200\text{-}900\text{ см}^{-1}$ віднесено до симетричних та асиметричних (ν_s та ν_{as}) коливань PO_4 -тетраедру, а в діапазоні $520\text{-}650\text{ см}^{-1}$ – до відповідних деформаційних коливань (додаток 3.4).

Особливістю будови фосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, зокрема $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$, є тетраедричне оксигенове оточення двовалентного металу про що свідчить асиметрична смуга в діапазоні $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ в його спектрі дифузного відбиття. Спостережувана смуга відповідає одноелектронному переходу $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (рис. 3.10, крива 1). Подібна смуга також спостерігається і для RbCoPO_4 (рис. 3.10, крива 2), для якого за результатами структурних досліджень встановлено присутність CoO_4 -тетраедрів.

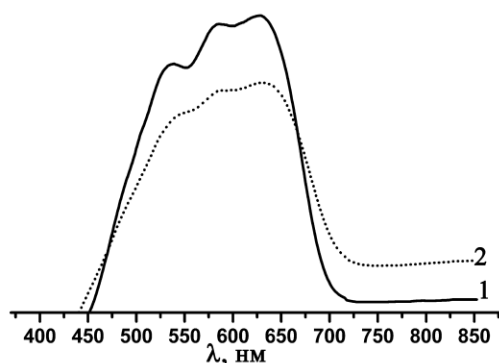


Рис. 3.10. Електронні спектри дифузного відбиття: $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (крива 1) та RbCoPO_4 (крива 2).

Термічну поведінку нових синтезованих ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ досліджено на прикладі $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 3.11). Рівномірну втрату маси при нагріванні фосфату до 200°C в кількості 3%, слід віднести до видалення сорбованої води. При підвищенні температури до 1150°C відбувається ще зменшення маси на 3,5% мас. Подібні процеси рівномірного видалення сорбованої води для фосфатів цеолітового сімейства є досить характерними.

Слід відмітити, що результати термоаналізу вказують на те, що температура плавлення $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ перевищує 1100°C .

Збільшення кількості рубідію у розплавах до значень $\text{Rb/P} = 1,2$, як і для ферум- та манганвмісних систем, призводить до формування лише подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ для усіх двовалентних металів та склування у випадку кристалізації купрумвмісних розплавів (табл. 3.11).

Таким чином, дослідження кристалізації розчин-розплавів систем $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{II}}\text{O-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Fe, Mn, Al, Ga) показало, можливість синтезу різнометалічних складних фосфатів лише у випадку алюмінію та галію. Враховуючи результати одержані раніше для цезійвмісних систем представлених у роботі [74], а саме утворення такого складу фосфатів і за участю феруму, слід відмітити, що формування сполук $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ є можливим лише у випадку катіонів лужних металів значних розмірів і координаційної ємності, що дозволяє впливати на локальне оксигенове оточення полівалентних металів з формуванням тетраедрів $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ і $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4$ та їх подальше зв'язування в каркаси цеолітового типу. У випадку катіону рубідію прослідковуються обмежені можливості впливати на локальне оксигенове оточення феруму, яке залишається октаедричним і визначає формування лише фосфату RbFeP_2O_7 .

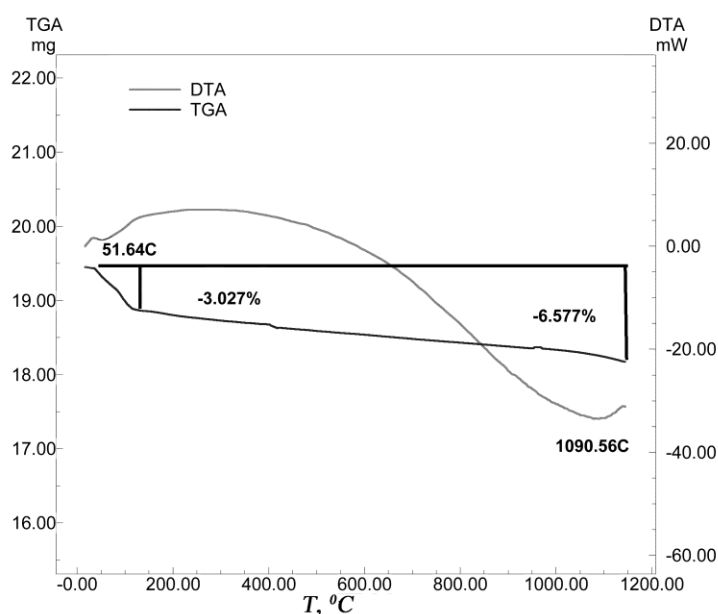


Рис. 3.11. Термограма для $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$.

3.4 Взаємовплив природи лужних металів на особливості формування та властивості фосфатів на основі $M^{\text{III}}-M^{\text{II}}$.

3.4.1 Кристалізація розчин-розплавів систем $(M^{\text{I}}_1/M^{\text{I}}_2)_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$

В результаті дослідження кристалізації розчин-розплавів систем $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ в залежності від природи катіону лужного металу було отримано ряд нових фосфатів суттєво відмінних складів та будови. Для натрію – це фосфати NASICON-ового типу $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$; для калію – $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{K}_4M^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$; для рубідію – фосфати цеолітового типу $\text{Rb}_2M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Це вказує на важливу роль природи катіону лужного металу при формуванні каркасів на основі пари $M^{\text{III}}-M^{\text{II}}$ у багатокомпонентних розчин-розплавах в умовах їх кристалізації. З огляду на це, з метою з'ясування взаємовпливу природи лужного металу у розплавах досліджено системи, що містили пари катіонів лужних металів. При цьому розглядалися різні їх комбінації: Na-K, Na-Rb, K-Rb та Rb-Cs, що передбачало застосування лужних металів розміри йонів яких суттєво чи незначно відрізнялися.

Кристалізацію розчин-розплавів систем $(M^{\text{I}}_1)_2\text{O}-(M^{\text{I}}_2)_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, M^{III} – Fe та Al) досліджували в розрізі мольного співвідношення $M^{\text{I}}/\text{P} = 1,0$ та $M^{\text{I}}_1/M^{\text{I}}_2=1,0$. Одержані результати розглянуто нижче.

При кристалізації розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$ (M^{I} – K, Rb; M^{II} – Mg, Co, Ni M^{III} – Fe, Al) у досліджених розрізах співвідношень зафіксовано склування, що може бути зумовлено значною «конкуренцією» між катіонами лужних металів з «намаганням» сформувати характерний кожному з них тип каркасу. Відсутність переваги одного з них, очевидно, і спричинює склування у системі.

Враховуючи, що у випадку чистих калійфосфатних систем, що містили комбінації дво- та тривалентних металів формування потрібних фосфатів реалізувалося лише у випадку феруму, а для рубідійвмісних систем, навпаки,

саме для ферумвмісних систем формування складних фосфатів за участю обох різновалентних металів не є характерним, тому взаємовплив природи лужного металу у комбінованих калій-рубідійвмісних розчин-розплавах досліджували у системі $K_2O-Rb_2O-P_2O_5-Al_2O_3-M^{II}O$ (M^{II} – Mg, Co, Ni). За даними порошкової рентгенографії встановлено формування складних фосфатів що належать до цеолітового сімейства та є ізоструктурними до фосфатів $Rb_2M^{II}_2Al(PO_4)_3$ (рис. 3.12а). Результати елементного аналізу показали присутність обох лужних металів у складі синтезованих монокристалів, що відповідає загальній формулі $(Rb/K)_2M^{II}_2Al(PO_4)_3$. В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів присутні характеристичні коливальні моди в діапазоні $900-1200\text{cm}^{-1}$ (ν_s та ν_{as} – PO_4 -тетраедру), та смуга при 750cm^{-1} – коливання P-O-M зв'язку (рис. 3.12б).

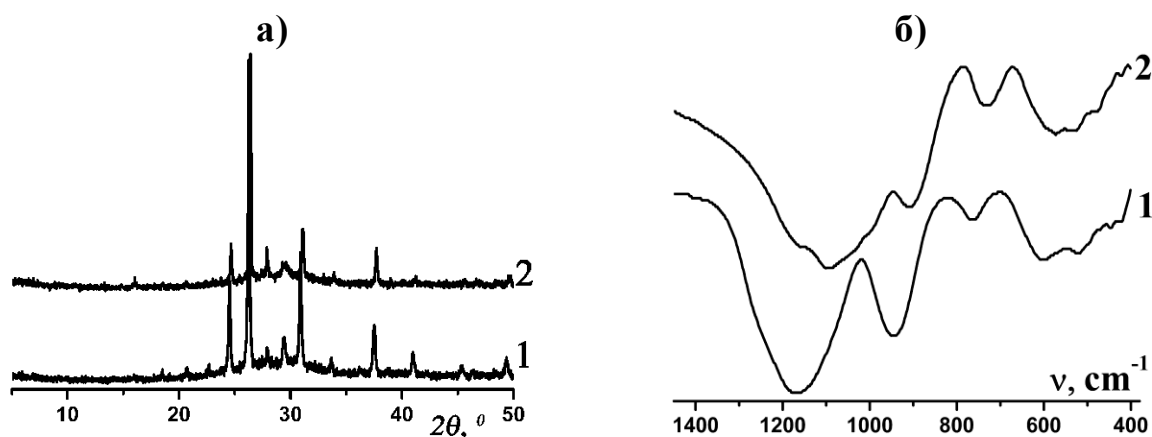


Рис. 3.12. Порошкові рентгенограми – (а) та ІЧ-спектри – (б) синтезованих фосфатів $(Rb/K)_2M^{II}_2Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2)).

Для цезійфосфатних розчин-розплавів формування фосфатів цеолітового типу $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ характерним є для феруму, алюмінію і галію та ряду M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn [74], в той час, як для рубідію не одержано такого складу фосфатів для тривалентного феруму та двовалентних металів. Для підтвердження припущення визначальної ролі природи катіону лужного металу у каркасоформуванні складних фосфатів за участю пари $M^{III} + M^{II}$ досліджено взаємодію сумішей $Fe_2O_3 + M^{II}O$ зі змішаними рубідій-цезійвмісними розплавами (системи $Rb_2O-Cs_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$, M^{II} – Mg,

Co, Ni, M^{III} – Fe, Al) за значень $(Rb+Cs)/P=1,0$ та $Rb/Cs = 1,0$. Встановлено формування цеолітових фаз складу $(Rb/Cs)_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$, на основі феруму чи алюмінію та двовалентних металів (рис. 3.13). Згідно результатів елементного аналізу синтезовані монокристали містять обидва катіони лужних металів приблизно в однакових кількостях. На основі зазначеного, можна зробити висновок, що для досліджених систем ключову роль у фазоформуванні відіграють катіони лужних металів значних розмірів та координаційної ємності, що сприяють зміні локального оточення полівалентних металів з формуванням оригінальних типів каркасів. Інший тип катіонів лужного металу добудовують кристалічну ґратку і в подальшому матимуть вплив на властивості фосфатів.

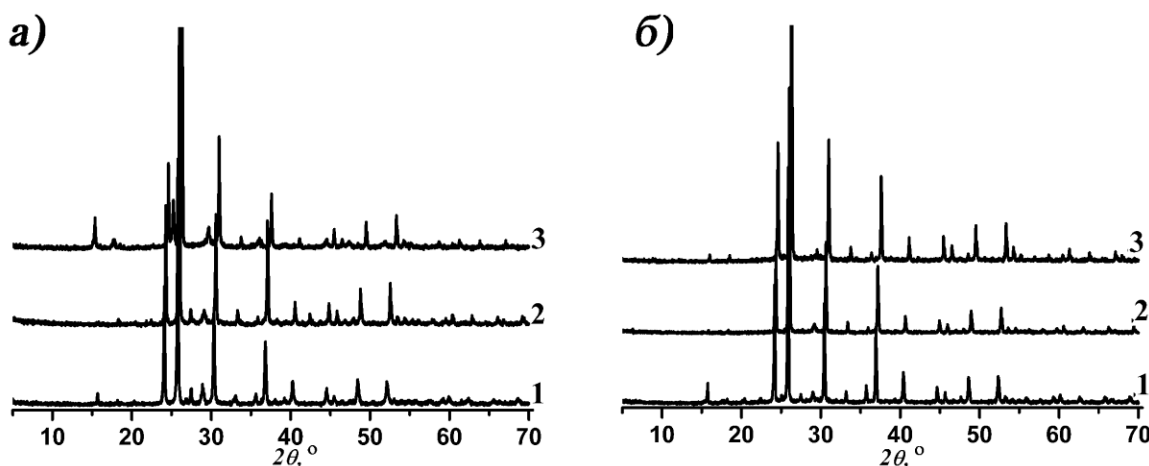
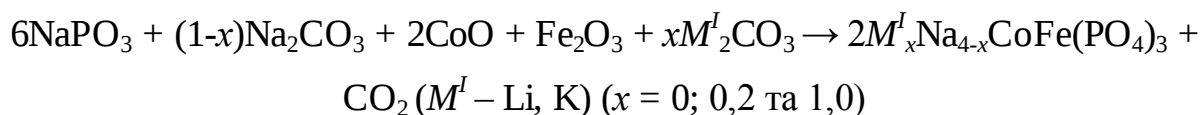


Рис. 3.13. Порошкові рентгенограми синтезованих фосфатів $(Rb/Cs)_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$, M^{III} – Fe – (a), Al – (б), M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3).

Таким чином, застосування змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів, що містять катіони рубідію чи цезію, дозволяє значно розширити можливості щодо одержання складних фосфатів цеолітового типу за участю пар катіонів лужних металів.

3.4.2 Синтез та провідні властивості фосфатів NASICON-ового типу $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ ($M^I - \text{Li, K, } x=0-1$).

Враховуючи результати, отримані при кристалізації змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів, що містили комбінації дво- та тривалентних металів, а саме неможливість формування NASICON-ових фаз за участю пар лужних металів нами застосовано розплавний метод для їх синтезу. Оскільки при дослідженні провідних властивостей синтезованих сполук $\text{Na}_4M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_3$ фосфат $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ продемонстрував найвищі характеристики питомої провідності, тому саме цю матрицю було обрано для досліджень. Вплив часткового заміщення катіонів натрію у вихідній матриці на властивості розглянуто для двох типів катіонів лужних металів суттєво відмінної природи – літію, як найбільш рухомого йону у фосфатних структурах та калію (суттєво більший за розмірами). Синтез зразків проведено у відповідності до схеми:



За даними порошкової рентгенографії для одержаних стекол встановлено їх аморфність, про що свідчить широке гало в діапазоні $2\theta=25-40^\circ$ на рентгенограмах. Для прикладу наведено рентгенограму для зразку $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 3.14, крива 1). При відпалі зразків при 650°C відбувається їх рекристалізація з утворенням монофазних фосфатів NASICON-ового структурного типу (рис. 3.14, крива 2). Рентгенограми індексовано у гексагональній сингонії (пр.гр. R-3c), а розраховані параметри наведено у таблиці 3.13. Аналіз зміни параметрів комірки для синтезованих фосфатів в залежності від природи заміщуючого катіону лужного металу та ступеня заміщення катіонів натрію показав: тенденцію до їх зменшення зі збільшенням кількості літію у їх складі. Для калійвмісних фосфатів, навпаки параметри комірки зростають зі збільшенням кількості калію.

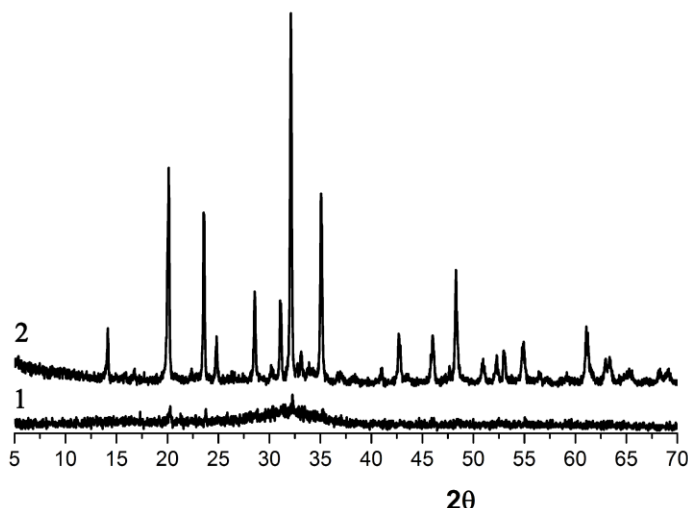


Рис. 3.14. Рентгенограми для скла (крива 1) та відпаленого при 650 °С зразку (крива 2) фосфату $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

Таблиця 3.13.

Параметри комірок для фосфатів $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M^I – Li, K)
(гексагональна сингонія, пр. гр. R-3c).

Фосфат	Параметри комірок, Å	
	<i>a, b</i>	<i>c</i>
$\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,849(1)	21,476(1)
$\text{Na}_{3,8}\text{Li}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,610(1)	21,460(2)
$\text{Na}_3\text{LiCoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,580(5)	21,439(6)
$\text{Na}_{3,8}\text{K}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,856(7)	23,263(1)
$\text{Na}_3\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_3$	8,861(7)	23,268(5)

Особливістю ІЧ-спектрів для кристалічних фосфатів є присутність більш вузьких смуг у порівнянні з відповідними для склоподібних зразків. ІЧ спектри, за положенням та відносною інтенсивністю спостережуваних смуг для усіх синтезованих фосфатів є подібними між собою та до відповідних для серії фосфатів $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ синтезованих розчин-розплавною кристалізацією чи твердофазним методом (підрозділ 3.1.) та свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону (додаток 3.5). Смуги в області $950\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ віднесені до симетричних та асиметричних коливань PO_4 -тетраедру (ν_{as} та ν_{s}), а в низькочастотній області $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$ відносяться до відповідних деформаційних коливань $\delta(\text{PO})$.

Одержані дані питомої провідності при 200°C для синтезованих фосфатів $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,5$ та $1,0$; M^I – Li, K) наведено у таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

Значення питомої провідності для одержаних $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ при 200°C

Фосфат	σ' , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	Фосфат	σ' , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
$\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	$1,8\cdot 10^{-3}$		
$\text{Na}_{3,8}\text{Li}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	$1,7\cdot 10^{-2}$	$\text{Na}_{3,8}\text{K}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	$1,75\cdot 10^{-3}$
$\text{Na}_3\text{LiCoFe}(\text{PO}_4)_3$	$7,7\cdot 10^{-2}$	$\text{Na}_3\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_3$	$1,4\cdot 10^{-3}$

Аналіз одержаних даних показав, що найвище значення σ є характерним для фосфату $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{3,8}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, що викликано незначним заміщенням катіонів натрію більш рухомими катіонами літію. При цьому заміщення натрію катіонами калію в матриці $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ не суттєво впливає на провідні властивості. Таким чином, питома провідність синтезованих фосфатів зумовлена рухом катіонів лужних металів і може бути підвищено на порядок при незначному заміщенні (5%) катіонів натрію меншим за розміром, а відповідно і більш рухливими катіонами літію. Результати цих досліджень нами опубліковані у збірнику матеріалів конференції [281].

3.5 Взаємодія у системах $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{III}_2\text{O}_3-M^{II}\text{O}$ (M^I – Na, K, Rb; M^{II} – Ca, Sr; M^{III} – Fe, Al, Y, Bi).

Оскільки характер взаємодії суміші оксидів тривалентних металів та кальцію суттєво відрізнявся від решти досліджених двовалентних металів, окремо розглянемо одержані результати кристалізації розчин-розплавів систем $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{III}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (M^I – Na, K, Rb, M^{III} – Al, Fe, Y, Bi).

Дослідження взаємодії суміші $M^{III}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ з фосфатними розплавами $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ проводили змінюючи мольне співвідношення $M^I/\text{P} = 0,7; 1,0$ та $1,3$, у розрізах $\text{Ca}/\text{P} = 0,25$ і $0,3$ та $\text{Ca}/M^{III} = 1,0$ в інтервалі температур 1000-650

°С. За даними порошкової рентгенографії для одержаних кристалічних фаз встановлено, що їх склад в більшій мірі залежить від природи тривалентного металу та лужності розплавів (табл. 3.15).

Для розчин-розплавів, що містили незначні кількості кальцію та феруму в кислій області ($\text{Na/P} = 0,7$) при охолодженні від 1000 °С до 750 °С характерним є склування без утворення кристалічних фаз, а збільшення вмісту полівалентних металів ($\text{Ca/P} = 0,3$) у тому ж розрізі сприяло формуванню нижче 890 °С NaFeP_2O_7 у вигляді кристалів світло-рожевого кольору (табл. 3.15). Для розплаву у метафосфатному розрізі ($\text{Na/P} = 1,0$) та значенні $\text{Ca/P} = 0,25$ встановлено, що швидкість розчинення суміші оксидів у фосфатному розплаві є більшою у порівнянні з відповідною для кислої області. Гомогенний розплав одержували при ізотермічному нагріванні шихти при 1000 °С протягом години. При охолодженні розплавів зі швидкістю 25 °С/год до 900 °С зафіксовано утворення пластинчатих кристалів брудно-рожевого кольору. Кристалізацію припиняли при температурі 790 °С.

Таблиця 3.15.

Продукти кристалізації у розчин-розплавах систем



M^I/P мольне	$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-$ CaO		$\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-$ CaO	$\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{III}}_2\text{O}_3-$ CaO
	Ca/P=0,25	Ca/P=0,30	Ca/P=0,25 та 0,3	Ca/P = 0,3
	Fe ₂ O ₃			
0,7	скло	NaFeP ₂ O ₇	KFeP ₂ O ₇	Rb ₂ CaP ₂ O ₇
1,0	Na _{2.5} CaFe _{1.5} (PO ₄) ₃		K ₂ CaP ₂ O ₇	
1,3				
	Al ₂ O ₃			
0,7-1,3	NaCaP ₂ O ₇		KCaP ₂ O ₇	Rb ₂ CaP ₂ O ₇
	Bi ₂ O ₃			
0,7	NaCaP ₂ O ₇		BiPO ₄	Rb ₂ CaP ₂ O ₇
1,0			KCaP ₂ O ₇	
1,3			BiPO ₄ + KCaP ₂ O ₇	
	Y ₂ O ₃			
0,7-1,3	YPO ₄			

За даними порошкової рентгенографії встановлено, що одержаний фосфат є монофазний, а набір рефлексів на його рентгенограмі вказує на приналежність до алуодитового структурного типу. Рентгенограму індексовано у моноклінній сингонії (пр. гр. $C2/c$), а розраховані параметри елементарної комірки є наступними: $a = 12,426(14)\text{\AA}$, $b = 12,756(9)\text{\AA}$, $c = 6,493(7)\text{\AA}$, $\beta = 114,81(1)^\circ$. Елементний склад синтезованого фосфату встановлено за даними атомно-емісійного аналізу, який показав присутність натрію, кальцію, феруму та фосфору у співвідношенні 2,5 : 1 : 1,5 : 3, що передбачає формулу $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

Цікавими виявилися результати одержані при кристалізації розчин-розплавів у лужній області ($\text{Na/P} > 1,0$) в обох досліджених розрізах Ca/P . Для всіх розплавів початок утворення кристалів зафіксовано близько 870°C , однак температури їх застигання понижуються синхронно зі збільшенням значення Na/P у вихідному розплаві, в той же час підвищуються зі збільшенням кількості кальцію та феруму. Згідно даних фазового аналізу у всіх випадках одержано фосфат $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, що свідчить про широку область його утворення. Однак, для цієї системи відмічено, що шляхом варіювання лужності розплаву можна понижувати температуру його застигання, що дозволяє вирощувати кристали вищої якості. Особливості будови синтезованого фосфату $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ встановлено рентгеноструктурним аналізом, результати якого буде розглянуто в розділі 4 та представлено у нашій роботі [282].

У системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ в межах досліджених співвідношень компонентів одержано лише два типи фаз: KFeP_2O_7 (при $\text{K/P} = 0,7$) та KCaP_2O_7 ($\text{K/P} = 1,0-1,3$). Параметри їх елементарних комірок розраховано за даними порошкової рентгенографії (табл. 3.16), а одержані результати добре корелюють з відповідними, що наведено у літературі.

Присутність алюмінію та зміна лужності розчин-розплавів систем $M_2^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ не впливають на закономірності формування кристалічних

фаз. У всіх випадках одержано подвійні дифосфати $M^I\text{CaP}_2\text{O}_7$ (M^I – Na, K, Rb) (табл. 3.15).

Таблиця 3.16.

Результати індексування рентгенограм для синтезованих подвійних дифосфатів та їх порівняння з даними, що наведено у літературі

Фосфат	Сингонія (пр. гр.)	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	За даними
KFeP_2O_7	моноклинна ($P2_1/c$)	7,352(1) 7,389	9,988(1) 9,978	8,187(2) 8,189	106,5(1) 106,48	[277]
$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	моноклинна ($P2_1/n$)	9,751(2) 9,742	5,683(2) 5,653	12,976(3) 12,955	104,4(1) 104,35	[283]

При цьому відсутність впливу алюмінію на схему взаємодії у досліджених багатокомпонентних розчинах-розплавах, ймовірно, пов'язана, як з відносно невеликим його розміром, що не сприяє його конкуруванню при структуроформуванні складних фосфатів, так і схильністю до утворення стійких фосфатвмісних стекол. Аналіз літературних даних показав, що у випадку ж розплавів $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, хоча алюміній і не входить до складу кристалічної фази, однак сприяє формуванню $\text{CsCa}_{10}(\text{PO}_4)_7$, який не утворюється у його відсутності [74].

Для з'ясування можливості впливу тривалентного металу на взаємодію у багатокомпонентних лужнофосфатних розчинах-розплавах, досліджено кристалізацію у системах $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CaO}$. Встановлено, що у присутності незначного за розмірами натрію у розплаві у всьому дослідженому діапазоні мольних співвідношень компонентів утворюються подвійні дифосфати натрію-кальцію (табл. 3.15). Однак, зростання йонного радіусу лужного металу дозволяє внести певні корективи в характер взаємодії з підсиленням позиції тривалентного металу та формуванням BiPO_4 (при $\text{K/P}=0,7$). При підвищенні вмісту калію в розплаві ($\text{K/P} = 1,0$) формується $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, а при $\text{K/P} = 1,3$ відбувається співкристалізація $\text{K}_2\text{M}^{II}\text{P}_2\text{O}_7$ та BiPO_4 .

У випадку цезійфосфатних розплавів, що містили бісмут та лужноземельні метали, раніше були синтезовані складні дифосфати $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (M^{II} – Ca, Sr) [74]. Враховуючи зазначене та отримані результати, можна зробити висновок, що формування різнометалічних фаз на основі кальцію та тривалентних металів є можливим лише у присутності цезію та бісмуту.

Для розчин-розплавів системи $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{YF}_3$ зафіксовано, що вже при температурі 950 °С в момент внесення фториду відбувалося його розчинення та утворення дрібних безбарвних кристалів у формі витягнутих ромбів. Охолодження розплавів проводили до температури їх застигання – 880 °С. Встановлено, що склад продукту кристалізації не залежить від типу лужного металу та співвідношення компонентів у вихідному розплаві. У всіх випадках одержано монофазний YPO_4 (тетрагональна сингонія: $a = 6,88(5)$, $c = 5,98(2)$ Å).

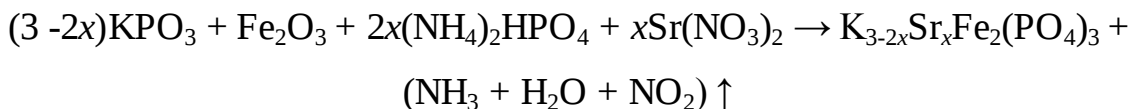
Про присутність ортофосфатного типу аніону у складі синтезованих $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та YPO_4 свідчать набір коливальних мод у їх ІЧ-спектрах: смуги в області 1190-900 cm^{-1} , відповідають ν_s та ν_{as} коливанням тетраеду PO_4 , а в діапазоні 650-520 cm^{-1} належать деформаційним коливанням зв'язку Р-О (додаток 3.6).

В ІЧ-спектрах синтезованих дифосфатів NaFeP_2O_7 , KFeP_2O_7 та $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ присутній набір коливальних мод, що свідчить про наявність конденсованих типів фосфатних аніонів: смуги в частотних областях 800-700 cm^{-1} та 1020-850 cm^{-1} – віднесені до коливань зв'язку Р-О-Р (ν_s та ν_{as}), а в діапазоні 1250-1050 cm^{-1} належать симетричним та асиметричним коливанням (ν_s та ν_{as}) групи PO_3 (додаток 3.6).

Таким чином, дослідження кристалізації розчин-розплавів систем $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (M^{I} – Na, K, Rb, M^{III} – Al, Fe, Y, Bi) хоча й не дало можливості синтезувати різнометалічні фосфати на основі кальцію та тривалентних металів (окрім фосфату з натрієм і ферумом), однак поглибило

розуміння впливу природи катіону лужного металу на закономірності фазоформування у багатокомпонентних розплавах.

З метою пошуку стійких матриць для захоронення радіоактивних ізотопів у тому числі і стронцію проведено синтез твердих розчинів складу $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ твердофазним методом за схемою:



За даними порошкової рентгенографії для шихти складу $KSrFe_2(PO_4)_3$ витриманої при 750 °C протягом 8 годин характерним є формування двокомпонентної суміші: $KFeP_2O_7$ та $K_2SrP_2O_7$. Однак, подальше підвищення температури до 850 °C призводило до її плавлення, ймовірно, подвійного дифосфату калію-феруму температура плавлення якого є нижчою. Після відпалу одержаного скла при 600 °C одержано монофазний фосфат, що належить до лангбейнітового сімейства сполук. Базуючись на цьому було проведено синтез твердих розчинів складу $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ ($x = 0.75$ та 1.25), для яких плавлення спостерігалось при 950 °C і 1000 °C, відповідно. Однак, подальший відпал плавів при 600 °C сприяв формуванню монофазних фосфатів, що встановлено за даними порошкової рентгенографії (рис. 3.15). Рентгенограми індексовано в кубічній сингонії, просторової групи $P2_13$, що вказує на приналежність синтезованих фосфатів до лангбейнітового сімейства сполук. Аналіз зміни величин розрахованих параметрів комірок, а саме їх зменшення по мірі збільшення вмісту стронцію у їх складі вказують на входження стронцію в структуру (табл. 3.17). Це корелює з заміщенням катіонів калію (к.ч. 8 – 1,51 Å) меншими за розмірами катіонами стронцію (к.ч. 8 – 1,26 Å) [73].

При спробі синтезувати крайні члени даного ряду твердих розчинів, а саме фосфатів складу: $K_3Fe_2(PO_4)_3$ та $Sr_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$ виявлено, що фосфат $K_3Fe_2(PO_4)_3$ належить до моноклінної сингонії (пр. гр. $C2/c$), а розраховані параметри комірки є близькими до відповідних з літератури ($a = 16,301(2)$, $b = 9,463(5)$, $c = 16,692(3)$ Å, $\beta = 118,39^\circ$) (рис. 3.15б). В той час, як у випадку

стронцій-ферум фосфату формується трикомпонентна суміш подвійних орто- та дифосфатів стронцію чи феруму. Монофазний зразок навіть при більше ніж 30 годинному нагріванні при 1000 °С не утворюється. Ці результати вказують, що незначне заміщення калію йонами стронцію дозволяє стабілізувати лангбейнітовий тип каркасу на основі феруму, а присутність калію є необхідною умовою його формування.

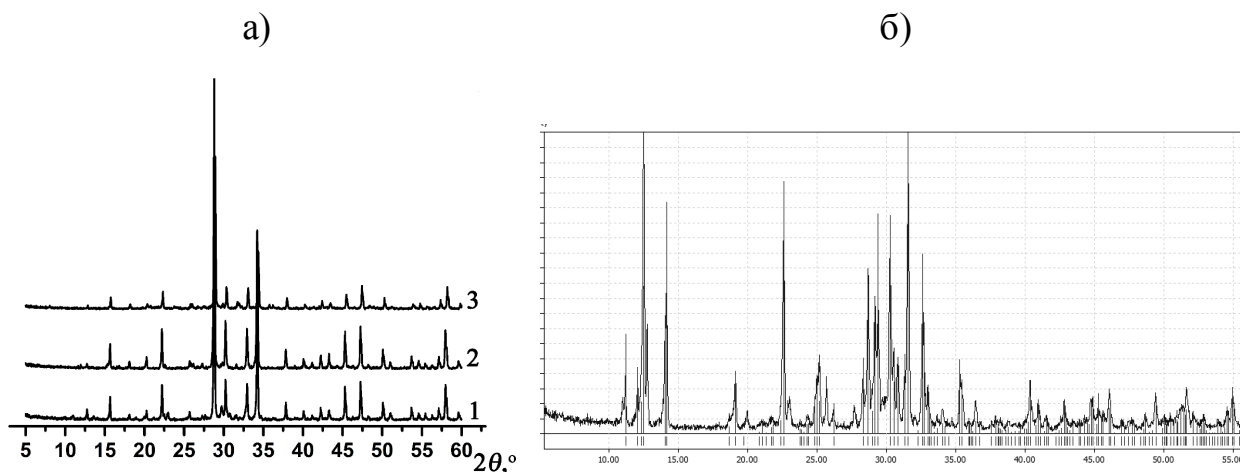


Рис. 3.15. Порошкові рентгенограми синтезованих фосфатів: (а) – $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ ($x = 0.75$ (крива 1), 1.0 (крива 2), 1.25 (крива 3)) та (б) – $K_3Fe_2(PO_4)_3$ (ICDD, #00-076-1628).

Таблиця 3.17.

Параметри комірок для синтезованих фосфатів загального складу

$K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$).

Фосфат	a , Å
$K_{1.5}Sr_{0.75}Fe_2(PO_4)_3$	9.798(8)
$KSrFe_2(PO_4)_3$	9.784(5)
$K_{0.5}Sr_{1.25}Fe_2(PO_4)_3$	9.769(9)

Термічний аналіз для синтезованих фосфатів $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ ($x = 0.75$; 1.0; 1.25) та фосфату $K_3Fe_2(PO_4)_3$ показав, що температури плавлення залежать від їх складу (рис. 3.16, табл. 3.18.). Найбільш стабільним виявився $KSrFe_2(PO_4)_3$ температура плавлення якого є вище 1100°C, в той час, як для $K_3Fe_2(PO_4)_3$ – 800 °С (табл. 3.18.). Слід відмітити, що при їх нагріванні до

температури 1100 °С фазових переходів не зафіксовано. Таким чином, відмічено, що температура плавлення кінцевого фосфату підвищується по мірі збільшення кількості стронцію у його складі. Так, фосфати складів $K_{1,5}Sr_{0,75}Fe_2(PO_4)_3$, $KSrFe_2(PO_4)_3$ та $K_{0,5}Sr_{1,25}Fe_2(PO_4)_3$ плавляться, відповідно, при 850 °С, 950 °С і 1000 °С.

Одержані результати детальніше розглянуто в нашій роботі [284].

Таблиця 3.18.

Температури плавлення ($T_{пл.}$) та кристалізації ($T_{крис.}$) для синтезованих фосфатів лангбейнітового типу $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$.

Фосфат	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{крис.}, ^\circ C$
$K_{1,5}Sr_{0,75}Fe_2(PO_4)_3$	1061	1032
$KSrFe_2(PO_4)_3$	>1100	-
$K_{0,5}Sr_{1,25}Fe_2(PO_4)_3$	1084	1072

Коливальні моди в ІЧ-спектрах підтверджують присутність у їх складі ізольованих PO_4 -тетраедрів, смуги в діапазоні 980-1100 cm^{-1} відносяться до валентних симетричних і асиметричних коливань ν_{s+as} PO_4 -тетраедру та відповідні деформаційні коливання $\delta(POP)$ знаходяться в частотному діапазоні 500-630 cm^{-1} (рис. 3.17).

Таким чином, знайдені умови формування ферумвмісних фосфатів лангбейнітового типу можуть бути покладені в основу розробки технологій по захороненню радіоактивного стронцію. Розроблені склади фосфатів містять від 12 до 20%мас. стронцію та є термічностійкими при нагріванні до 1000°С. Перевагою застосування ферумвмісних матриць є пониження температури їх одержання до 800 °С протягом 6 годин. Слід відмітити, що одними з найперспективнішими матрицями для цієї мети вважалися фази NZP типу за участю цирконію синтез яких відбувається при 1250 °С протягом 72 годин [285].

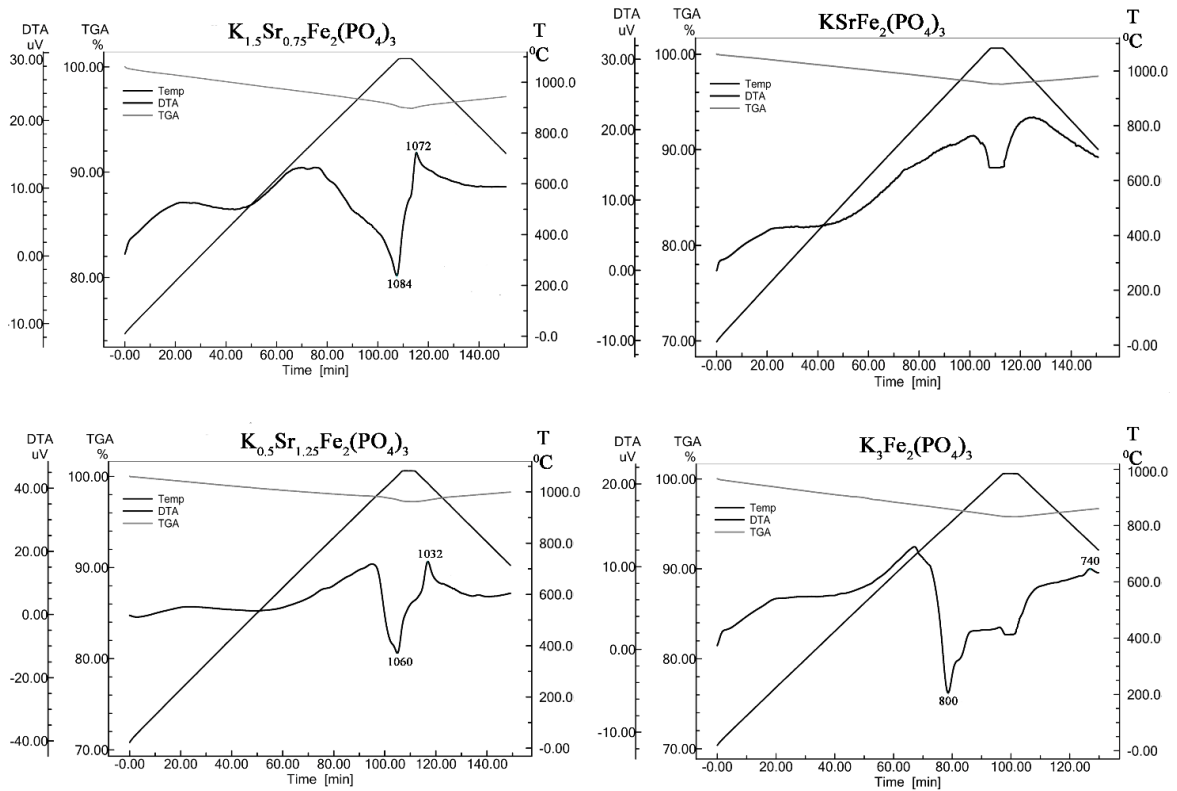


Рис. 3.16. ТГ та ДТА для фосфатів $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ ($x = 0.75; 1.0$ і 1.25) та $K_3Fe_2(PO_4)_3$.

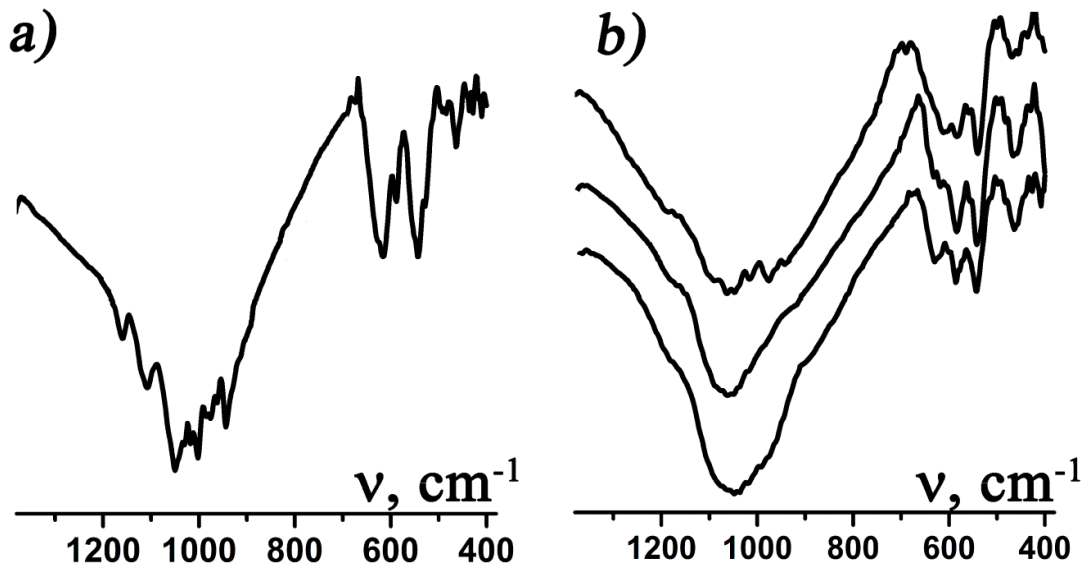


Рис. 3.17. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: (a) – $K_3Fe_2(PO_4)_3$ та (b) – $K_{3-2x}Sr_xFe_2(PO_4)_3$ ($x = 0.75$ (крива 1), 1.0 (крива 2), 1.25 (крива 3)).

3.6 Короткі висновки.

- Аналіз результатів дослідження закономірностей формування складних фосфатів у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^I – Na, K, Rb, M^{II} – Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Al, Ga, Fe, Y, Bi) (за значень мольних співвідношень $Na/P = 0,6-1,4$, $M^{III}/P = 0,15-0,3$ та $M^{III}/M^{II} = 1,0$) розкриває вплив природи лужного та тривалентного металів на склад синтезованих фаз:
 - для натрію одержано фосфати NASICON-ового типу $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, M^{III} – Al, Fe, Y) чи $Na_{3,35}Ni_{2,35}M^{III}_{0,65}(P_2O_7)(PO_4)_2$ (M^{III} – Al, Ga); для калію – $KM^{II}_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}(PO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Cu) та $K_4M^{II}Fe_3(PO_4)_5$ (M^{II} – Mg, Ni); для рубідію – фосфати цеолітового типу $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn, M^{III} – Al, Ga);
 - вплив природи тривалентного металу в більшій мірі проявляється у випадку бісмуту та ітрію з формуванням стабільних та нерозчинних в даних умовах ортофосфатів $M^{III}PO_4$, утворення яких спричиняє зміну співвідношення компонентів у розплаві та нівелює присутність M^{II} ;
 - загальною закономірністю для кальційвмісних систем незалежно від природи лужного та тривалентного металу є формування $M^I_2CaP_2O_7$, що вказує на його схильність до стабілізації конденсованих типів фосфатних аніонів, що ще більш підсилюється у випадку калію чи рубідію. Виключенням виявилась натрійвмісна система, в якій синтезовано новий фосфат алюодитового типу $Na_{2,5}CaFe_{1,5}(PO_4)_3$.
- Застосування розплавного та твердофазного методів дозволило розширити можливості щодо синтезу фосфатів $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ (M^{III} – Al, Fe, Y, Bi; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) у тому числі на основі пар Al+Mg та Y+ M^{II} . Показано, що формування каркасів типу $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$ є обмеженим, а граничним у випадку пари M^{II} - M^{III} слід вважати йонні радіуси тривалентних металів, які знаходяться між ітрієм та бісмутом.

3. Дослідження електропровідних властивостей нових ортофосфатів $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Fe, Al; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) показало їх приналежність до суперіонних провідників, характеристики яких залежать від природи каркасоформуючих металів та форми:
 - найвище значення провідності є характерними для склоподібного стану $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, яке за тих же температурних умов є на декілька порядків вище, ніж відповідне для відомого аналогу $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$;
 - для фосфату $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ показано, що його провідні властивості можуть бути покращені шляхом часткового заміщення катіонів натрію меншими за розмірами катіонами літію;
 - енергія активації провідності для сполук ряду $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni) зменшується по мірі збільшенням об'єму елементарної ґратки, що відкриває додаткові можливості ціленаправленого впливу на провідні характеристики керамік цього сімейства сполук шляхом варіювання природи пари M^{II} - M^{III} .
4. Встановлено, що гетеровалентне заміщення катіонів калію йонами стронцію в матриці $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ призводить до підвищення симетрії зі стабілізацією лангбейнітового типу каркасу та утворення твердих розчинів $\text{K}_{3-2x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.75, 1.0, 1.25$), а оптимізовані умови їх формування можуть бути використані для розробки методики по захороненню стронцію в складі стійких кристалічних матриць.

РОЗДІЛ 4.

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ M^I - M^{II} - M^{III}

Як було показано у попередньому розділі склад кристалічних складнооксидних сполук синтезованих у багатокомпонентних лужнофосфатних розчинах-розплавах, що містили пари дво- та тривалентних металів суттєво залежить від природи лужного металу, а також каркасоформуючих металів. З метою встановлення ключових факторів, що визначають особливості структуроутворення фосфатів та з'ясування взаємозв'язків між їх складом та будовою проведено дослідження будови ряду натрій- чи калійвмісних складних фосфатів на основі пар різновалентних металів, результати яких розглянуто в даному розділі.

4.1 Особливості формування фосфатів NASICON-ового структурного типу.

В результаті дослідження закономірностей формування складних фосфатів на основі пар металів $M^{II} + M^{III}$ у натрійфосфатних розчин-розплавах синтезовано складні фосфати, що належать до NASICON-ового сімейства сполук, переважна більшість з яких належить до пр. гр. $R\bar{3}c$. Однак, фосфати $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Mn$) кристалізуються у пр. гр. $R3_2$. Для з'ясування особливостей впливу природи $M^{II} + M^{III}$ на принцип каркасоформування проведено дослідження їх будови, результати розглянуті нижче.

4.1.1 Будова фосфатів $Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO_4)_3$ та $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Mn$).

Результати РСА кристалів складних фосфатів $Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO_4)_3$ і $Na_4MnAl(PO_4)_3$ і уточнення структури методом Рітвельда для $Na_4MgAl(PO_4)_3$

та координати атомів наведено у додатку 4.1, а також розглянуто у наших роботах [286] та [287]. Для фосфату $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ більш детальні результати також можуть бути одержані з архіву Міжнародного Товариства Кристалографії (електронна адреса <http://journals.iucr.org/>) за архівним кодом WM2642.

За даними РСА встановлено, що $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, як і отриманий $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$, належить до NASICON-ового структурного типу: гексагональна сингонія, пр. гр. $R\bar{3}c$. В той час як при вирішенні структури $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ в цій просторовій групі отримані високі значення факторів збіжності R (близько 0,2), wR_2 (близько 0,5) та залишкової густини (+4 - -5 $e/\text{\AA}^3$). Подібна ситуація спостерігалася і у випадку вибору просторових груп $R3m$ та $R3$. Лише для моделі у пр. гр. $R3_2$ були отримані прийнятні фактори збіжності, що свідчать про правильність обраної моделі (додаток 4.1). Кристалічна структура для фосфату $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ була уточнена методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf 2011 [236]. Порошкову рентгенограму, розрахований профіль та різничну криву наведено на рисунку 4.1. Отримані координати атомів для досліджених фосфатів $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) наведено у додатку 4.1.

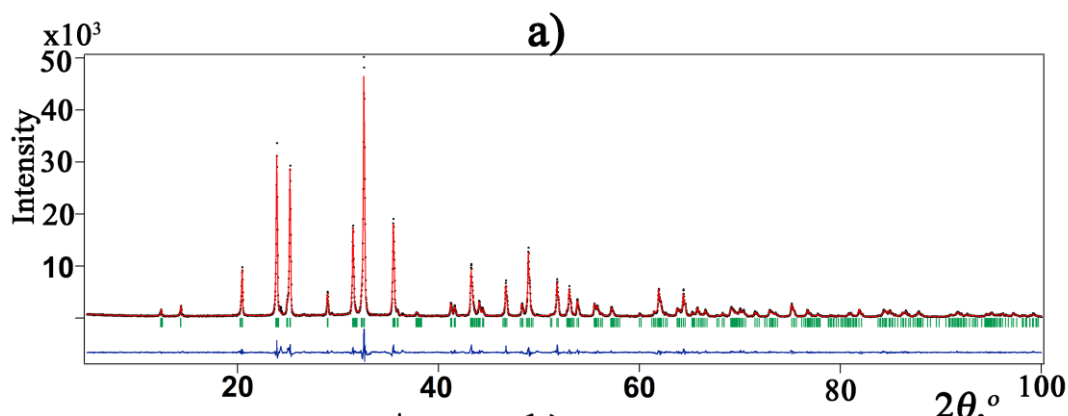


Рис. 4.1. Експериментальний, розрахований профіль та різнична крива для $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$.

Загальні принципи побудови кристалічних каркасів для досліджених фосфатів $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) є подібними.

В обох випадках формуються будівельні блоки $[M_2(PO_4)_3]$ (так звані “ліхтарики”), що складаються з двох поліедрів MO_6 , які поєднані між собою трьома тетраедрами PO_4 . У випадку $Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO_4)_3$ такий блок має формулу $[(Mn/Fe)_2(PO_4)_3]$ та є утворений зі змішаних поліедрів $(Mn/Fe)O_6$ (рис. 4.2). Фрагменти $[(Mn/Fe)_2(PO_4)_3]$ чергуючись з $NaIO_6$ -поліедрами вздовж осі c , формують ряди, що додатково об’єднано у тривимірний каркас (рис. 4.2а).

У структурах $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) тривимірний каркас побудований з двох типів будівельних блоків складів $[Al_2(PO_4)_3]$ та $[M^{II}_2(PO_4)_3]$, які поєднані характерним для NASICON-ових типів структур способом (рис. 4.2б).

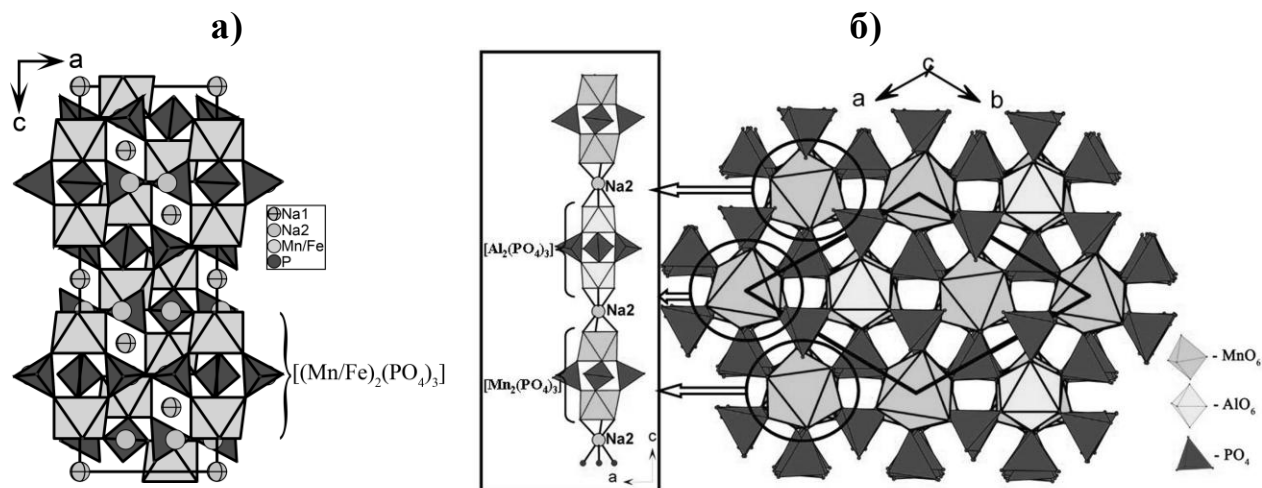


Рис. 4.2. Принципи формування аніонних підґраток для складних фосфатів: $Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) – (а) та $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) (пр. гр. $R3_2$) – (б).

В структурі $Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO_4)_3$ атоми Mn та Fe займають одну кристалографічну позицію 12c у співвідношенні 1:4 (додаток 4.1). Значення довжин зв’язків (Mn/Fe)-O у змішаному $(Mn/Fe)O_6$ -поліедрі знаходяться в межах значень 1,99–2,11 Å (табл. 4.1), що є досить характерним для ізоструктурних сполук (1,95–2,05 Å для γ - $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ [288]; 2,01–2,13 Å для $Na_4Fe_2(PO_4)_3$ [289]; 1,95–2,05 Å для $Na_4NiFe(PO_4)_3$ [290].

Таблиця 4.1

Довжини зв'язків (Å) у оксигенових поліедрах
у структурах $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$
NASICON-ового типів

$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$		$\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$		$\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	
$M^x\text{O}_6$-поліедри					
Mn(1)-O(1)	2.1327(16)×3	Mg(1)-O(1)	2.024(16)×3	(Mn/Fe)1-O1	1,9962(16) ×3
Mn(1)-O(4)	2.2596(16)×3	Mg(1)-O(4)	2.122(12)×3	(Mn/Fe)1-O2 ^{II}	2,1053(15) ×3
Al(1)-O(3)	1.8556(17)×3	Al(1)-O(3)	1.889(10)×3		
Al(1)-O(2)	1.9483(17)×3	Al(1)-O(2)	1.933(12)×3		
PO_4-тетраедри					
P(1)-O(1)	1.5274(16)×2	P(1)-O(1)	1.521(10)×2	P1-O1	1,5244(16) ×2
P(1)-O(2)	1.5430(15)×2	P(1)-O(2)	1.534(12)×2	P1-O2 ^{VI}	1,5346(15) 2
P(2)-O(3)	1.5296(17)×2	P(2)-O(3)	1.509(8)×2		
P(2)-O(4)	1.5334(15)×2	P(2)-O(4)	1.571(12) ×2		
NaO_x-поліедри					
Na(1)-O(2)	2.461(2) ×2	Na(1)-O(2)	2.444(18)×2	Na1—O2 ^I	2,4546(15) ×6
Na(1)-O(2) ^I	2.5887(16) ×2	Na(1)-O(2) ^{VI}	2.486(3)×2	Na2—O2 ^{III}	2,4505(16) ×2
Na(1)-O(3) ^{II}	2.6405(18) ×2	Na(1)-O(3) ^{VI}	2.549(6)×2	Na2—O2 ^V	2,472(2) ×2
Na(1)-O(1) ^{II}	2.6829(18) ×2	Na(1)-O(1) ^{IX}	2.687(11)×2	Na2—O1 ^{IV}	2,587(2) ×2
Na(2)-O(4) ^V	2.381(2) ×3	Na(2)-O(4)	2.299(12)×3	Na2—O1 ^{VII}	2,921(2) ×2
Na(2)-O(2) ^V	2.445(2) ×3	Na(2)-O(2) ^X	2.507(14) ×3		
Na(3)-O(4)	2.3724(15) ×2	Na(3)-O(4) ^{XI}	2.315(19) ×2		
Na(3)-O(4) ^{VI}	2.4722(19) ×2	Na(3)-O(4) ^{XI}	2.496(9) ×2		
Na(3)-O(1)	2.4740(17) ×2	Na(3)-O(1)	2.539(10) ×2		
Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів:					
(i) x-y, 1-y, -z; (ii) -x+y, 1-x, z; (iii) y, 1+x, -z; (iv) 2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z; (v) -x+y, -x, z; (vi) -y, x-y, z; (vii) -x+y, 1-x, z; (viii) -x+y, 1-x, z; (ix) y, 1+x, -z; (x) -1/3-x+y, 1/3-x, 1/3+z; (xi) -1/3+y, 1/3+x, 1/3-z; (xii) -y, x-y, z.				(i) -x, -y, -z; (ii) -x+y, -x, z; (iii) 2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z; (iv) 1/3+x, -1/3+x-y, 2/3+z; (v) 1/3-x+y, -1/3+y, 2/3+z; (vi) 2/3-x, 1/3-y, 1/3-z; (vii) 1+y, x, 1/2-z.	

У випадку структур $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) йони алюмінію та двовалентних металів займають дві різні кристалографічні позиції (додаток 4.1). Відповідні довжини зв'язків М-О в $M^{\text{II}}\text{O}_6$ і AlO_6 -октаедрах є двох типів: три коротших та три довших (табл. 4.1). На меншій відстані знаходяться атоми оксигену, що також належать містковим PO_4 -тетраедрам в межах одного блоку $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$. Аналізуючи значення середньої довжини зв'язків Al-O та M^{II} -O слід відмітити їх відмінність майже на 14 % (табл. 4.1). Це, очевидно і визначає заселення різновалентними металами різних позицій.

У структурі $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ атоми фосфору знаходяться в одній кристалографічній позиції та мають майже правильне тетраедричне оксигенове оточення: відстані P-O знаходяться в межах значень 1,52–1,53 Å

(табл. 4.1). У структурах $\text{Na}_4M^{II}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) атоми фосфору перебувають в двох типах кристалографічних позицій геометрія оксигенового оточення для яких суттєво відрізняється (табл. 4.1). Для фосфату $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ кристали якого синтезовано в умовах розчин-розплавної кристалізації: відстані P-O у P1O_4 тетраедрі, що є містковим у фрагменті $[\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3]$, знаходяться в межах значень 1,52–1,54 Å, а у P2O_4 (містки у блоці $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$) відповідні довжини зв'язків є майже рівними ($d(\text{P-O}) = 1,5296(17)–1,5334(15)$ Å) (табл. 4.1). Деяка відмінність спостерігається для фосфату $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ синтезованого в умовах розплавного синтезу: P-O контакти у P1O_4 тетраедрі (містковий у $[\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3]$ фрагменті) знаходяться в межах значень 1,52–1,53 Å, а от для P2O_4 (містки у $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$) різниця у довжинах зв'язків є більш суттєвою $d(\text{P-O}) = 1,50–1,57$ Å. Очевидно, такий суттєвий вплив природи каркасоформуючих металів на геометрію PO_4 -тетраедрів у випадку формування фосфату на основі магнію та алюмінію не дозволяє його отримати в умовах розчин-розплавної кристалізації, а лише при створенні більш жорстких умов – високого вмісту полівалентних металів у розплаві при застосуванні розплавного методу синтезу.

У структурі $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ катіони Na частково заселяють два типи позиції (рис. 4.3). Позиція Na1 (ступінь заселення атомами 0,848) знаходиться між двома блоками $[(\text{Mn/Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ вздовж осі с. Найближче координаційне оточення для атомів натрію в позиції Na1 формують шість атомів O2 ($d(\text{Na1-O2}) = 2,4546(15)$ Å) (табл. 4.1). Заселення позиції Na2 становить 0,853, а найближче координаційне оточення формують вісім атомів оксигену (від 4 $(\text{Mn/Fe})\text{O}_6$ –октаедрів). Утворюються чотири пари рівних зв'язків Na2-O ($d(\text{Na2-O}) = 2,45–2,93$ Å) (табл. 4.1) в межах відстаней до 3,1 Å).

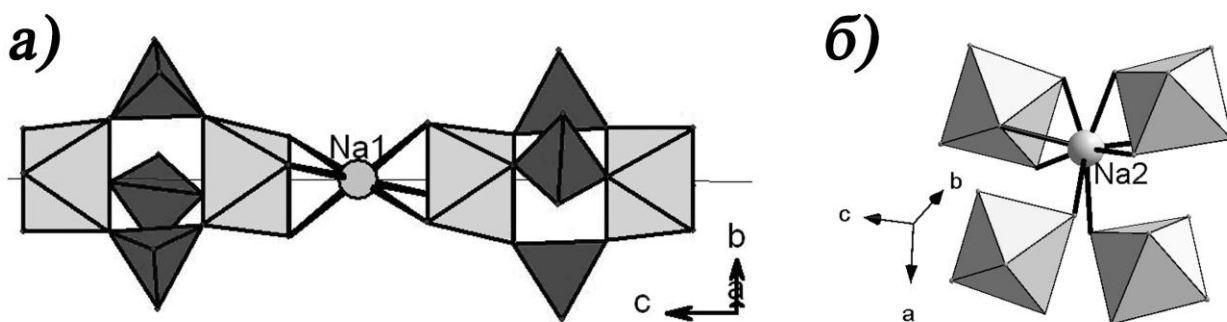


Рис. 4.3. Розміщення катіонів Na1 та Na2 у структурі $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$.

Симетрія каркасів фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) передбачає формування трьох різних позицій катіонів натрію. Катіони Na2 заселяють позицію 6с, що розміщена між двома блоками $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3]$ і їх координаційне оксигенове оточення формують дві грані AlO_6 і $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ октаєдрів (рис. 4.2) з двома типами відстаней Na-O (2,381 і 2,445 Å для $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ та 2,299 і 2,507 Å для $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$) (табл. 4.1). Такий тип координаційного оточення катіонів натрію є типовим для сполук з NASICON-овим типом каркасу за участю чотиривалентних металів, наприклад, для фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – лужний метал, M^{IV} – Ti, Zr, Hf, Ge, Sn) [8-9].

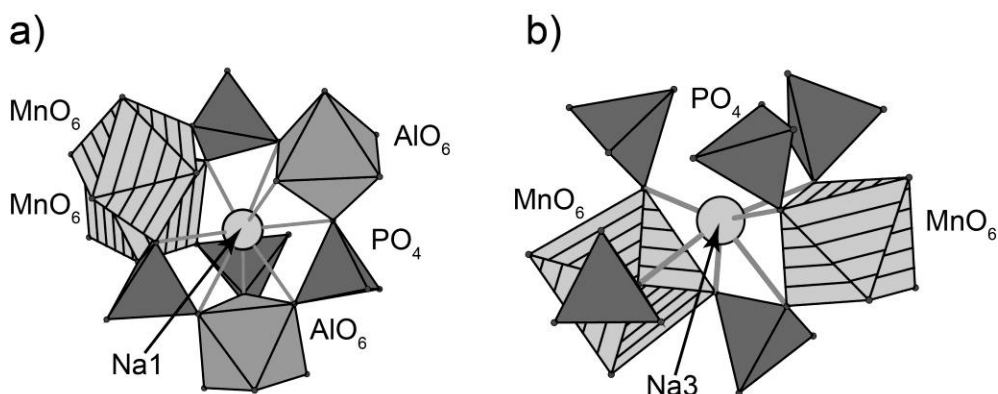


Рис. 4.4. Принцип формування координаційного оточення катіонів натрію в позиціях Na1 (a) та Na3 (b) в структурах $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn).

Координаційне число катіонів натрію у позиції Na1 рівне восьми, при цьому оксигенове оточення утворюють два поліедри $M^{II}O_6$ одного з блоків $[M^{II}_2(PO_4)_3]$ та два AlO_6 -поліедри, які належать різним блокам $[Al_2(PO_4)_3]$ (рис. 4.4a). Відстані Na-O в структурі $Na_4MnAl(PO_4)_3$ (2,46-2,69 Å) є близькими до відповідних для $Na_4MgAl(PO_4)_3$ (2,44-2,69 Å) (табл. 4.1).

Катіони натрію у позиції Na3 (9e) також оточують шість атомів оксигену, які є спільними з двома різними $M^{II}O_6$ октаедрами (рис. 4.4б). При цьому поліедр Na_3O_6 у випадку фосфату $Na_4MgAl(PO_4)_3$ є більш деформованим (відстані Na-O знаходяться в межах значень 2,31-2,54 Å), ніж відповідний у структурі $Na_4MnAl(PO_4)_3$ (відстані Na-O знаходяться в межах 2,37-2,475 Å) (табл. 4.1).

Слід відмітити, що тривимірна аніонна підгратка фосфатів $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) формується у результаті зв'язування блоків $[M_2(PO_4)_3]$ PO_4 -тетраедрами з дванадцятьма сусідніми блоками. При цьому кожний блок $[Al_2(PO_4)_3]$ або $[M^{II}_2(PO_4)_3]$ оточує по 6 блоків $[Al_2(PO_4)_3]$ і $[M^{II}_2(PO_4)_3]$. Як результат, спостерігається чергування фрагментів $[Al_2(PO_4)_3]$ і $[Mn_2(PO_4)_3]$ вздовж осі *c* та паралельних колонок з цих блоків вздовж двох інших напрямків (рис. 4.5).

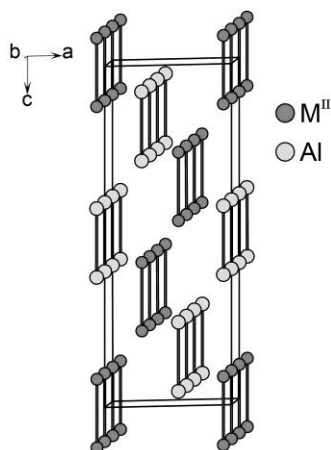


Рис. 4.5. Чергування блоків $[Al_2(PO_4)_3]$ (Al-Al) і $[M^{II}_2(PO_4)_3]$ (M^{II} - M^{II}) в структурах $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn).

Отже, для синтезованих фосфатів загального складу $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Cu, Ni, Mn, M^{III} – Fe, Y) та твердих розчинів на їх основі, які

належать до пр. гр. $R\bar{3}c$, спостерігається формування змішаних $(M^{II}/M^{III})O_6$ -поліедрів, які є основою для утворення структурних блоків $[(M^{II}/M^{III})_2(PO_4)_3]$ аніонної підґратки NASICON-ового типу.

Аналіз особливостей каркасоформування складних фосфатів $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) та їх порівняння з відомими аналогами NASICON-ового структурного типу, що кристалізуються в просторовій групі $R\bar{3}c$ (відомі лише незначна кількість прикладів) показав, що для таких сполук прослідковується суттєва різниця в довжинах зв'язків M-O в MO_6 -октаедрах для M^{II} та Al, які є основою будівельних блоків $[M_2(PO_4)_3]$.

Наприклад, для $Na_5Ti(PO_4)_3$ та $Na_5Zr(PO_4)_3$ зв'язки M^{IV} -O в TiO_6 ($1,8819(22) \times 3$ і $1,9599(21) \times 3$ Å) чи ZrO_6 ($2,0152(48) \times 3$ і $2,0753(28) \times 3$ Å) є значно коротші, ніж відповідні для Na-O в NaO_6 поліедрах. Для блоку $[Na_2(PO_4)_3]$ відстані Na-O $2,3662(21) \times 3$ і $2,5374(25) \times 3$ Å в Ti-вмісному фосфаті чи $2,4126(51) \times 3$ і $2,5454(30) \times 3$ Å в Zr-вмісному фосфаті [8-9]. Така різниця у довжинах зв'язків обмежує можливості статистичного заселення однієї позиції атомами Na і M^{IV} та сприяє формуванню різних блоків $[M^{IV}_2(PO_4)_3]$ і $[Na_2(PO_4)_3]$. Це призводить до пониження симетрії аніонної підґратки. Подібні особливості спостерігається і у випадку вперше синтезованих фосфатів $Na_4M^{II}Al(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) для яких також відмічено суттєву різницю в довжинах зв'язків Al-O і M^{II} -O в MO_6 -поліедрах (табл. 4.1).

Аналіз встановлених особливостей будови синтезованих фосфатів та відомих аналогів, що належать до пр. гр. $R\bar{3}c$ також показав, що геометричні параметри блоку $[Al_2(PO_4)_3]$ є близькими до відповідних для $[Ti_2(PO_4)_3]$, а параметри $[M^{II}_2(PO_4)_3]$ до $[Na_2(PO_4)_3]$ порівнюючи структури $Na_4MnAl(PO_4)_3$, $Na_4MgAl(PO_4)_3$ та $Na_5Ti(PO_4)_3$. Слід відмітити, що відстані між атомами, що знаходяться на осі c , для зазначених сполук змінюється несуттєво, що демонструє рис. 4.6.

Базуючись на вище зазначеному можна зробити висновок, що формування складних фосфатів NASICON-ового типу каркасу, що належать

до пр. гр. $R\bar{3}_2$ на основі пар полівалентних металів може реалізуватися лише у випадку значної різниці йонних радіусів металів та характерних їм довжин зв'язків в MO_6 октаедрах.

При формуванні NASICON-ового типу каркасу з пари M^{II} та M^{III} близьких розмірів та характерних довжин зв'язків $M^{\text{II}}\text{-O}$ та $M^{\text{III}}\text{-O}$ відбувається утворення змішаних $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_6$ -поліедрів, що є основою блоків $[(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3]$. За таким принципом відбувається формування сполук $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{III}} - \text{Fe, Y; } M^{\text{II}} - \text{Fe, Ni, Mg, Co, Zn}$), що кристалізуються в пр. гр. $R\bar{3}c$ [289-291].

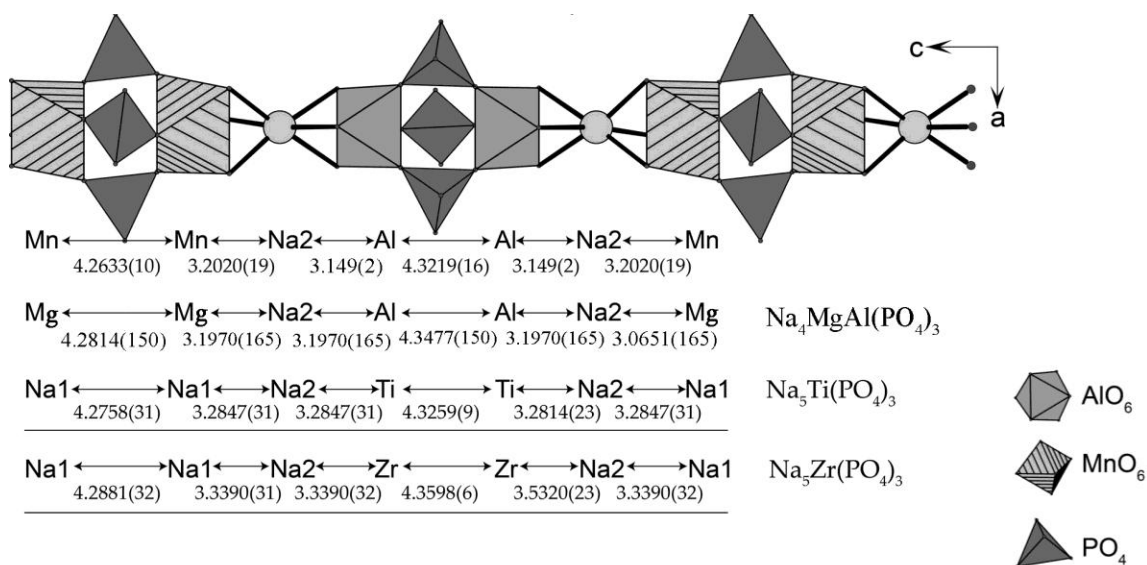


Рис. 4.6. Формування будівельних блоків $[\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ вздовж осі c . Відстані між атомами вздовж осі c для досліджених $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg, Mn}$) і відомих $\text{Na}_5M^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{IV}} - \text{Ti, Zr}$).

Таким чином, пониження симетрії каркасів NASICON-ового типу (перехід від пр. гр. $R\bar{3}c$ до $R\bar{3}_2$) спричинене неможливістю заселення каркасоформуючих металів однієї кристалографічної позиції в елементарному будівельному блоці $[M_2(\text{PO}_4)_3]$. Встановлені взаємозв'язки між складом та особливостями будови фосфатів NASICON-ового типу є важливими для направленоного створення дискретних люмінесцентних центрів в матрицях для нових люмінесцентних матеріалів.

4.1.2 Закономірності формування фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ з NASICON-овим типом каркасу.

Для ряду нових синтезованих фосфатів NASICON-ового структурного типу $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Cu, Ni, Mn, M^{III} – Al, Fe, Y) та твердих розчинів на їх основі, розраховано параметри їх елементарних комірок, які зведено у табл. 4.2.

При побудові залежностей параметрів комірки та її об'єму від йонного радіусу двовалентного металу для ізоструктурних ферум- та ітрієвмісних фосфатів (пр. гр. $R\bar{3}c$) відмічено неадитивну зміну параметрів a та c з тенденцією збільшення об'єму комірки [292] (табл. 4.2., рис. 4.7-4.8).

Таблиця 4.2.

Параметри комірок синтезованих фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Cu, Ni, Mn, M^{III} – Fe, Y, Al), радіуси йонів M^{II} і M^{III} та R_{eff} .

Сполука	Пр.гр.	a , Å	c , Å	V , Å ³	$R(\text{M}^{\text{II}})$	$R(\text{M}^{\text{III}})$	R_{eff}
$\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,867(2)	21,403(8)	1457,5(9)	0,72	0,645	0,341
$\text{Na}_4\text{MnFe}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,974(3)	21,449(7)	1496,1(8)	0,83	0,645	0,369
$\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,859(2)	21,493(8)	1461,1(9)	0,745	0,645	0,348
$\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,771(2)	21,729(9)	1447,8(9)	0,63	0,645	0,319
$\text{Na}_4\text{MgY}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	9,064(4)	21,470(5)	1527,61(7)	0,72	0,90	0,405
$\text{Na}_4\text{CoY}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	9,141(5)	21,084(3)	1525,60(5)	0,745	0,90	0,411
$\text{Na}_4\text{CuY}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	9,144(6)	22,168(5)	1605,17(7)	0,73	0,90	0,408
$\text{Na}_4\text{ZnAl}(\text{PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	8,749(1)	21,162(7)	1402,7(8)	0,74	0,535	0,318
$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$	$R3_2$	8,8570(4)	21,2865(19)	1446,13(16)	0,83	0,535	0,341

Враховуючи, що для ізоструктурних сполук складу $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, які належать до пр. гр. $R\bar{3}c$, йони дво- та тривалентного металів поділяють одну кристалографічну позицію для більш коректного аналізу впливу йонних радіусів каркасоформуючих металів на розміри елементарної комірки використовували усереднене значення (R_{eff}), що розраховували за формулою:

$$R_{\text{eff}} = [R(\text{M}^{\text{II}}) \times \text{Oc}(\text{M}^{\text{II}}) + R(\text{M}^{\text{III}}) \times \text{Oc}(\text{M}^{\text{III}})]/2$$

де $R(M^{II})$ та $R(M^{III})$ – йонні радіуси дво- та тривалентних металів,
 $Oc(M^{II})$ та $Oc(M^{III})$ – ступені заселеності позиції цими металами.

При такому підході враховувався внесок кожного з різновалентних металів у відповідності до його кількості на параметри комірки.

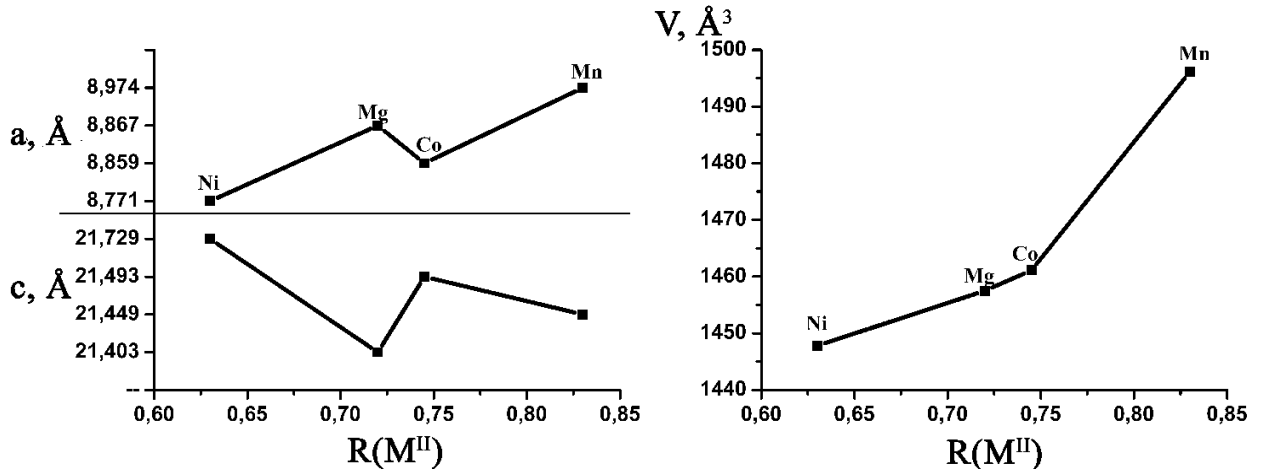


Рис. 4.7. Залежність параметрів (a і c) та об'єму ґратки від йонного радіусу M^{II} для фосфатів $Na_4M^{II}Fe(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni).

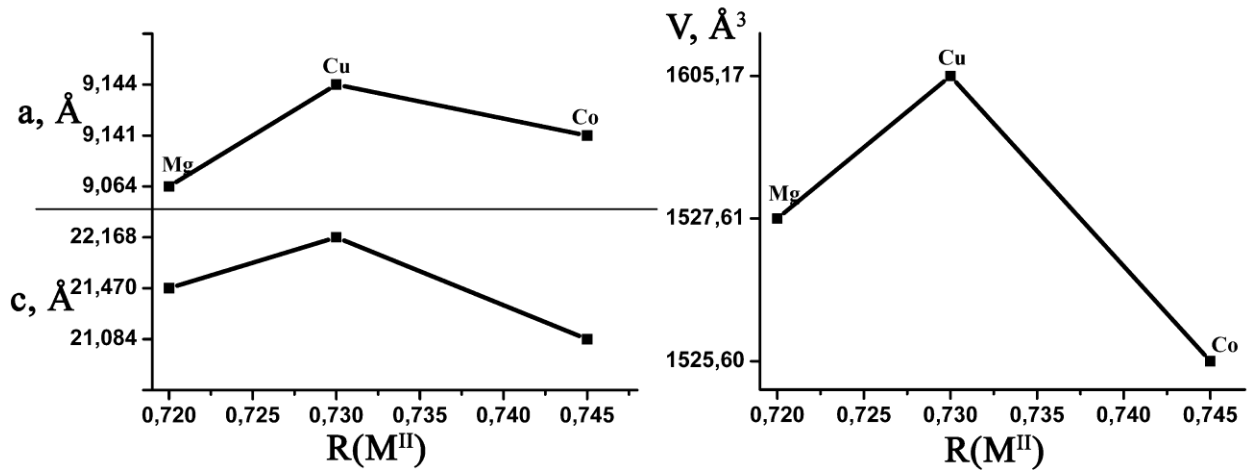


Рис. 4.8. Залежність параметрів (a і c) та об'єму ґратки від йонного радіусу M^{II} для фосфатів $Na_4M^{II}Y(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Cu).

Розраховані значення R_{eff} для синтезованих фосфатів $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Cu, Ni, Mn, M^{III} – Fe, Y, Al) наведено у табл. 4.2. При аналізі залежності параметрів комірки від значення розрахованого R_{eff} відмічено

зростання параметру a та об'єму кристалічної комірки, однак параметр c зменшується.

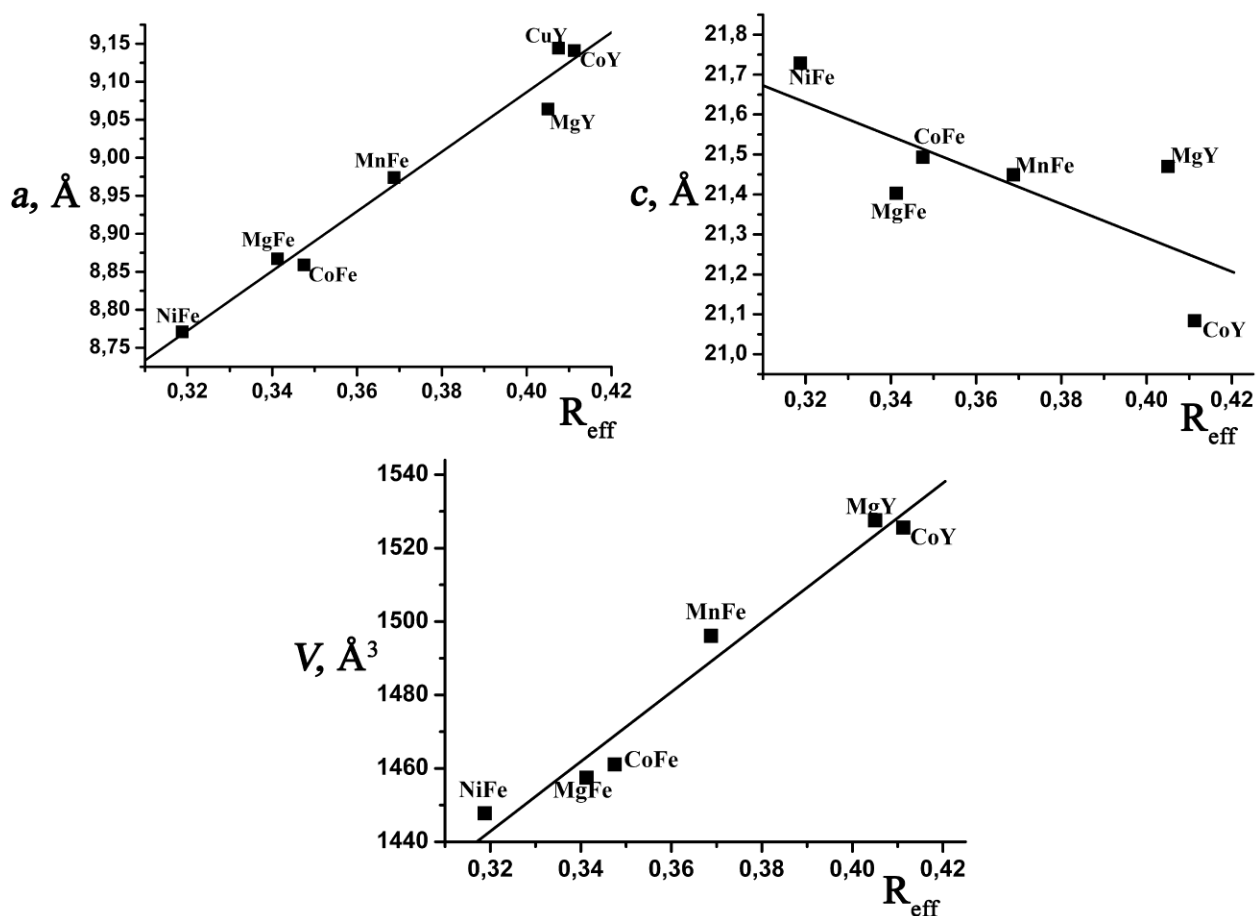


Рис. 4.9. Залежність параметрів комірки (a і c) та об'єму від розрахованого значення R_{eff} для фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.

Таким чином, встановлено кореляції між геометричними параметрами комірок синтезованих фосфатів, їх складом та провідними властивостями, що є важливим при отриманні сполук з покращеними характеристиками та створення на їх основі ефективних матеріалів.

4.2 Структура змішаноаніонних фосфатів



В результаті кристалізації розчин-розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$) у розрізі співвідношення $\text{Na/P} \geq 1,0$ вирощено пластинчасті монокристали жовто-зеленого кольору. За даними хімічного аналізу склад монокристалів відображає формула $\text{Na}_{10}\text{Ni}_7\text{M}^{\text{III}}_2\text{P}_{12}\text{O}_{45}$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$), що за даними ІЧ-спектроскопії містять ортофосфатні та дифосфатні типи аніонів. Особливості будови синтезованих фосфатів з'ясовано за даними РСА та розглянуто нижче. Синтезовані фосфати $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$) є ізоструктурними та належать до орторомбічної сингонії. При розшифровці отриманих результатів в якості початкової структурної моделі було обрано координати атомів змішаноаніонного фосфату $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [293], що також належить до тієї ж сингонії (пр. гр. $\text{Pna}2_1$) та має близькі параметри комірки. Такий підхід передбачав формування твердих розчинів на основі $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$. Детальний аналіз одержаних результатів виявив, що відбувається зміна симетрії (перехід від просторової групи $\text{Pna}2_1$ до Pnab). Апробація цієї моделі дозволила значно покращити фактори узгодження врахувавши увесь масив експериментальних даних.

Результати РСА для кристалів фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ та отримані координати атомів наведено у додатку 4.2. Більш детальні відомості про одержані результати доступні в структурній базі даних FIZ ICSD Karlsruhe, D76344 EggensteinLeopoldshafen (Germany) під депозитними номерами CSD_425093 для $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ та CSD_425094 для $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

Структури фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ можуть бути описані як тривимірні каркаси побудовані з сіток $[\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{PO}_4)_2]_{\infty}$ що є паралельними площині bc (рис. 4.10). Такі сітки поєднані між собою $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -групами вздовж напрямку a (рис.

4.10) з формуванням великих тунелей вздовж трьох кристалографічних напрямків $[100]$, $[010]$ і $[001]$, в яких розташовані катіони натрію (рис. 4.10).

Подібні принципи побудови кристалічного каркасу спостерігаються також і у випадку відомого $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [293] (рис. 4.10). Однак відмічена незначна відмінність у координаційному оточенні йонів нікелю. В структурах досліджених фосфатів існує дві змішані позиції $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})$, координаційне оточення для яких формують шість атомів кисню. Вісім $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_6$ -поліедрів поєднані спільними кисневими вершинами у восьмичленні цикли, які формують ланцюги (рис. 4.11).

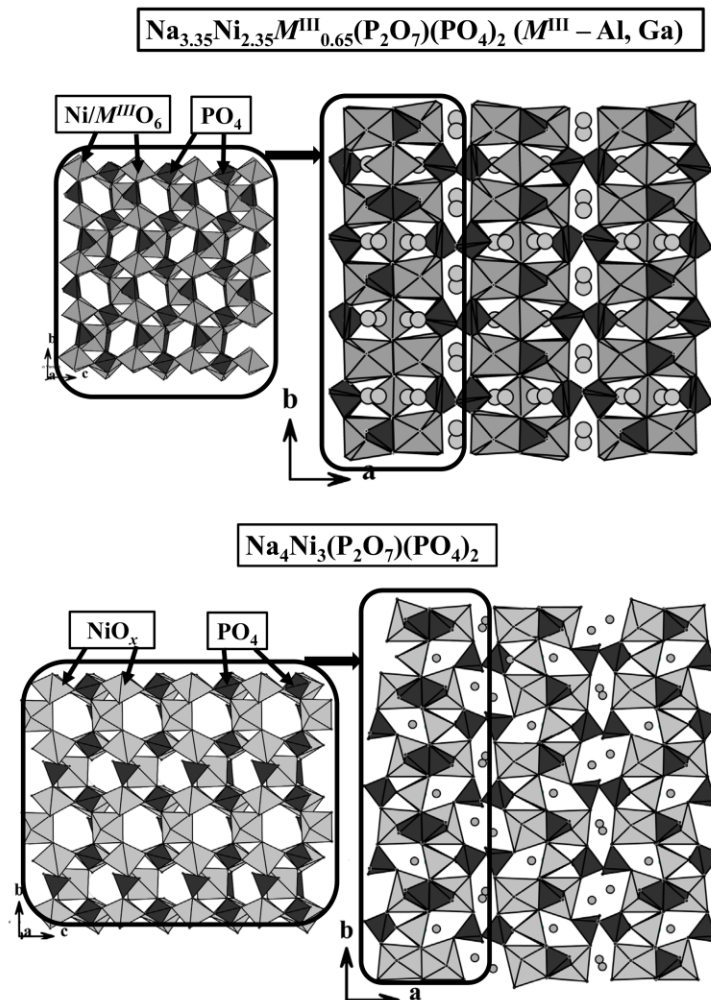


Рис. 4.10. Формування сіток $[\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{PO}_4)_2]$ і $[\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2]$ паралельних площині bc та їх зв'язування в 3D-каркаси для досліджених $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$) та відомого $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [293]. Катіони натрію позначено сірими кружечками.

Таблиця 4.3.

Довжини зв'язків (Å) та кути (°) у структурах $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

Na _{3,35} Ni _{2,35} Al _{0,65} (P ₂ O ₇)(PO ₄) ₂				Na _{3,35} Ni _{2,35} Ga _{0,65} (P ₂ O ₇)(PO ₄) ₂			
(Ni/Al)O ₆ -поліедри							
(Ni/Al)1—O(5A)	1,97(2)	(Ni/Al)1—O(2)	2,105(2)	(Ni/Ga)1—O(5A)	1,93(3)	(Ni/Ga)1—O(2)	2,1090(14)
(Ni/Al)1—O(7) ⁱⁱ	2,016(3)	(Ni/Al)1—O(7A) ⁱⁱ	2,161(17)	(Ni/Ga)1—O(7) ⁱⁱ	2,0344(16)	(Ni/Ga)1—O(7A) ⁱⁱ	2,13(3)
(Ni/Al)1—O(3)	2,047(2)	(Ni/Al)2—O(6)	1,985(3)×2	(Ni/Ga)1—O(3)	2,0545(14)	(Ni/Ga)2—O(6)	1,9868(16)×2
(Ni/Al)1—O(4)	2,066(2)	(Ni/Al)2—O(1)	1,994(2) ×2	(Ni/Ga)1—O(4)	2,0681(14)	(Ni/Ga)2—O(1)	1,9997(13)×2
(Ni/Al)1—O(1)	2,091(2)	(Ni/Al)2—O(2) ^{vii}	2,074(2)×2	(Ni/Ga)1—O(1)	2,0847(13)	(Ni/Ga)2—O(2) ^{ix}	2,1009(14)×2
(Ni/Al)1—O(5)	2,093(3)			(Ni/Ga)1—O(5)	2,1045(16)		
PO ₄ -тетраедри							
P(1)—O(3) ^{xii}	1,513(2)	O(3) ^{xii} —P(1)—O(4) ^{vii}	110,75(14)	P(1)—O(3) ^{xi}	1,5150(14)	O(3) ^{xi} —P(1)—O(4) ^{vii}	110,81(9)
P(1)—O(4) ^{vii}	1,521(2)	O(3) ^{xii} —P(1)—O(2)	113,98(12)	P(1)—O(4) ^{vii}	1,5260(14)	O(3) ^{xi} —P(1)—O(2)	114,12(8)
P(1)—O(2)	1,568(2)	O(4) ^{vii} —P(1)—O(2)	108,53(12)	P(1)—O(2)	1,5725(14)	O(4) ^{vii} —P(1)—O(2)	108,71(8)
P(1)—O(1)	1,570(2)	O(3) ^{xii} —P(1)—O(1)	108,15(12)	P(1)—O(1)	1,5741(14)	O(3) ^{xi} —P(1)—O(1)	107,97(8)
O(2)—P(1)—O(1)	101,19(12)	O(4) ^{vii} —P(1)—O(1)	114,01(12)	O(2)—P(1)—O(1)	100,63(8)	O(4) ^{vii} —P(1)—O(1)	114,34(7)
P(2)—O(5A)	1,486(18)	O(5A)—P(2)—O(6)	111,3(8)	P(2)—O(7A)	1,47(3)	O(7A)—P(2)—O(5A)	117,2(16)
P(2)—O(6)	1,496(2)	O(5A)—P(2)—O(7A)	112,7(11)	P(2)—O(5A)	1,50(3)	O(7A)—P(2)—O(6)	115,2(11)
P(2)—O(7A)	1,499(15)	O(6)—P(2)—O(7A)	114,9(7)	P(2)—O(6)	1,5056(15)	O(5A)—P(2)—O(6)	111,0(12)
P(2)—O(7)	1,513(3)	O(5A)—P(2)—O(7)	88,6(9)	P(2)—O(7)	1,5156(16)	O(7A)—P(2)—O(7)	23,3(12)
P(2)—O(5)	1,520(3)	O(6)—P(2)—O(7)	113,52(16)	P(2)—O(8A)	1,518(11)	O(5A)—P(2)—O(7)	99,3(11)
P(2)—O(8A)	1,580(8)	O(6)—P(2)—O(8)	105,46(12)	P(2)—O(5)	1,5203(16)	O(6)—P(2)—O(7)	113,25(9)
P(2)—O(8)	1,5865(17)	O(7A)—P(2)—O(8)	74,1(6)	P(2)—O(8)	1,5986(10)	O(7A)—P(2)—O(8A)	89,(2)
O(7A)—P(2)—O(8A)	108,2(10)	O(7)—P(2)—O(8)	101,85(19)	O(7A)—P(2)—O(8)	79,5(12)	O(5A)—P(2)—O(8A)	116,(2)
O(7)—P(2)—O(8A)	131,0(6)	O(7A)—P(2)—O(7)	28,6(6)	O(5A)—P(2)—O(8)	125,6(11)	O(6)—P(2)—O(8A)	106,2(2)
O(5)—P(2)—O(8A)	74,0(8)	O(5A)—P(2)—O(5)	28,9(8)	O(6)—P(2)—O(8)	105,02(7)	O(7)—P(2)—O(8A)	110,9(18)
O(5A)—P(2)—O(8)	133,7(8)	O(6)—P(2)—O(5)	114,32(14)	O(7)—P(2)—O(8)	102,26(10)	O(7A)—P(2)—O(5)	125,3(11)
O(5)—P(2)—O(8)	109,17(18)	O(7A)—P(2)—O(5)	127,4(7)	O(8A)—P(2)—O(8)	11,(2)	O(5A)—P(2)—O(5)	17,6(11)
O(8A)—P(2)—O(8)	38,8(8)	O(7)—P(2)—O(5)	111,49(18)	O(5)—P(2)—O(8)	109,48(9)	O(6)—P(2)—O(5)	113,83(8)
O(6)—P(2)—O(8A)	106,45(14)	O(5A)—P(2)—O(8A)	102,4(11)	O(8A)—P(2)—O(5)	100,(2)	O(7)—P(2)—O(5)	112,04(9)
NaO _x -поліедри							
Na(1)—O(5)	2,319(3)×2	Na(3)—O(3)	2,58(2)	Na(1)—O(5)	2,3354(18) ×2	Na(3)—O(7) ^a	2,541(9)
Na(1)—O(5A)	2,402(17)×2	Na(3)—O(1) ^{viii}	2,583(11)	Na(1)—O(7A) ⁱⁱ	2,61(3) ×2	Na(3)—O(4) ^a	2,544(6)
Na(1)—O(4)	2,546(2) ×2	Na(3)—O(7) ^a	2,65(3)	Na(1)—O(5A)	2,34(3) ×2	Na(3)—O(1) ^{viii}	2,622(7)
Na(1)—O(7A) ⁱⁱ	2,423(17) ×2	Na(3)—O(5A) ⁱⁱ	2,71(3)	Na(1)—O(8) ^a	2,532(3)	Na(3)—O(1) ^a	2,705(19)
Na(1)—O(8) ^a	2,528(5)	Na(3A)—O(3)	2,327(4)	Na(1)—O(8A) ⁱⁱ	2,84(6)	Na(3)—O(5A) ⁱⁱ	2,99(3)
Na(2)—O(7A) ^{iv}	2,273(16) ×2	Na(3A)—O(4) ⁱⁱ	2,399(5)	Na(1)—O(4)	2,5427(14) ×2	Na(3A)—O(7) ⁱⁱ	2,422(4)
Na(2)—O(5)	2,363(4) ×2	Na(3A)—O(7) ⁱⁱ	2,446(6)	Na(2)—O(7A) ⁱⁱ	2,25(3) ×2	Na(3A)—O(4) ⁱⁱ	2,423(4)
Na(2)—O(7) ^v	2,323(3) ×2	Na(3A)—O(6) ^{viii}	2,524(16)	Na(2)—O(7) ^a	2,3294(19) ×2	Na(3A)—O(6) ^{xa}	2,487(13)
Na(3)—O(2)	2,41(2)	Na(3A)—O(2) ^{vi}	2,533(7)	Na(2)—O(5)	2,343(2) ×2	Na(3A)—O(2) ^{vi}	2,527(7)
Na(3)—O(2) ^{vi}	2,418(12)	Na3A—O(5A) ⁱⁱ	2,57(2)	Na(2)—O(3)	2,5847(14) ×2	Na(3A)—O(1) ^{vii}	2,697(9)
Na(3)—O(4) ^a	2,571(15)	Na(3A)—O(1) ^{vii}	2,657(8)	Na(2)—O(5A)	2,75(3) ×2	Na(3A)—O(3)	2,328(3)
Na(3)—O(1) ^a	2,58(3)			Na(3)—O(2) ^{vi}	2,415(5)	Na(3A)—O(5A) ⁱⁱ	2,92(3)
				Na(3)—O(2)	2,466(16)	Na(3A)—O(7A) ⁱⁱ	3,01(3)
				Na(3)—O(3)	2,526(13)		

Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів: для Al: (i) -x, -x+y, -z; (ii) x-y, 1-y, -z; (iii) -x+y, 1-x, z; (iv) y, 1+x, -z; (v) -y, 1+x-y, z; (vi) -y, x-y, z; (vii) -x+y, -x, z; (viii) 0,66667-y, 0,33333+x-y, 0,33333+z; (ix) -0,33333+x, -0,66667+y, 0,33333+z; (x) -0,33333-x+y, 0,33333-x, 0,33333+z; (xi) -0,33333+y, 0,33333+x, 0,33333-z; (xii) -0,33333+x-y, 0,33333-y, 0,33333-z; (xiii) -1-x+y, -x, z; (xiv) x, -1+y, z; (xv) 1-y, 1+x-y, z; (xvi) 0,33333+x, 0,66667+y, -0,33333+z; (xvii) 0,66667-x, 0,33333-x+y, 0,33333-; Для Ga: : (i) -x, -x+y, -z; (ii) x-y, 1-y, -z; (iii) -x+y, 1-x, z; (iv) y, 1+x, -z; (v) -y, 1+x-y, z; (vi) -y, x-y, z; (vii) -x+y, -x, z; (viii) 0,66667-y, 0,33333+x-y, 0,33333+z; (ix) -0,33333+x, -0,66667+y, 0,33333+z; (x) -0,33333-x+y, 0,33333-x, 0,33333+z; (xi) -0,33333+y, 0,33333+x, 0,33333-z; (xii) -0,33333+x-y, 0,33333-y, 0,33333-z; (xiii) -1-x+y, -x, z; (xiv) x, -1+y, z; (xv) 1-y, 1+x-y, z; (xvi) 0,33333+x, 0,66667+y, -0,33333+z; (xvii) 0,66667-x, 0,33333-x+y, 0,33333.

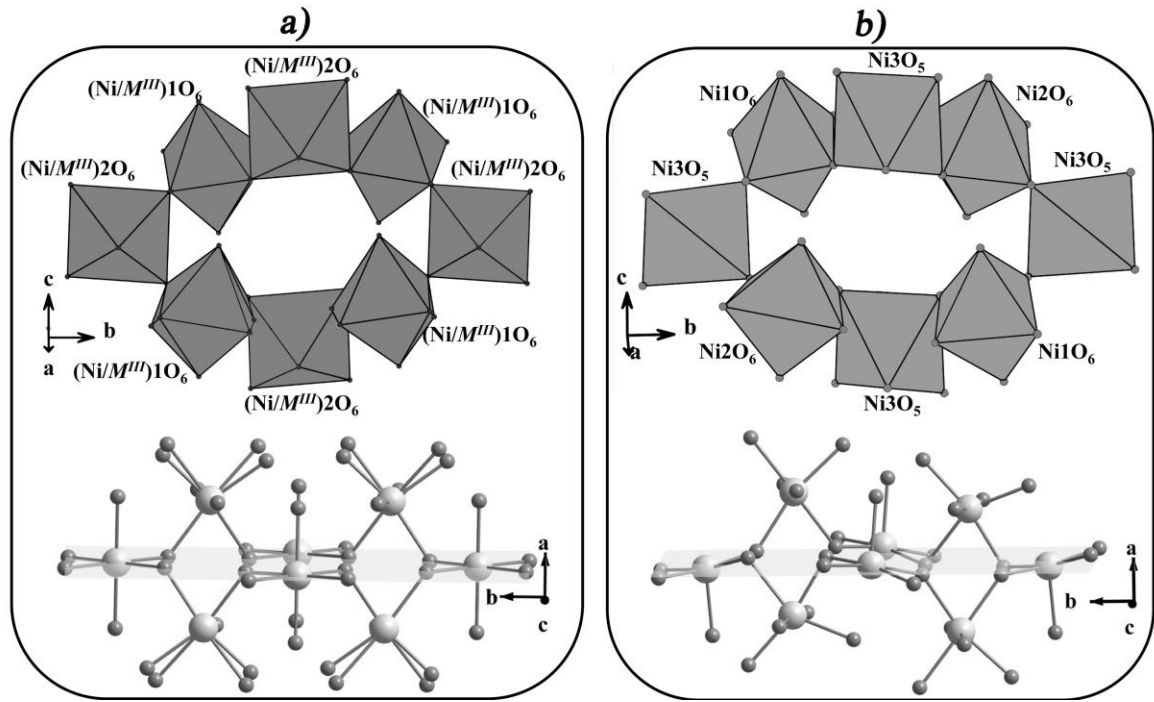


Рис. 4.11. Восьмичленні цикли з $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_6$ -поліедрів чи NiO_x -поліедрів в структурах $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (M^{III} – Al, Ga) – (a) та $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ – (б) [293].

Принципи розташування йонів Ni в структурі $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ є практично таким же, як і у випадку досліджених фосфатів. Однак, у випадку $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ йони Ni перебувають у трьох типах кристалографічних позицій: позиція Ni3 розташована в площині *bc* (для фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (M^{III} – Al, Ga) еквівалентна їй позиція $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})2$, де ступінь заміщення Ni атомом M^{III} є найбільшим); позиції Ni1 і Ni2 знаходяться у паралельних площинах: над і під площиною *bc*, у структурі фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ їм відповідає лише одна позиція $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})1$. У структурі $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ восьмичленні цикли формують чотири Ni_3O_5 -, та по два NiO_6 - і Ni_2O_6 -поліедри, а у $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (M^{III} – Al, Ga) цикли формують чотири $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_6$ - і чотири $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})2\text{O}_6$ -поліедри (рис. 4.11). Особливістю структури $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ є п'ятикоординатне оксигенове оточення Ni.

Для обох структур восьмичленні цикли подібним чином пов'язані між собою в двовимірні сітки (рис. 4.11b).

Заселеність змішаних (Ni/M^{III}) позицій атомами тривалентних металів становить 0.52 для (Ni/M^{III})2 та 0.06 для (Ni/M^{III})1 для обох досліджених структур (додаток 4.2). Така різниця в ступенях заселення позицій йонами Ni чи M^{III} може бути пов'язана з різним координаційним оточенням цих позицій в обох структурах.

Значення довжин зв'язків (Ni/M^{III})-O у поліедрах (Ni/M^{III}) 2O_6 змінюються в межах $d((\text{Ni}/\text{Al})2\text{-O}) = 1,985(3)\text{--}2,074(2) \text{ \AA}$ і $d((\text{Ni}/\text{Ga})2\text{-O}) = 1,9867(16)\text{--}2,007(13) \text{ \AA}$, в той час як поліедри (Ni/M^{III}) 1O_6 є практично правильними октаедрами ($d((\text{Ni}/\text{Al})1\text{-O}) = 2,016(3)\text{--}2,105(2) \text{ \AA}$ і $d((\text{Ni}/\text{Ga})1\text{-O}) = 2,0345(17)\text{--}2,1091(14) \text{ \AA}$) (табл. 4.3). У структурі $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ відстані Ni-O у трьох типах оксигенових поліедрів нікелю ($\text{Ni}1\text{O}_6$, $\text{Ni}2\text{O}_6$ та $\text{Ni}3\text{O}_5$) є дещо більшими: $d(\text{Ni}1\text{-O}) = 2,067(8)\text{--}2,119(8) \text{ \AA}$, $d(\text{Ni}2\text{-O}) = 2,031(6)\text{--}2,223(3) \text{ \AA}$, $d(\text{Ni}3\text{-O}) = 2,0255\text{--}2,089(6) \text{ \AA}$ [293].

Для досліджених фосфатів відмічено вплив природи атому різновалентного металу на локальне оксигенове оточення позиції (Ni/M^{III})1: чотири зв'язки (Ni/M^{III})1-O залишаються незмінними, а для двох атомів оксигену існують підпозиції. Відстані між якими залежать від природи M^{III} та становлять $d(\text{O}5\text{-O}5\text{A}) = 0,75 \text{ \AA}$ і $d(\text{O}7\text{-O}7\text{A}) = 0,74 \text{ \AA}$ для алюмінійвмісного фосфату; $d(\text{O}5\text{-O}5\text{A}) = 0,46 \text{ \AA}$, $d(\text{O}7\text{-O}7\text{A}) = 0,60 \text{ \AA}$ для галійвмісного фосфату. Враховуючи, що ступені заселення позиції (Ni/M^{III})1 алюмінієм (0.146) чи галієм (0.059) такі ж, як і ступені заселення підпозицій O5A та O7A – 0.146 для Al-вмісного фосфату чи 0.059 для Ga-вмісного (додаток 4.2) можна зробити висновок, що спостережуване розупорядкування позицій оксигену безпосередньо пов'язане з типом атому (нікель чи тривалентний метал), що заселяє позицію (Ni/M^{III})1. Таким чином, координаційне оточення йонів Al та Ga формують атоми O1O2O3O4O5A і O7A (рис. 4.12a).

В досліджених структурах дві різні кристалографічні позиції атомів фосфору. Ізольовані $\text{P}1\text{O}_4$ -тетраедри зв'язують два (Ni/M^{III}) 1O_6 і два

$(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_2\text{O}_6$ -поліедри в одному восьмичленному кільці. Так, кожен P1O_4 -тетраедр має спільне ребро з $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1\text{O}_6$ -поліедром і монодентатно поєднаний з іншим $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_2$ і одним $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1$ атомом, що формують цикл, в той час, як четверта його вершина орієнтована до $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1\text{O}_6$ -поліедру сусіднього циклу.

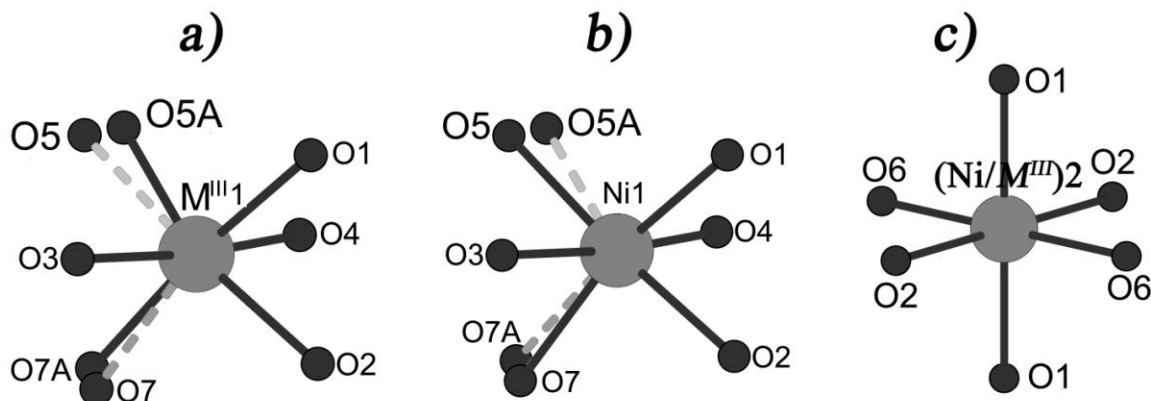


Рис. 4.12. Координаційне оточення атомів M^{III} (a) чи Ni (b) в позиції $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1$ та в позиції $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_2$ (c) в структурах $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Ga}$).

Інший тип P2O_4 -тетраедру зв'язується однією O6 вершиною з одним $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_2$ атомом і двома вершинами O5 і O7 (які мають підпозиції O5A і O7A, відповідно) з двома $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_2$ атомами. Четверта вершина O8 виступає містковою з іншим P2O_4 -тетраедром, що призводить до формування P_2O_7 -групи. Такі групи зв'язують сітки з $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1\text{O}_6$, $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_2\text{O}_6$ -поліедрів і P1O_4 -тетраедрів в тривимірні каркаси (рис. 4.10). Особливістю P_2O_7 -групи є також розщеплення позиції місткового кисню у дві підпозиції O8 і O8A зі ступенем заселення 0.85 і 0.15 –для алюмінійвмісного фосфату та 0.94 і 0.06 для галійвмісного фосфату, що також корелює зі заміщенням йонів нікелю тривалентним металом в $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1$ позиції (додаток 4.2, рис. 4.13).

Слід відмітити, що відстані між підпозиціями $d(\text{O8-O8A}) = 1,053(22) \text{ \AA}$ (кути $\text{P2-O8-P2} = 140,44(4)^\circ$ і $\text{P2-O8A-P2} = 141,85(4)^\circ$) для $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ є дещо довшими, ніж відповідні в

$\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($d(\text{O8-O8A}) = 0.301(64) \text{ \AA}$, кути $\text{P2-O8-P2} = 138.64(3)^\circ$ і $\text{P2-O8A-P2} = 160.02(3)^\circ$) (табл. 4.3). Цей факт вказує на вплив природи тривалентного металу на конформацію P_2O_7 -групи.

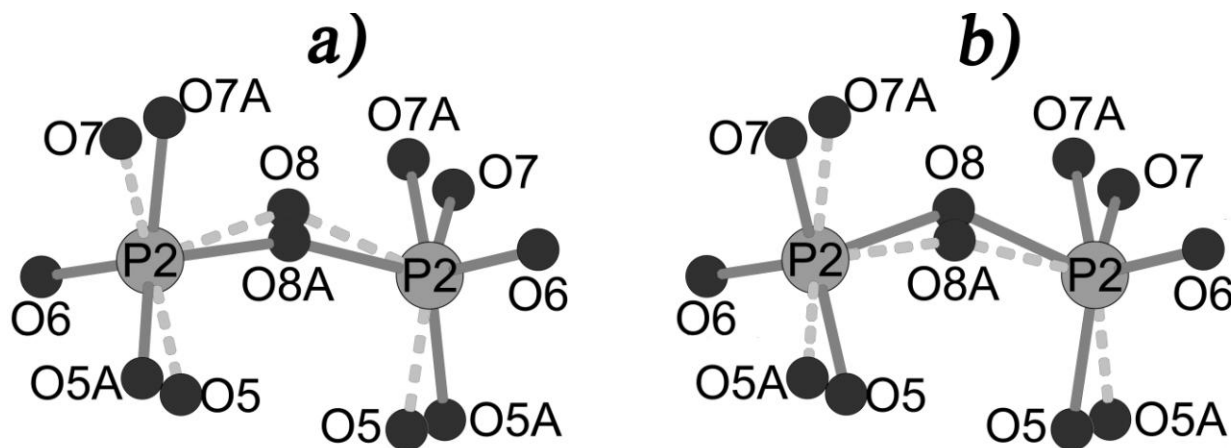


Рис. 4.13. Вигляд статистичного розупорядкування атомів оксигену в P_2O_7 -групі, в залежності від природи полівалентного металу M^{III} (a) чи Ni (b), який заселяє змішану позицію $(\text{Ni}/M^{\text{III}})_1$.

Тривимірні каркаси фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($M^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$) та $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ пронизані системою каналів вздовж напрямків $[100]$, $[010]$, $[001]$ та $[011]$, де розміщені катіони натрію (рис. 4.10). Встановлено, що часткове заміщення йонів нікелю йонами тривалентних металів впливає не лише на їх локальне оточення (розупорядкуванням оксигенових атомів), але і також на оточення катіонів натрію. У структурі фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}M^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($M^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$) катіони натрію займають три різні кристалографічні позиції. Заселення позиції Na1 і Na2 становить 0.808 і 0.887 для Al-вмісного та 0.788 і 0.928 для Ga-вмісного фосфату. Третя позиція катіонів натрію розщеплена на дві підпозиції з відстанями $\text{Na3-Na3A} = 0,923(36) \text{ \AA}$ для Al-вмісного та $0,860(24) \text{ \AA}$ для Ga-вмісного фосфату, які частково є вакантними (додаток 4.2).

Для розрахунку координаційного числа для катіонів Na у досліджених структурах застосовано метод побудови поліедрів Вороного-Діріхле з

використанням пакету програм TOPOS [252]. В даному підході аналізують кількість граней поліедрів Вороного-Діріхле та їх площі, що вираховує значення тілесного кута Ω . Ці характеристики відповідають кількості вершин координаційного поліедра та силі взаємодії між атомами (величина Ω пропорційна кількості електронів, що приймають участь в утворенні зв'язку). При такому підході вдається більш коректно визначити координаційні можливості катіону лужного металу. Для натрію довжина йон-ковалентного зв'язку Na-O не перевищує 3,2 Å, а взаємодія є слабкою за умови, що $\Omega = 1,5\text{--}5\%$ [294].

Враховуючи факт розщеплення позицій атомів оксигену та Na3, а також, що значення ступеней заселення позицій O7 і O5 корелює з відповідним для йонів нікелю в (Ni/M^{III})1 позиції (додаток 4.2), що вказує на формування координаційного оточення для Al чи Ga атомами O1O2O3O4O5AO7A, а для нікелю – атомами O1O2O3O4O5O7, то розрахунок координаційного числа для натрію було проведено для двох варіантів: заселення позиції (Ni/M^{III})1 атомом тривалентного металу чи нікелю.

Аналіз одержаних результатів (табл. 4.4) у випадку фосфату Na_{3,35}Ni_{2,35}Al_{0,65}(P₂O₇)(PO₄)₂ показав, що координаційна схема для катіонів Na1 може бути описана, як [5+2] (п'ять йон-ковалентних зв'язків в межах значень 2.320-2.546 Å, для яких $\Omega > 5.0\%$ і два зв'язки з d(Na1-O) = 3.118 Å і $\Omega = 3.47\%$) (табл. 4.4), для катіонів Na2 і Na3 координаційне оточення формують 6 атомів оксигену з довжинами зв'язків в межах значень 2.32-2.656 Å і $\Omega > 5.0\%$ (табл. 4.4). У випадку заселення позиції (Ni/Al)1 атомом алюмінію, катіони Na1 формують 6 йон-ковалентних зв'язків (d(Na-O) = 2.40-2.55 Å, $\Omega > 5.0\%$), а для Na2 і Na3 координаційні схеми є наступними [5+2] і [7+2] (два контакти є слабкими з $1.5 < \Omega < 5.0\%$) (табл. 4.4).

Для фосфату Na_{3,35}Ni_{2,35}Ga_{0,65}(P₂O₇)(PO₄)₂ у випадку заселення позиції (Ni/Ga)1 атомом нікелю координаційна схема Na1, як і у випадку

алюмінійвмісного фосфату, описується як [5+2] (5 – йон-ковалентних зв'язків в межах 2.33-2.543 Å, з $\Omega > 5.0\%$ та 2 контакти з $d(\text{Na1-O}) = 3.174 \text{ Å}$ і $\Omega = 3.09\%$) (табл. 4.5), а координаційні числа атомів в позиціях Na2 і Na3 становлять відповідно 6 і 7, з довжинами зв'язків в межах 2.32-3.16 Å і $\Omega > 5.0\%$ (табл. 4.5). При заселенні позиції атомами галію координаційні числа атомів Na1 і Na3A підвищуються до 7 і 8, відповідно ($d(\text{Na-O}) = 2.34\text{-}3.16 \text{ Å}$, $\Omega > 5.0\%$), а Na2 є в оточенні 6 атомів кисню ($d(\text{Na-O}) = 2.25\text{-}2.74 \text{ Å}$, $\Omega > 5.0\%$) (табл. 4.5). Вигляд поліедрів Вороного-Діріхле для атомів натрію у досліджених структурах наведено у додатку 4.3.

Таблиця 4.4.

Результати побудови поліедрів Вороного-Діріхле (ПВД) для катіонів натрію у фосфаті $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

ПВД атому Na(1)			ПВД атому Na(2)			ПВД атому Na(3)		
Атом	$d(\text{Na-O}), \text{Å}$	$\Omega, \%$	Атом	$d(\text{Na-O}), \text{Å}$	$\Omega, \%$	Атом	$R(\text{Na-O}), \text{Å}$	$\Omega, \%$
Заселення позиції (Ni/M^{III})1 йоном нікелю								
O5	2,320	18,1	O7	2,324	17,44	O2	2,246	16,59
O5	2,320	18,1	O7	2,324	17,44	O2	2,246	16,59
O8	2,528	14,36	O5	2,363	15,02	O1	2,427	14,26
O4	2,546	15,09	O5	2,363	15,02	O1	2,427	14,26
O4	2,546	15,09	O3	2,576	12,8	O4	2,997	6,84
O7	3,118	3,47	O3	2,576	12,8	O4	2,997	6,84
O7	3,118	3,47				O3	3,035	6,02
						O3	3,035	6,02
Заселення позиції (Ni/M^{III})1 йоном алюмінію								
O5A	2,402	15,35	O7A	2,274	18,38	O3	2,328	15,42
O5A	2,402	15,35	O7A	2,274	18,38	O4	2,399	12,96
O7A	2,421	14,67	O8A	2,555	13,54	O6	2,525	13,59
O7A	2,421	14,67	O3	2,576	13,66	O2	2,533	10,53
O4	2,546	12,51	O3	2,576	13,66	O5A	2,568	11,95
O4	2,546	12,51	O5A	3,069	3,79	O1	2,658	8,74
			O5A	3,069	3,79	O2	3,121	6,66

Таким чином, результати дослідження особливостей структури нових синтезованих фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (M^{III} – Al, Ga) показали, що часткове заміщення йонів нікелю йонами алюмінію чи галію призводить до підвищення координаційного числа полівалентних металів, розупорядкування оксигенових атомів, що формують координаційне

оточення для $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})1$ атомів, а також місткових атомів кисню P_2O_7 -групи. Відбувається також і формування підпозицій для катіонів натрію, що у сукупності з відкритим характером структур передбачає перспективи їх застосування в якості ефективних йонних провідників. Слід відмітити, що останнім часом суттєво підвищився інтерес щодо дослідження фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (M^{II} – Fe, Co), як перспективних матеріалів для натрій-йонних батарей [295-298], зокрема композит $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ з вуглецем розглядається в якості нового катодного матеріалу для гібридних суперконденсаторів [299].

Таблиця 4.5.

Результати побудови поліедрів Вороного-Діріхле для катіонів натрію у структурі $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

ПВД атому Na(1)			ПВД атому Na(2)			ПВД атому Na(3)		
Заселення позиції (Ni/M ^{III})1 йонами нікелю								
Атом	d(Na–O), Å	Ω, %	Атом	d(Na–O), Å	Ω, %	Атом	d(Na–O), Å	Ω, %
O5	2,335	17,91	O7	2,329	17,44	O2	2,217	17,15
O5	2,335	17,91	O7	2,329	17,44	O2	2,217	17,15
O8	2,533	14,55	O5	2,343	15,18	O1	2,461	13,87
O4	2,543	15,16	O5	2,343	15,18	O1	2,461	13,87
O4	2,543	15,16	O3	2,585	12,67	O4	3,007	6,64
O7	3,174	3,09	O3	2,585	12,67	O4	3,007	6,64
O7	3,174	3,09				O3	3,057	5,87
						O3	3,057	5,87
Заселення позиції (Ni/M ^{III})1 йонами галію								
O5A	2,341	16,52	O7A	2,254	18,28	O3	2,328	15,32
O5A	2,341	16,52	O7A	2,254	18,28	O4	2,423	13,6
O4	2,543	12,94	O3	2,585	13,62	O6	2,487	14,18
O4	2,543	12,94	O3	2,585	13,62	O2	2,528	10,78
O7A	2,607	9,87	O5A	2,744	9,53	O1	2,697	8,34
O7A	2,607	9,87	O5A	2,744	9,53	O5A	2,925	7,21
O8A	2,834	6,47				O7A	3,015	6,65
						O2	3,162	6,6

4.3 Особливості будови нового фосфату $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ алуодитового типу.

В результаті кристалізації розчин-розплаву $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ($\text{Na/P} = 1,1$; $\text{Ca/P} = 0,25$ і $\text{Ca/Fe} = 1,0$) одержано монокристали фосфату алуодитового структурного типу $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, особливості будови якого досліджено рентгеноструктурним методом. Одержані параметри елементарної комірки, деталі проведення зйомки, розрахунків та кінцеві фактори узгодження наведені у додатку 4.4 та в нашій роботі [282], а більш детальні відомості про результати дослідження є доступними в структурній базі даних FIZ ICSD Karlsruhe, D76344 EggensteinLeopoldshafen (Germany) під депозитним номером CSD_425094. Структуру вирішено прямим методом та уточнено в анізотропному наближенні для всіх атомів.

Визначені координати та ізотропні параметри атомів для $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ наведено у додатку 4.4, а міжатомні відстані та кути в координаційних поліедрах наведено у таблиці 4.6.

Як найпростіші структурні одиниці кристалічного каркасу для $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ можна виділити поліедри $(\text{Na1/Ca1})\text{O}_6$ і $(\text{Fe1/Ca2})\text{O}_6$ (рис. 4.14). Попарне зв'язування двох $(\text{Fe1/Ca2})\text{O}_6$ -поліедрів через спільне ребро призводить до формування димерів $(\text{Fe1/Ca2})_2\text{O}_{10}$, які чергуючись додатково поєднуються $(\text{Na1/Ca1})\text{O}_6$ -поліедрами, формуючи ланцюги (рис. 4.14). Такі ланцюги об'єднуються PO_4 -тетраедрами у двовимірні сітки. Додаткове зв'язування ланцюгів вільними оксигеновими вершинами PO_4 -тетраедрів призводить до формування тривимірного каркасу, що пронизаний каналами шестигранного перерізу в яких розміщені катіони натрію (рис. 4.15).

Йони кальцію та феруму статистично заселяють одну позицію 8f у співвідношенні $\text{Fe} : \text{Ca} = 3 : 1$ (додаток 4.4) та знаходяться в дещо деформованому октаедричному оксигеновому оточенні, яке формують шість монодентатно координованих PO_4 -груп (рис. 4.16a). Усі довжини зв'язків $(\text{Fe/Ca})-\text{O}$ є різні та знаходяться в межах значень 2,03-2,26 Å (табл. 4.6).

Таблиця 4.6.

Довжини зв'язків в координаційних поліедрах для $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

NaO_x-поліедри			
Na2-O3 ^{viii}	2,323(2) × 2	Na3-O4 ^{vii}	2,501(2) × 2
Na2-O2 ^x	2,398(2) × 2	Na3-O1	2,643(3) × 2
Na2-O3 ^{xii}	2,594(2) × 2	Na3-O4 ⁱⁱ	2,676(3) × 2
(Na/Ca)O_x-поліедр		(Fe/Ca)O_x-поліедр	
(Na/Ca)1-O5 ⁱ	2,404(2) × 2	Fe1/Ca2-O4	2,037(3)
(Na/Ca)1-O3 ⁱⁱⁱ	2,406(2) × 2	Fe1/Ca2-O2 ^{xiv}	2,044(3)
(Na/Ca)1-O1 ^v	2,420(2) × 2	Fe1/Ca2-O5 ⁱⁱ	2,059(3)
(Na/Ca)1-O2	2,881(2)	Fe1/Ca2-O1 ^v	2,077(9)
		Fe1/Ca2-O6 ^{viii}	2,140(2)
		Fe1/Ca2-O6 ⁱⁱⁱ	2,251(2)
PO₄-тетраедри			
P1-O1 ^{vi}	1,5323(19)	P2-O3	1,508(2)
P1-O1	1,5323(19)	P2-O4	1,531(3)
P1-O2 ^{vi}	1,540(3)	P2-O6	1,546(2)
P1-O2	1,540(3)	P2-O5	1,548(2)
(i) -x, -y, -z; (ii) x, -y, 0.5+z; (iii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (iv) -0.5+x, 0.5+y, z; (v) x, y, -1+z; (vi) -x, y, 1.5-z; (vii) -x, y, 0.5-z; (viii) x, -y, -0.5+z; (ix) 1-x, y, 0.5-z; (x) 0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; (xi) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (xii) 1-x, -y, -z; (xiii) 1-x, y, -0.5-z; (xiv) 0.5-x, 0.5-y, 1-z; (xv) 0.5+x, -0.5+y, -1+z; (xvi) 0.5-x, 0.5-y, -z; (xvii) x, y, 1+z; (xviii) -x, -y, 1-z; (xix) -x, -y, 2-z; (xx) -0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; (xxi) 0.5+x, -0.5+y, z.			

Позицію 4e в рівній кількості заселяють йони кальцію та натрію. Координаційне оточення для яких також формують шість монодентатно координованих ортофосфатних тетраедрів (рис. 4.16б). Довжини зв'язків (Na/Ca)-O у поліедри (Na/Ca)O₆ знаходяться в межах значень 2,40-2,89 Å (табл. 4.6), що є досить типовим для обох типів йонів у складних фосфатах.

У структурі $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ присутні два типи ортофосфатних тетраедрів, що відповідає двом кристалографічним позиціям фосфору. Геометрія обох PO₄-тетраедрів є типовою для складних ортофосфатів: зв'язки P-O для P1O₄-тетраедру знаходяться у межах 1,53-1,54 Å, а в P2O₄ – 1,50-1,55 Å.

Координаційне оточення двох типів катіонів натрію, що знаходяться в порожнинах каркасу формують шість атомів кисню від шести різних PO₄-

тетраєдрів. Значення довжин зв'язків Na2-O знаходяться в межах 2,32-2,60 Å, а Na3-O – 2,50-2,68 Å (табл. 4.6).

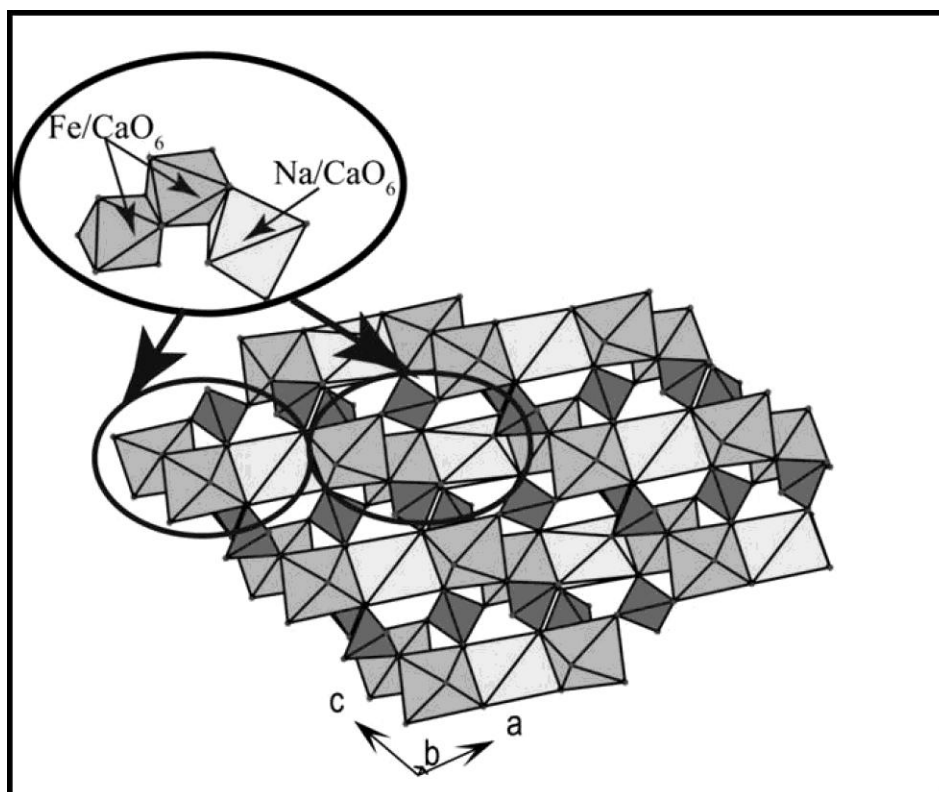


Рис. 4.14. Поєднання $(\text{Fe1/Ca2})_2\text{O}_{10}$ димерів з $(\text{Na1/Ca1})\text{O}_6$ -поліедрами у ланцюги, що об'єднані у двовимірну сітку у структурі $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

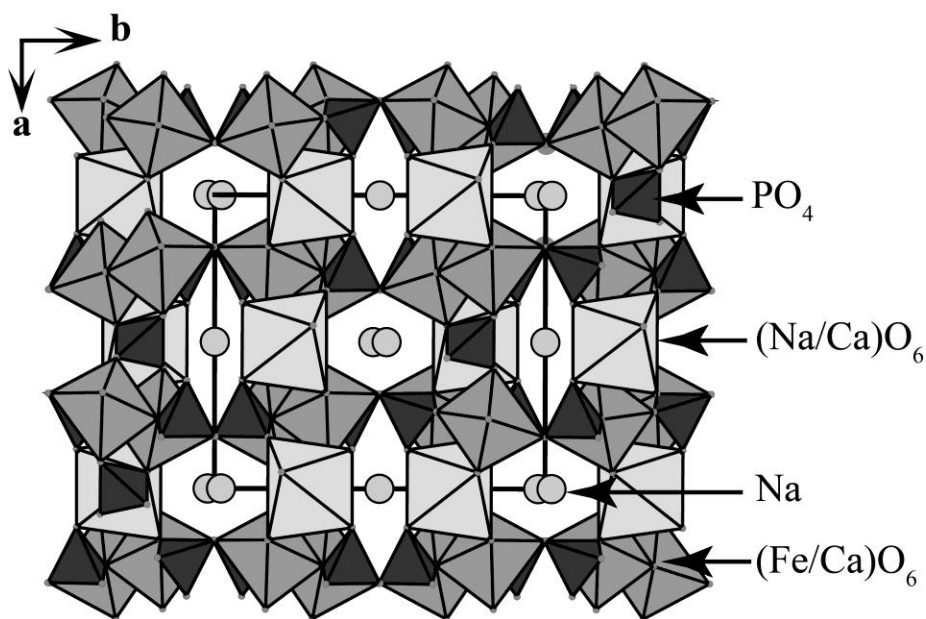


Рис. 4.15. Проекція структури $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ на площину ab та розміщення атомів натрію в порожнинах каркасу.

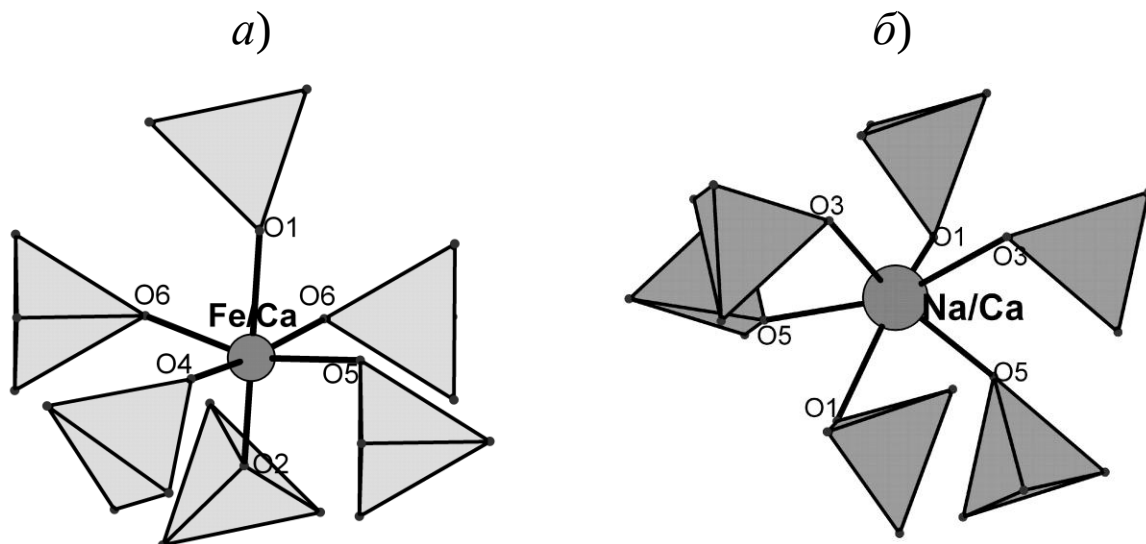


Рис. 4.16. Координаційне оточення атомів у позиціях (Fe/Ca) – (a) та (Na/Ca) – (б) у структурі $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

Аналіз будови нового фосфату $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ показав його приналежність до алюодитового сімейства сполук, що володіють рядом, корисних для практичного використання властивостями: каталітичні [300-301], йонна провідність [302-304], електрохімічна активність [305-306].

Слід відмітити, що принцип побудови каркасу дослідженого фосфату $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ та відомого $\text{Na}_4\text{CaFe}_4(\text{PO}_4)_6$ [307] є подібним, однак в нашому випадку формуються змішані $\text{M}(1)\text{O}_6$ -октаедри ($\text{M}(1) = 1/2\text{Na} + 1/2\text{Ca}$). Таким чином, встановлені особливості будови синтезованого фосфату $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ розширяють уявлення щодо способів гетеровалентного заміщення в матрицях алюодитового типу та відкривають додаткові можливості при синтезі нових сполук даного класу з необхідними каталітичними та йонпровідними властивостями.

4.4 Будова фосфату $\text{K}_{3.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{3.2}(\text{PO}_4)_5$.

Фосфат $\text{K}_{3.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{3.2}(\text{PO}_4)_5$ був синтезований при кристалізації розчин-розплавів системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, а особливості його будови досліджено рентгеноструктурним аналізом для монокристалу. Деталі

проведення експерименту та одержані координати атомів наведено у додатку 4.5, а також можуть бути одержані з архіву Міжнародного Товариства Кристалографії (електронна адреса <http://journals.iucr.org/>) за архівним кодом wm5027 чи у нашій роботі [308].

Встановлено, що в основі кристалічного каркасу фосфату $K_{3.8}Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO_4)_5$ знаходяться $(Ni/Fe)O_5$ -поліедри та PO_4 -тетраедри. Чотири $(Ni/Fe)O_5$ -тригональні біпіраміди, чотири $P2O_4$ та один $P1O_4$ -тетраедри поєднуються з утворенням будівельного блоку (рис. 4.17). Такі блоки поєднані між собою через незв'язані оксигенові вершини $P1O_4$ -тетраедру в ланцюги вздовж осі c (рис. 4.17). Додатково ланцюги об'єднано $P2O_4$ -тетраедрами в тривимірний каркас $[Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO_4)_5]^{3.8-}$ (рис. 4.17).

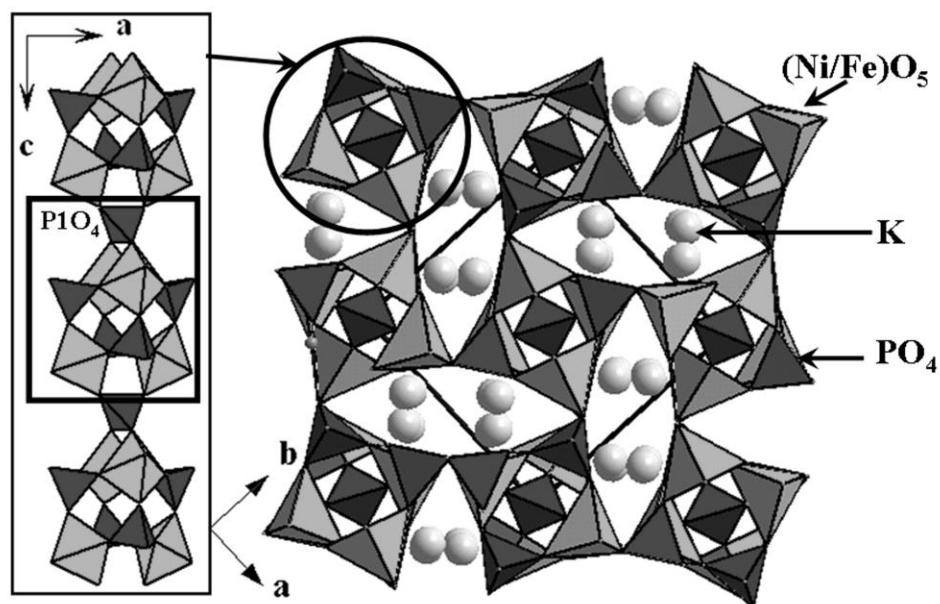


Рис. 4.17. Елементарний фрагмент та принцип його поєднання в ланцюги і тривимірний каркас для фосфату $K_{3.8}Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO_4)_5$.

Найближче оточення атомів у змішаній (Ni/Fe) позиції формують п'ять атомів оксигену від чотирьох $P2O_4$ -тетраедрів та одного $P1O_4$ -тетраедра. Відстані $(Ni/Fe)-O$ знаходяться в межах значень 1.90-1.98 Å (табл. 4.7). Слід відмітити, що середня відстань $d((Ni/Fe)-O) = 1.937$ Å є дещо меншою від відповідної для відомого аналогу $K_4MgFe_3(PO_4)_5$ ($d((Mg/Fe)-O) = 1.952$ Å) [309].

Таблиця 4.7.

Довжини зв'язків (Å) в оксигенових поліедрах в структурі



(Ni/Fe)O ₅ -поліедр		PO ₄ -тетраедри			
Fe1-O1	1.908 (3)	P1-O5 ^{IV}	1.531 (3)	P2-O2	1.510 (3)
Fe1-O4 ^I	1.908 (3)	P1-O5	1.531 (3)	P2-O4	1.514 (3)
Fe1-O3 ^{II}	1.918 (3)	P1-O5 ^V	1.531 (2)	P2-O3	1.520 (3)
Fe1-O5	1.975 (2)	P1-O5 ^{VI}	1.531 (2)	P2-O1	1.542 (3)
Fe1-O2 ^{III}	1.979 (3)				

Геометрія PO₄-тетраедрів є типовою для складних фосфатів, з довжинами зв'язків Р-О в межах значень 1.510-1.534 Å (табл. 4.7).

Катіони калію частково заселяють дві підпозиції в каналах гексагонального перерізу вздовж осі *c*: позиція K1A (заселеність 0.73) та K1B (заселеність 0.23). Відстань між підпозиціями K1A-K1B становить 0.31 Å. Згідно результатів побудови поліедрів Вороного-Діріхле для катіонів калію, координаційне оточення атомів в позиції K1A формують дев'ять атомів оксигену K1AO₉-поліедр ($\Omega > 5\%$), а для атомів в позиції K1B – вісім оксигенових атомів [K1BO₈]-поліедр. Відстані К-О в [K1AO₉]-поліедри знаходяться в межах значень 2.71-3.07 Å, а в [K1BO₈] – 2.63-3.06 Å (табл. 4.8).

Аналіз особливостей будови синтезованого фосфату K_{3.8}Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO₄)₅ та порівняння з відомим аналогом K₄MgFe₃(PO₄)₅ показав певну відмінність, а саме існування підпозицій катіонів калію в дослідженій структурі. Слід відмітити, що ступінь заселення позиції K1B (0.23) корелює зі значенням кількості йонів феруму, що частково заміщають йони нікелю в матриці [M^{II}Fe₃(PO₄)₅].

Таким чином, часткове заміщення йонів Ni йонами Fe в матриці [M^{II}Fe₃(PO₄)₅] призводить до формування еквівалентної кількості вакансій в позиціях калію та до розщеплення цієї позиції.

Таблиця 4.8.

Результати побудови поліедрів Вороного-Діріхле (ПВД) для атомів калію у структурі $K_{3.8}Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO_4)_5$

Поліедри Вороного-Діріхле для катіонів K1A			Поліедри Вороного-Діріхле для катіонів K1B		
Атом	d(K–O), Å	Ω , %	Атом	d(K–O), Å	Ω , %
O5	2.719	11.15	O5	2.635	11.04
O5	2.775	10.10	O4	2.739	10.98
O4	2.829	9.14	O5	2.755	10.27
O3	2.861	9.62	O3	2.869	9.34
O2	2.897	8.72	O2	2.889	8.63
O2	2.919	8.21	O1	2.977	8.58
O4	3.000	9.90	O2	3.056	8.16
O1	3.031	8.15	O4	3.064	8.03
O1	3.072	7.95	O2	3.303	4.95
O2	3.502	3.77	O1	3.339	4.88
O1	3.688	3.32	O3	3.525	4.12
O3	3.807	2.52	O1	3.686	1.62
O1	3.823	1.29	O1	3.878	2.54
O3	4.073	0.34	O3	4.309	0.04

Аналіз літературних даних щодо принципів формування фосфатів з аніонною підґраткою $[M^{II}Fe_3(PO_4)_5]$ показав, що їх слід відносити до нового структурного типу. При цьому йони дво- та тривалентного металу поділяють одну кристалографічну позицію та перебувають в п'ятикоординатному оксигеновому оточенні (несуттєво деформована тригональна біпіраміда). Утворення такого оксигенового оточення можливе для ряду M^{II} (Mg, Co, Ni) та лише Fe(III), як представника тривалентних металів, що пояснює можливість формування таких сполук лише у випадку феруму. В той же час, утворення відповідних аналогів на основі комбінацій переважної більшості інших дво- та тривалентних металів (наприклад: Mn, Zn, Ca + Al, Ga, Y, РЗЕ, Ві) є малоймовірним. Таким чином, зазначена структурна особливість є визначальною щодо утворення потрійних фосфатів $K_4M^{II}Fe_3(PO_4)_5$ та пояснює виявлені особливості формування кристалічних фаз у розчин-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$.

4.5 Кристалічна будова фосфату $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$.

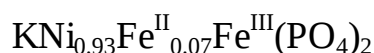
В результаті дослідження кристалізації калійфосфатного розчин-розплаву, що містив нікель та ферум були синтезовані монокристали фосфату $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$, співвідношення елементів в якому встановлено за даними елементного аналізу, а особливості його будови з'ясовано РСА. Умови проведення експерименту та результатів вирішення структури наведено в додатку 4.6, а також можуть бути одержані з архіву Міжнародного Товариства Кристалографії (електронна адреса <http://journals.iucr.org/>) за архівним кодом wm5027 чи у нашій роботі [276].

Кристалічний каркас одержаного фосфату побудований з $[(\text{Ni}/\text{Fe})\text{IO}_6]$ і $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ поліедрів поєднаних між собою двома типами PO_4 груп (рис. 4.18а). Йони нікелю в позиції $(\text{Ni}/\text{Fe})1$ частково заміщені йонами феруму (зі ступенем заселеності ферумом 0,07) мають значно деформоване октаедричне оточення з довжинами зв'язків $(\text{Ni}/\text{Fe})1\text{-O}$ в межах значень 2,01-2,197 Å (табл. 4.9). В той же час, $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ -поліедри мають майже правильне тригонально-біпірамідальне оточення. Позиція феруму розміщена майже в центрі оксигенового трикутника $\text{O}2\text{-O}4\text{-O}7$: три зв'язки Fe-O є в межах значень 1,89-1,93 Å (табл. 4.9). Відстань між Fe та аксіальними атомами оксигену становлять: 1,9292(14) Å і 2,0166(13) Å для $\text{Fe}2\text{-O}5$ і $\text{Fe}2\text{-O}1$, відповідно. Кут $\text{O}1\text{-Fe}2\text{-O}5$ рівний 173,02(6)°. Поліедри $[(\text{Ni}/\text{Fe})\text{IO}_6]$ і $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ зв'язані між собою через спільну оксигенову вершину ($\text{O}4$), а відстань між позиціями $(\text{Ni}/\text{Fe})1\text{-Fe}2$ становить 3,6581(12) Å (кут $(\text{Ni}/\text{Fe})1\text{-O}4\text{-Fe}2$ – 127,39(7)° (рис. 4.18а).

В структурі дві позиції атомів фосфору (додаток 4.6), а відповідні довжини зв'язків P-O в $[\text{P}\text{IO}_4]$ і $[\text{P}\text{O}_4]$ -тетраедрах знаходяться в межах значень 1,52-1,57 Å та є типовими для складних фосфатів (табл. 4.9). $[(\text{Ni}/\text{Fe})\text{IO}_6]$ -поліедри поєднані між собою через спільні оксигенові вершини з утворенням зигзагоподібних ланцюгів вздовж напрямку a , а $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ -поліедри зв'язуються чергуючись по різні боки таких ланцюгів (рис. 4.18b).

Таблиця 4.9.

Довжини зв'язків (Å) в оксигенових поліедрах в структурі



(Ni/Fe)1O₆-поліедр		PO₄-тетраедри	
(Ni/Fe)1-O6	2.0140(14)	P1-O1	1.5218(14)
(Ni/Fe)1-O8	2.0230(13)	P1-O3	1.5248(14)
(Ni/Fe)1-O8	2.0766(13)	P1-O2	1.5354(14)
(Ni/Fe)1-O3	2.0797(14)	P1-O4	1.5675(14)
(Ni/Fe)1-O4	2.1518(14)	P2-O6	1.5211(14)
(Ni/Fe)1-O3	2.1975(14)	P2-O5	1.5275(14)
Fe2O₅-поліедр		P2-O7	1.5461(14)
Fe2-O7	1.8920(13)	P2-O8	1.5557(13)
Fe2-O2	1.9186(14)		
Fe2-O4	1.9273(14)		
Fe2-O5	1.9292(14)		
Fe2-O1	2.0166(13)		

В кожному ланцюзі [P1O₄]-тетраедр поєднаний через грань з [(Ni/Fe)1O₆]-поліедрам (рис. 4.18а) та через спільні оксигенові вершини з двома Fe2 і одним (Ni/Fe)1-атомом. Четвертий атом оксигену [P1O₄]-тетраедру поєднаний з [Fe2O₅]-поліедром паралельного ланцюга. Другий тип [P2O₄]-тетраедру зв'язаний через один оксигеновий атом до двох (Ni/Fe)1 та одного Fe2 (атоми того ж самого ланцюга) і Fe2 атому сусіднього ланцюга. Такі ланцюги поєднані між собою в тривимірний каркас загального складу $[\text{Ni}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]_{\infty}$, який пронизаний каналами в яких розміщені катіони калію (рис. 4.18с).

Катіони калію заселяють дві кристалографічні позиції зі ступенем заселення 0,93 – для K1A та 0.07 – для K2B. Для дослідження координаційного оточення катіонів калію було застосовано метод побудови поліедрів Вороного-Діріхле (ПВД) з використанням програми *DIRICHLET* включеної в пакет програм *TOPOS* [252]. Одержані результати наведено у таблиці 4.10. Аналіз значень твердотільного кута (Ω) показав, що в найближчому оточенні катіонів калію в обох типах позицій знаходиться 12 атомів оксигену (зв'язки довжиною більше 4,1 Å та значеннями $\Omega < 1,5\%$

були відкинуті). Так, координаційна схема для K1A і K1B може бути описана як $[9 + 3]$ (9 – означає йон-ковалентні зв'язки в межах 2,7506(17)-3,289(2) Å зі значенням $\Omega > 5.0\%$ та три контакти з відстанями від 3,4429(18) до 3,7521(26) Å для яких тверdotільний кут знаходиться в межах $1,5\% < \Omega < 5,0\%$) і $[10 + 2]$ (10 зв'язків K–O в межах 2,689(11)-3,36(2) Å з $\Omega > 5,0\%$ та два зв'язки: 3,5687(2) Å ($\Omega = 3,23\%$) і 3,6223(1) Å ($\Omega = 3,05\%$) Å) (табл. 4.10).

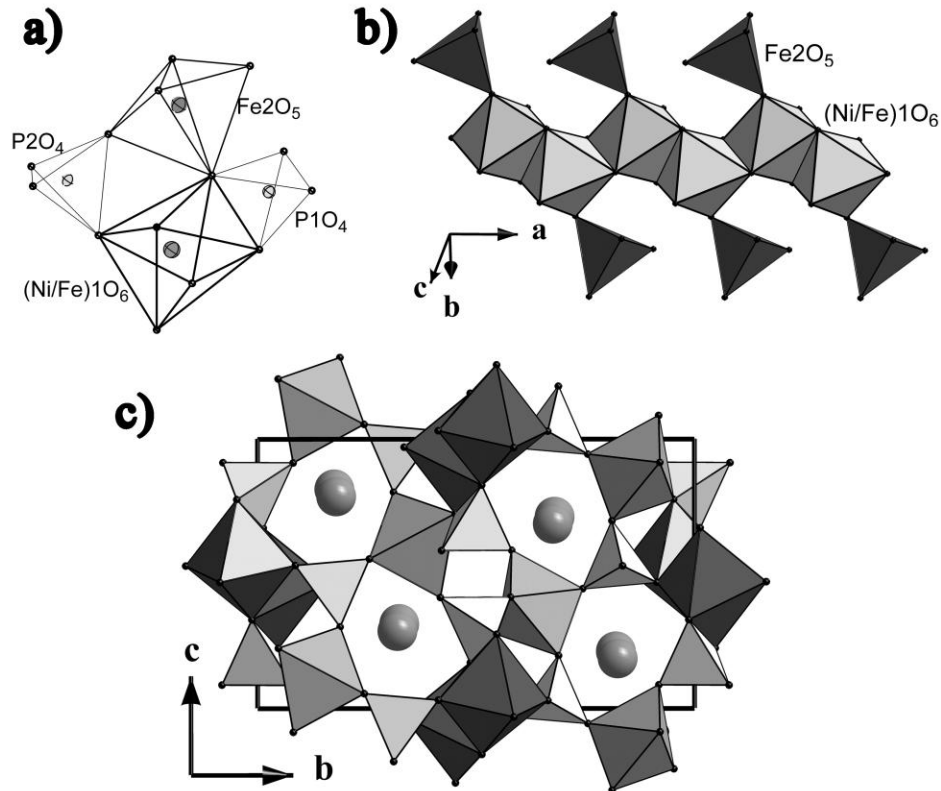


Рис. 4.18. Принцип зв'язування PO_4 –тетраедрів, Fe_2O_5 та $(\text{Ni/Fe})\text{O}_6$ -поліедрів – (a), формування зигзагоподібних ланцюгів в структурі – (b) та проекція структури на площину bc – (c) для фосфату $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (калій показано, як сірі кулі).

Позиція K1B розташована поблизу осі K1A–K1A (вздовж a) з найкоротшими відстанями між позиціями K1A–K1B (0.44(2) Å), K1A–K1Aⁱ (4.74(2) Å) та K1B–K1Aⁱ (5,102(3) Å) (рис. 4.19a).

Слід відмітити, що розщеплення позиції катіонів калію і його розподіл по двох підпозиціях K1A і K1B очевидно зумовлено заміщенням йонів Ni йонами Fe в позиції (Ni/Fe)1, оскільки ступінь заселення позицій K1B і Fe1 є

однаковим і становить 0,07. При заселенні катіонами калію позиції K1B змінюються відстані K–O, а також Δd та $\Delta\Omega$ (табл. 4.10): незмінними залишаються лише відстані K1–O7ⁱ, O6, O8ⁱⁱ (в межах 0.03–0.06 Å, $\Delta\Omega$ = 0.11–0.69%), значно слабшають зв'язки K1–O7^{iv} (Δd = 0.39 Å, $\Delta\Omega$ = 2.3%) та зменшується відстань K1–O6^{vi} (0.39 Å, $\Delta\Omega$ = 2.69%). Як результат, катіон калію «рухається» в напрямку грані O3^v–O6^{vi}–O8ⁱⁱ [Fe₂O₆]-поліедру (рис. 4.19 b, c).

Таблиця 4.10.

Відстані K–O та значення Ω і їх зміни в координаційних поліедрах катіонів калію в позиціях K1A і K1B в структурі $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$

	K1A-O		K1B-O		K1A→K1B	
	d, Å	Ω , %	d, Å	Ω , %	Δd , Å	$\Delta\Omega$, %
O7 ⁱ	2.7506(17)	12.24	2.689(11)	12.93	0.06	0.69
O1 ⁱⁱ	2.838(3)	11.17	3.25(2)	7.83	0.59	3.34
O2 ⁱⁱⁱ	2.8526(18)	11.79	3.042(16)	9.84	0.19	1.95
O6	2.8706(16)	12.65	2.844(12)	12.32	0.03	0.33
O5 ⁱ	2.889(2)	9.20	3.134(18)	7.15	0.25	2.05
O8 ⁱⁱ	2.9230(17)	9.46	2.869(11)	9.57	0.05	0.11
O7 ^{iv}	3.177(3)	5.53	3.569	3.23	0.39	2.30
O1 ^v	3.209(2)	6.93	3.005(15)	8.58	0.20	1.65
O3 ^v	3.289(2)	6.61	3.049(17)	8.15	0.24	1.54
O4 ⁱⁱ	3.443	3.85	3.622	3.05	0.18	0.80
O5	3.567	4.99	3.231	7.38	0.34	2.39
O6 ^{vi}	3.752	3.65	3.36(2)	6.34	0.39	2.69

Коди симетрії: (i) -1+x, y, z; (ii) -x, -1/2+y, 3/2-z; (iii) x, 1/2-y, 1/2+z; (iv) -1+x, 1/2-y, 1/2+z; (v) 1-x, -1/2+y, 3/2-z; (vi) x, 1/2-y, -1/2+z.

Іншою цікавою особливістю структури дослідженого фосфату $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ є присутність у його складі двовалентного феруму, який частково заміщає йони нікелю. Поява Fe^{II} у розплаві очевидно викликана присутністю молібдату в системі та, очевидно, і є рушійною силою у формуванні дослідженого фосфату. Факт часткового відновлення феруму до двовалентного стану та його стабілізація в складі фосфату також була зафіксована і у випадку фосфату $\text{KMg}_{0.09}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.91}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ [276].

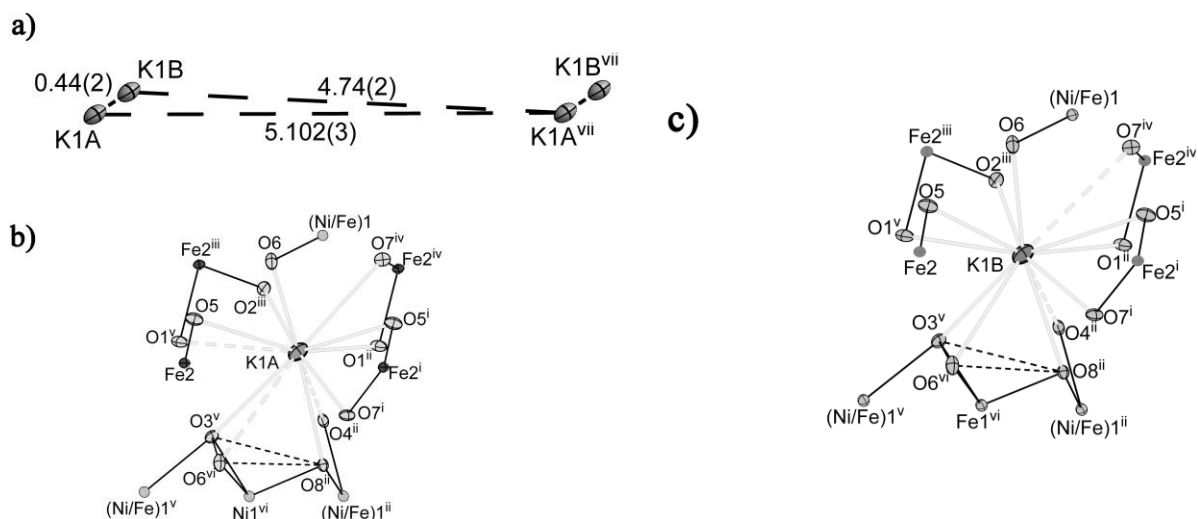


Рис. 4.19. Принцип розміщення підпозицій K1A та K1B – (a) та координаційне оточення катіонів калію в позиціях K1A – (b) та K1B – (c) в структурі $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$.

Таким чином, в основі каркасу синтезованого фосфату $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$, як і у випадку відомих аналогів $\text{KM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ знаходяться будівельні елементи $[\text{MO}_5]$, $[\text{MO}_6]$ і $[\text{PO}_4]$. Однак, для сполук $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{K, Rb}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Fe, Mg, (Fe/Mg), Cu}$) дві $[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_5]$ тригональні біпіраміди поєднані через спільні оксигенові вершини з утворенням $[\text{M}^{\text{II}}_2\text{O}_8]$ -димеру. Такі блоки зв'язані між собою FeO_6 -октаедрами у зигзагоподібні ланцюги, які об'єднано PO_4 -тетраедрами в тривимірні каркаси, що пронизані каналами, в яких розміщені катіони калію.

У випадку ж дослідженої структури $[\text{MO}_5]$ і $[\text{MO}_6]$ -поліедри формують дво- та тривалентні метали. Отже, ключову роль в принципах формування аніонної підґратки $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]^-$ відіграє природа полівалентної пари $\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}}$ та катіони калію.

4.6 Вплив природи катіону лужного металу на принципи каркасоформування складних фосфатів на основі M^{II} - M^{III} .

Детальний аналіз будови синтезованих натрій-, калій- та рубідійвмісних фосфатів на основі пар дво- та тривалентних металів показав, що природа лужного металу суттєво впливає на процес каркасоформування складних фосфатів за однакових умов (співвідношень компонентів, температури та швидкості охолодження) їх утворення. Це відображається на «здатності» лужного металу впливати на локальне оксигенове оточення каркасоформуючих металів, що в подальшому визначає принцип пов'язування структурних елементів у тривимірний каркас. При цьому такий вплив є можливим лише за умови можливості прояву певної «гнучкості» щодо формування оксигенових поліедрів структуроформуючих полівалентних металів.

Так, у випадку натрійвмісних фосфатів на основі пар металів $M^{\text{II}} + M^{\text{III}}$ формуються NASICON-ові фази, каркаси яких сформовані з поліедрів $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_6$. При зростанні йонного радіусу лужного металу у випадку калію, реалізується можливість його впливу на локальне оксигенове оточення каркасоформуючих металів, зокрема феруму з формуванням FeO_5 -поліедру, що визначає утворення інших типів структурних блоків і каркасу в цілому (рис. 4.20). Зростання координаційної ємності катіонів рубідію сприяє формуванню поліедрів MO_4 та їх зв'язуванню у каркаси цеолітового типу (сполуки $\text{Rb}_2M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$), однак є недостатнім для зміни локального оточення тривалентного феруму для утворення такого типу сполук (рис. 4.20). Як зазначалося в розділі 3, за однакових умов у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^{\text{II}}\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ формується подвійний дифосфат рубідію-феруму, кристалічний каркас якого побудований з октаедрів FeO_6 , а для алюмінію та галію синтезовано цеолітові фази. Можливості змінювати координаційне оточення феруму з формуванням FeO_4 -тетраедрів відмічено у випадку ще більшого за розмірами катіону цезію [74].

Таким чином, для досліджених розчин-розплавів систем $M^I_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ (M^I – Na, K, Rb; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Fe, Mn, Al, Ga) встановлено можливість впливу на процеси каркасоформування складних фосфатів, у тому числі і в умовах розчин-розплавної кристалізації. Показано, що шляхом варіювання природи катіону лужного металу можна впливати на локальне оточення структуроформуючих атомів полівалентних металів. Це у подальшому дозволить одержувати сполуки заданої будови (NASICON-и чи цеоліти) та властивостями (йонпровідними, каталітичними чи іншими).

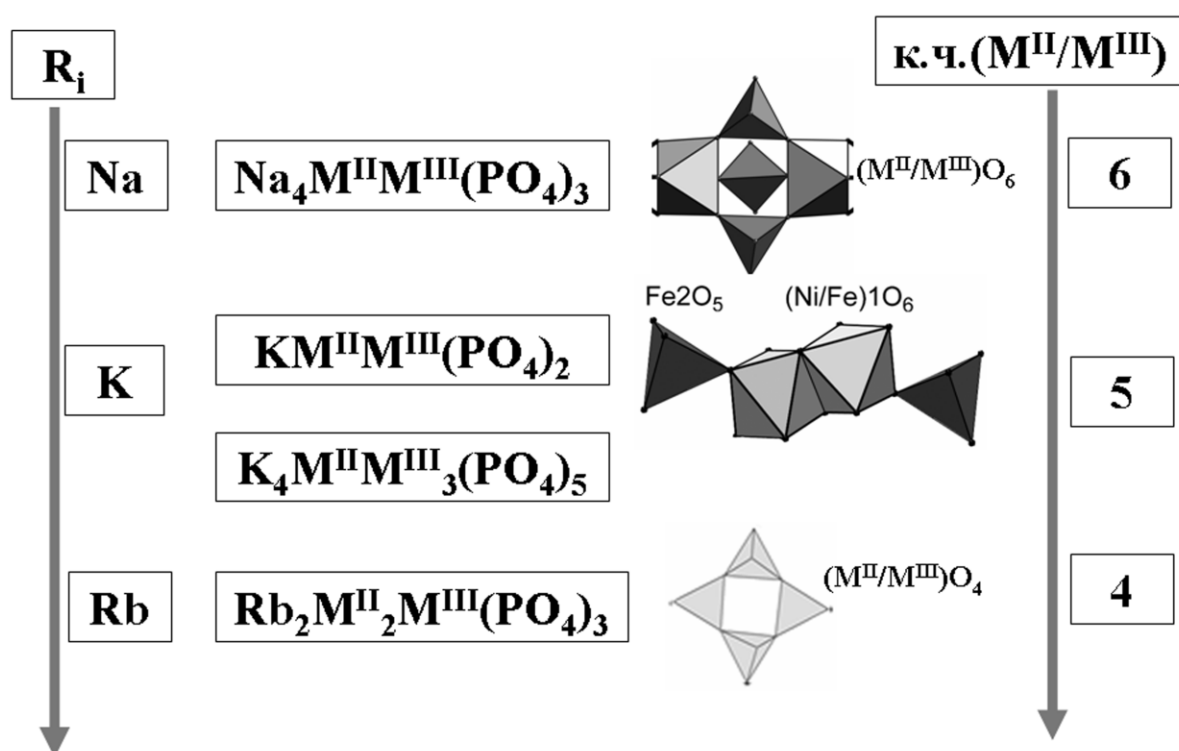


Рис. 4.20. Зміна локального координаційного оточення атомів каркасоформуючих металів в структурах складних фосфатів синтезованих у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^I – Na, K, Rb, M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, M^{III} – Fe, Al, Ga) по мірі збільшення розмірів катіонів лужного металу.

4.7 Короткі висновки.

1. Детальний аналіз результатів дослідження особливостей структури ряду нових різнометалічних фосфатів складу $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, що належать до структурного типу NASICON, показав:

- за умови близькості йонних радіусів каркасоформуючих металів (M^{II} та M^{III}) формуються будівельні блоки $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3]$ зі змішаних $(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_6$ -поліедрів з утворенням сполук у пр. гр. $R \bar{3}c$ ($\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Mn}$ та $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Y}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Cu}$);

- у випадку значної різниці йонних радіусів каркасоформуючих металів відбувається утворення різних блоків $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3]$ та $[\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3]$ за участю металів одного типу, що призводить до пониження симетрії каркасу і формування сполук у пр. гр. $R 3_2$ ($\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn}$).

2. Дослідження будови нових фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$) виявило, що при частковому гетеровалентному заміщенні йонів нікелю йонами алюмінію чи галію у вихідній матриці $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ змінюється локальне оксигенове оточення різновалентних металів з формуванням підпозицій для атомів оксигену та конформація дифосфатної групи. Встановлено формування нового структурного типу для сполук з аніонною підґраткою $[\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2]^{4-}$.

3. Встановлені особливості будови фосфату $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, а саме формування кристалічного каркасу з димерів $(\text{Fe/Ca})_2\text{O}_{10}$, $(\text{Na/Ca})\text{O}_6$ -октаедрів та PO_4 -тетраедрів свідчать про його приналежність до алюодитового сімейства сполук, вказують на схильність йонів кальцію до формування конденсованих угруповань, а також пояснюють відсутність таких каркасів для решти досліджених двовалентних металів.

4. Результати рентгеноструктурного дослідження фосфату $\text{K}_{3,8}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}(\text{PO}_4)_5$, який належить до нового структурного типу, показали, що його кристалічний каркас побудований з $[(\text{Ni/Fe})\text{O}_6]$ -октаедрів і $[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ -поліедрів (мають слабо деформоване тригонально-біпірамідальне

оксигенове оточення). Можливість формування останніх і є визначальним щодо існування ізоструктурних сполук.

5. Детальний аналіз особливостей будови синтезованих складних фосфатів за участю різних катіонів лужних металів на основі пар дво- та тривалентних металів відмінної природи показав, що загальною закономірністю є значний вплив катіону лужного металу по мірі зростання його розмірів та координаційної ємності (від натрію до рубідію) на локальне оточення каркасоформуючих металів (зміна к.ч. від 6 до 4) та принципи їх поєднання в тривимірні каркаси, що передбачає наявність у них суттєво різних властивостей.

РОЗДІЛ 5.

РОЛЬ ЛУЖНОГО МЕТАЛУ У ФАЗОФОРМУВАННІ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ ПАР $Ti - M^{II}$ ТА $Ti - M^{III}$

З огляду на важливість використання Ti -вмісних фосфатів в якості йонпровідних матеріалів ($NaTi_2(PO_4)_3$ – пр. гр. $R-3c$ та $Na_5Ti(PO_4)_3$ – пр. гр. $R3_2$ з NASICON-овим типом каркасу), стійких кристалічних матриць для захоронення радіоактивних ізотопів (фосфати лангбейнітового типу $KTi_2(PO_4)_3$, $K_2Ti_2(PO_4)_3$), а також нелінійно-оптичних матеріалів ($KTiOPO_4$) у сукупності з технологічністю та дешевизною таких сполук необхідним є поглиблення уявлень про роль катіону лужного металу у формуванні титанвмісних сполук та можливості впливу на їх властивості шляхом модифікування їх складу. В більшості випадків для натрійвмісних систем проведено лише епізодичні дослідження гетеровалентного заміщення титану іншими йонами та його вплив на властивості сполук. В результаті систематичних досліджень кристалізації багатокомпонентних систем $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$ синтезовано значну кількість різнометалічних фосфатів лангбейнітового типу, встановлено кристалографічні критерії їх утворення і показано перспективи використання в якості стійких матриць для захоронення радіоактивних відходів [74].

З метою встановлення ролі катіону лужного металу у каркасоутворенні складних фосфатів на основі пар $Ti + M^{II}$ (чи M^{III}) досліджено особливості фазоформування у відповідних Na -, Rb - та Cs -вмісних фосфатних системах. Аналіз, систематизація та узагальнення одержаних результатів у сукупності з літературними даними дозволить сформулювати основні критерії для направлено одержання складних фосфатів різного складу, будови та властивостями. В даному аспекті важливим також є застосування змішаних лужнофосфатних систем, дослідження для яких взагалі не проводились.

5.1 Кристалічні фази у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}(M^{\text{III}}_2\text{O}_3)$ ($M^{\text{II}}-\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr}$, $M^{\text{III}}-\text{Fe, Al, Ga, Bi}$).

Взаємодія у системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ ($M^{\text{II}}-\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr}$). Дослідження закономірностей фазоутворення у наведених системах проводили при змінних значеннях мольних співвідношень $\text{Na/P} = 0,80-1,3$, $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0-5,0$, $\text{Ti/P} = 0,10-0,30$ в діапазоні температур $1000-780^\circ\text{C}$.

Встановлено, що у розрізі $\text{Na/P} < 1,0$ повного розчинення TiO_2 , навіть при його низькому вмісті (значення $\text{Ti/P} = 0,15$) не відбувається, що може бути пов'язано з низькою розчинною здатністю розплавів в ультрафосфатній області. І якщо, навіть, при незначній кількості оксиду титану $\text{Ti/P} = 0,10$ вдається досягнути гомогенності в системі, однак формування складних фосфатів не відбувається із-за склування. Підвищення лужної складової розплаву ($\text{Na/P} = 1,0$) дозволяє підвищити розчинність у системі до вмісту $\text{Ti/P} = 0,15$ з формуванням твердих розчинів $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ на фоні значної кількості нерозчинного у воді скла (додаток 5.1а), при збільшенні значення $\text{Ti/P} = 0,30$ відбувається забруднення фосфатів нерозчинним TiO_2 , про що свідчать дані порошкової рентгенографії (додаток 5.1б).

Оптимальними умовами для одержання фосфатів $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ виявилися мольні співвідношення $\text{Na/P} = 1,2$, $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$ та $\text{Ti/P} = 0,15$. При цьому останні фосфати формуються у вигляді кристалів світло-коричневого кольору (у випадку кобальту), світло-зелених (для нікелю) та безбарвних (для магнію та цинку). За даними елементного аналізу для окремих кристалів встановлено, що значення $x < 0,1$, а розраховані параметри комірок (гексагональна сингонія, пр. гр. $R-3c$) практично не залежать від природи двовалентного металу та є досить близькими до відповідних, що наведені у літературі для чистого $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [3]. Ці результати вказують, що метод розчин-розплавної кристалізації може бути використаний лише для легування кристалів складних фосфатів NASICON-ового типу йонами двовалентних металів.

Положення та відносна інтенсивність коливальних мод в ІЧ-спектрах синтезованих $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ є близькими та вказують на присутність у їх складі аніону ортофосфатного типу (рис. 5.1). Смуги в частотній області: $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ віднесено до симетричних та асиметричних валентних коливань PO_4 -тетраедру (ν_s і ν_{as}), а в діапазоні $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ до деформаційних коливань ($\delta(\text{P-O})$).

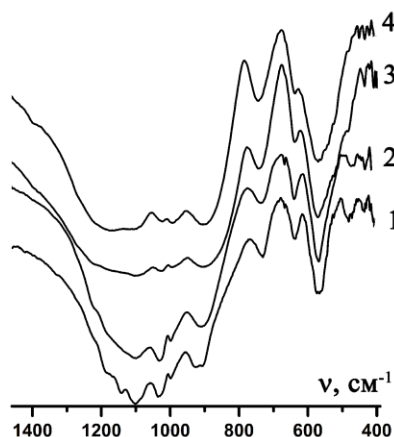


Рис. 5.1. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,1$) (M^{II} – Zn (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3) та Mg (крива 4)).

Підвищення лужності у розплаві до $\text{Na/P} = 1,3$, сприяє швидкому розчиненню суміші оксидів титану та двовалентного металу, навіть до значень $\text{Ti/P} = 0,30$ та $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$, однак, це не призводить до кристалоутворення при їх охолодженні аж до температур їх застигання ($600\text{--}520^\circ\text{C}$).

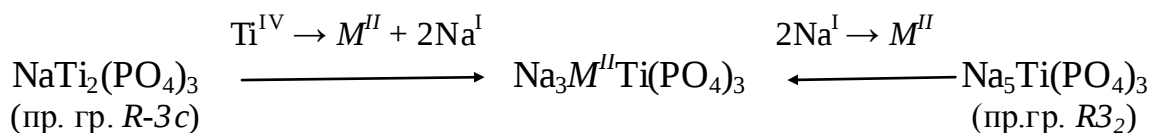
Деяко відмінний характер взаємодії зафіксовано у випадку систем, що містили кальцій чи стронцій кристалізацію в яких досліджували в діапазоні $\text{Na/P} = 0,9\text{--}1,3$, $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$, $\text{Ti/P} = 0,15$ чи $0,20$ та температур $1000\text{--}740^\circ\text{C}$. Як і у випадку вищеописаних систем, для розплавів з $\text{Na/P} = 0,9$ формуються фосфати $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ забрудненні вихідним TiO_2 , а при підвищенні Na/P до $1,0$ одержано тверді розчини $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. *R-3c*) та залишається нерозчинне у воді фосфатне скло.

Зростання кількості натрію у розплаві до $\text{Na/P} = 1,2$ при $\text{Ti/P} = 0,15$ не впливає на склад кристалічних фаз – $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ та залишається

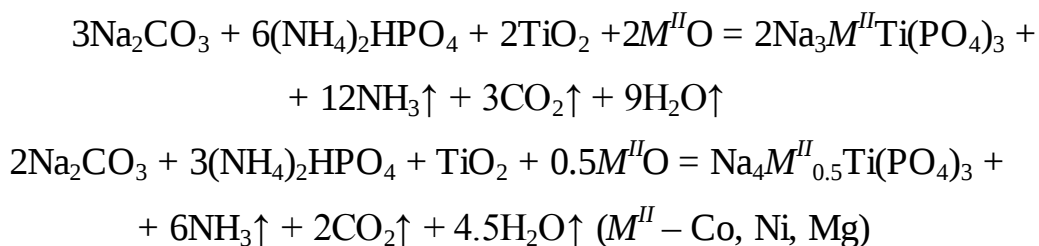
нерозчинне скло. При збільшенні кількості різновалентних металів у розплаві до $\text{Ti/P} = 0,20$ та $M^{II}/\text{Ti} = 1,0$ формуються фосфати $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, що кристалізуються в пр. гр. $R3_2$ та нерозчинне у воді фосфатне скло. Слід відмітити, що кількість останнього є значно більшою у випадку Sr-вмісної системи. Відсутність кристалічних фаз зафіксовано при $\text{Na/P} = 1,3$.

Таким чином, загальною закономірністю для систем $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr) є формування складних фосфатів NASICON-ового структурного типу склад яких залежить від природи двовалентного металу. У випадку d -металів чи магнію вирошено монокристали $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{II}_x(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R-3c$) з відносно низьким ступенем заміщення титану двовалентними металами. Для систем, що містили кальцій чи стронцій одержано фосфати $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Ca та Sr), що належать до пр. гр. $R3_2$. Така відмінність у формуванні складних фосфатів з різним ступенем заміщення та симетрією каркасів пов'язана з більшою різницею у розмірах титану ($0,605 \text{ \AA}$) [292] та лужноземельних металів ($1,00 \text{ \AA}$ для Ca та $1,18 \text{ \AA}$ для Sr), ніж це для магнію ($0,72 \text{ \AA}$) чи $3d$ -металів ($0,745 \text{ \AA}$ для кобальту та $0,69 \text{ \AA}$ для нікелю), що зумовлює формування двох типів TiO_6 і $M^{II}\text{O}_6$ -поліедрів та їх поєднання у нецентросиметричні каркаси.

З метою підвищення ступеня заміщення титану двовалентними металами (d -металами чи магнієм) з формуванням каркасів різної симетрії проведено синтез фосфатів: $\text{Na}_4M^{II}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) із застосуванням розплавного та твердофазного методів. У випадку фосфатів $\text{Na}_4M^{II}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ передбачалося незначне підвищення ступеня заміщення атому в каркасоформуючій позиції, а в другому - збільшення кількості двовалентного металу в центро- чи нецентросиметричному каркасі. Це можна відобразити схемою:

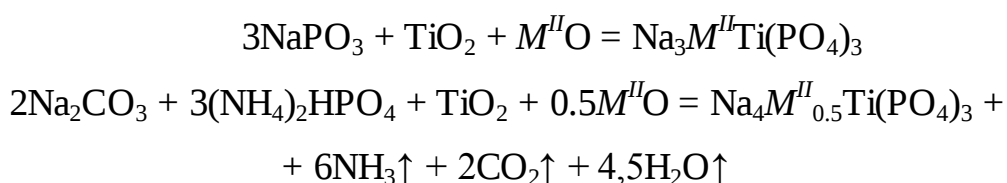


Твердофазний синтез здійснено за методикою, яку описано у підрозділі 2.1 згідно до схем:



За даними порошкової рентгенографії для синтезованих зразків, незалежно від співвідношення компонентів, встановлено формування сумішей подвійних фосфатів та присутність незначної кількості аморфної компоненти. Утворення монофазних продуктів заданих складів не відбувалося навіть при тривалому (до 60 годин) їх нагріванні при 575 °С. При спробі підвищити температуру взаємодії відбувалося плавлення низькоплавких компонентів суміші. Таким чином, не вдалося підвищити ступінь заміщення титану двовалентними металами в матриці NASICON-ового типу до складів $\text{Na}_4M^{\text{II}}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_3M^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ для *d*-металів та магнію в умовах розчин-розплавної кристалізації та твердофазного синтезу.

При застосуванні розплавного методу для синтезу $\text{Na}_3M^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{\text{II}}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ згідно схем:



встановлено утворення та виділено в чистому вигляді фосфат $\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$, що кристалізується в пр. гр. $R\bar{3}_2$. Для решти досліджених двовалентних металів одержано дво- чи трикомпонентні суміші складних фосфатів в залежності від природи двовалентного металу (табл. 5.1). Такі, системи можуть мати практичне значення, оскільки являють собою скло-керамічні композити з комбінованими йон-провідними та електрохімічними властивостями.

Таблиця 5.1

Фазовий склад продуктів відпалу стехіометричних стекол складів

$\text{Na}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ при температурі 650°C.

Склад вихідної шихти	Фазовий склад продукту відпалу
$\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$
$\text{Na}_4\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{5+x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + *$
$\text{Na}_3\text{CoTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3 + \text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7) + *$
$\text{Na}_4\text{Co}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	
$\text{Na}_3\text{NiTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
$\text{Na}_4\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	

*-аморфна компонента

Взаємодія у системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Y}$). Досліджували варіюючи лужність розплавів Na/P від 0,5 до 1,2 та незмінному вмісті різновалентних металів $\text{Ti}/\text{P} = 0,2$, $\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}} = 1,0$. Встановлено, що фазовий склад продуктів взаємодії залежить від вихідного співвідношення компонентів та природи тривалентного металу.

У збагачених оксидом фосфору розплавах формується лише подвійний ортофосфат $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. *R-3c*) у суміші з вихідним TiO_2 кількість якого зменшується по мірі зростання лужності розплаву ($>10\%$ мас. при $\text{Na}/\text{P} = 0,5$ та $\sim 5\%$ мас при $\text{Na}/\text{P} = 0,9$). В розрізі $\text{Na}/\text{P} = 0,9$ для алюмінію та галію формується нерозчинне у воді фосфатне скло, а для Fe-місного – NaFeP_2O_7 .

Оптимальними для формування складних фосфатів на основі титану та більшості тривалентних металів виявилися співвідношення: $\text{Na}/\text{P} = 1,0$, $\text{Ti}/\text{P}=0,2$ та $\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}}=1,0$. Так, за даними порошкової рентгенографії у Al, Ga чи Fe-вмісних розчин-розплавах синтезовані фосфати $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$, ($0,3 < x < 0,7$) кристали яких для феруму є світло-жовтими. У випадку Mn-вмісної системи одержано кристали фіалкового кольору, однак дані елементного аналізу свідчать про відсутність у їх складі мангану. Це може вказувати на перебіг окисно-відновних процесів у присутності мангану, що сприяють появі тривалентного титану та його стабілізації у матриці NASICON-ового типу.

Рентгенограми для синтезованих фосфатів індексовано в гексагональній сингонії (пр. гр $R\text{-}3c$), а розраховані параметри комірки корелюють з розмірами тривалентного металу (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Параметри елементарних комірок для фосфатів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$
(гексагональна сингонія, пр. гр. $R\text{-}3c$).

M^{III}	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$R(\text{M}^{\text{III}}), \text{\AA}$
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	8,455(5)	21,758(2)	$\text{Ti}^{4+} - 0,605$
$\text{Na}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	8,432(4)	21,566(6)	$\text{Al}^{3+} - 0,535$
$\text{Na}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Ga}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$	8,469(5)	21,589(2)	$\text{Ga}^{3+} - 0,620$
$\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$	8,559(3)	21,744(7)	$\text{Fe}^{3+} - 0,645$

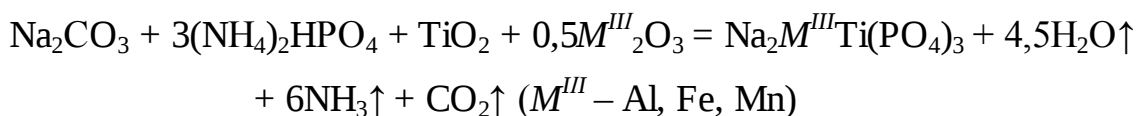
Суттєво відмінними виявилися результати одержані у ітрієвмісному розплаві у розрізі $\text{Na/P} = 1,0$. Так, при внесенні фториду ітрію у розплав при 900°C , спостерігається формування кристалів YPO_4 , а подальше пониження температури викликає кристалізацію $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ по положенню та відносній інтенсивності спостережуваних коливальних мод є подібними між собою і до відповідних для $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ та свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону.

Особливістю розчин-розплавів, що містили тривалентні метали є склування при підвищенні лужності розплавів до $\text{Na/P} = 1,2$, в той час, як для двовалентних металів в даному розрізі спостерігалось формування чистих фосфатів.

Таким чином, аналіз результатів дослідження особливостей формування складних фосфатів за участю пари $\text{M}^{\text{III}} + \text{Ti}$ у натрій фосфатних розчин-розплавах виявив утворення кристалічних фаз NASICON-ового типу для алюмінію, галію та феруму. Особливості будови фосфату $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$ досліджено РСА та розглянуто у розділі 6.

Для встановлення можливості формування NASICON-ових фаз складу $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ застосовано метод твердофазного синтезу у тому числі і для мангану, згідно схеми:



Результати дослідження фазового складу продуктів взаємодії одержаних при нагріванні при 650 °С протягом 20 годин показали формування багатокомпонентних сумішей подвійних фосфатів натрію та титану чи Al і Fe. Подальше підвищення температури призводило до плавлення суміші. У випадку Mn-вмісного зразку плавлення суміші фосфатів відбувалося вже при 550°С. Одержані результати вказують на реалізацію різних механізмів формування кристалічних фаз в умовах кристалізації розчин-розплавів та твердофазної взаємодії. В першому випадку присутність у розплаві титану та тривалентного металу сприяє утворенню фосфатів за їх участю, а формування стійких подвійних фосфатів на початкових стадіях твердофазної взаємодії обмежує одержання в таких умовах цільових фаз.

5.2 Закономірності фазоформування у системах

$\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$).

Взаємодія у системах $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr}$). Досліджуючи розчинну здатність рубідійфосфатних розплавів по відношенню до суміші $\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ встановлено, що гомогенність у системах при $\text{Rb/P} \geq 1.0$ досягалась при їх нагріванні при температурі 1000°С протягом 30-40 хв, а при внесенні карбонатів лужноземельних металів розчинення TiO_2 відбувалося в момент плавлення вихідної шихти при 1000°С. Загальною закономірністю для усіх досліджених багатокомпонентних рубідійвмісних розчин-розплавів є підвищення їх розчинної здатності зі зростанням кількості рубідію у розплаві (мольного співвідношення Rb/P).

Фазоформування у таких розплавах досліджено при різних співвідношеннях Rb/P в межах значень від 0,5 до 1,3 та $Ti/P = 0,15-0,30$, $Ti/M^{II} = 1,0$. Встановлено, що фазовий склад продуктів кристалізації залежить від мольного співвідношення Rb/P та природи двовалентного металу.

Дослідження розчин-розплавів збагачених фосфатною компонентою (Rb/P = 0,5) передбачало використання ортофосфорної кислоти і попереднє нагрівання вихідної шихти до 200°C для видалення основної кількості води та поступове підвищення температури до 1000°C. Встановлено, що при нагріванні таких розчин-розплавів до 850°C відбувається розчинення лише оксиду двовалентного металу з одночасним формуванням забарвлених кристалів та залишається незначна кількість вихідного TiO_2 , навіть при підвищенні температури до 1000°C. При охолодженні розплавів до температури 850°C відбувався ріст утворених кристалів, а їх застигання спостерігалось при 800°C. За даними порошкової рентгенографії встановлено формування $RbTi_2(PO_4)_3$, (гексагональна сингонія, пр.гр. $R-3c$) при незначному залишку TiO_2 , а присутність аморфної компоненти відображається у широкому галі в діапазоні $2\theta = 20-35^\circ$ (додаток 5.2). Останню також фіксували у вигляді шматків скла довільної форми за допомогою оптичної мікроскопії. Розраховані параметри комірки для $RbTi_2(PO_4)_3$ $a = 8,239(2)$ та $c = 23,563(3)$ Å синтезованого у присутності різних двовалентних металів є близькими до відповідних, що є наведеними в базі даних ICDD (#00-082-2264) та в літературі [62]. При підвищенні мольного співвідношення Rb/P до 0,85 зростає розчинна здатність розплавів, що сприяє зменшенню кількості вихідного TiO_2 в складі одержаних сумішей кристалічних фаз, основною в яких є $RbTi_2(PO_4)_3$. Одержані результати вказують, що основним структуроформуючим елементом виступає чотиривалентний титан, а двовалентний метал присутній лише в кількостях легуючої добавки захопленої при рості монокристалів. На користь останнього свідчить забарвлення монокристалів фосфату $RbTi_2(PO_4)_3$

виращених у нікель- та кобальтвмісних системах. Світло-жовте забарвлення кристалів $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ одержаних у Cu-вмісних розчин-розплавах вказує на присутність в них одновалентної міді. Більш детально ці результати розглянуто в нашій роботі [310]. Часткове відновлення Cu(II) до Cu(I) із стабілізацією останнього в структурі складних фосфатів раніше також було відмічене при формуванні фосфатів за участю титану та калію лангбейнітового структурного типу [78]. Ці результати вказують, що в кислій області для фосфатних розплавів, що містять пари різновалентних металів $\text{Ti} + \text{M}^{\text{II}}$ формування кристалічних фаз відбувається лише за участю чотиривалентного титану.

Вплив природи двовалентного металу на характер взаємодії виявлено в метафосфатному розрізі ($\text{Rb/P} = 1,0$): для Mg чи Ni нижче 850°C , зафіксовано формування кристалів тетраедричної форми – зелених (для Ni) або безбарвних (для Mg) (рис. 5.2). Індесування порошкових рентгенограм здійснено в кубічній сингонії (пр. гр. $P2_13$), а розраховані параметри комірки наведено у таблиці 5.3 (приклад рентгенограми для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ наведено у додатку 5.3).

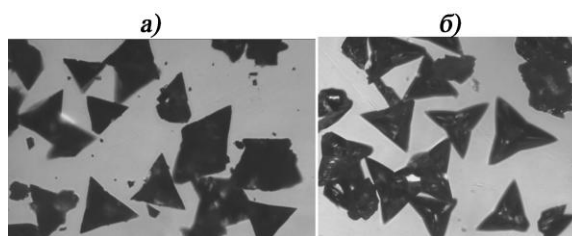


Рис. 5.2. Фотографії синтезованих монокристалів: $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (а) чи $\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (б) (збільшення в 20 разів).

Таблиця 5.3.

Параметри елементарних комірок для фосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$)

Фосфат	$a, \text{\AA}$
$\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	9,922(6)
$\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	9,938(6)

За даними елементного аналізу для синтезованих кристалів встановлено, що мольне співвідношення $\text{Rb} : \text{M}^{\text{II}} : \text{Ti} : \text{P}$ становить $2,0 : 0,5 : 1,5 : 3,0$, що передбачає загальну формулу $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ni}$).

Присутність ортофосфатного аніону в складі $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}$ чи Ni) підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Положення та відносна інтенсивність спостережуваних смуг коливань в спектрах синтезованих сполук є близькими: смуги в області частот $1150\text{-}900\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедру PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{-}690\text{ см}^{-1}$ – відповідні деформаційні коливання (додаток 5.3).

За даними ТГ/ДТА для вперше синтезованого $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ встановлено, що температура плавлення є вище 1100°C , а втрата маси близько 2% обумовлена видаленням сорбованої води, що залишається після відмивання одержаних кристалів від залишків фосфатного розплаву дистильованою водою (рис. 5.3).

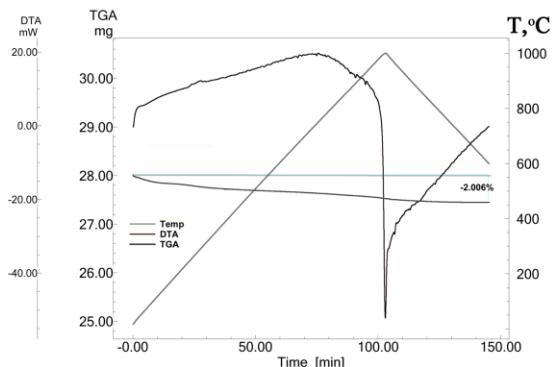


Рис. 5.3. Термограма для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

У Cu - чи Zn -вмісних розчин-розплавах при $\text{Rb/P} = 1,0$ та $\text{Ti/P} = 0,15$ та $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$ при 830°C одержано кристали у формі пластин, безбарвних для Zn та блакитних для Cu (додаток 5.4). Дані порошкової рентгенографії та елементного аналізу для окремих кристалів свідчать про формування змішаноаніонних фосфатів $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$, легованих купрумом ($<1\%$ ат.) або цинком ($<5\%$ ат.). Слід відмітити, що експериментально отриманий набір рефлексів для синтезованих фосфатів практично співпадає з наведеним у базі порошкових даних ICDD (#00-082-1033) для $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Про присутність P_2O_7 -груп у складі вирощених монокристалів свідчать коливальні моди в їх ІЧ-спектрах в області $800\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (симетричні коливання зв'язку P-O-P (ν_s)), а складний характер спектру в області $1220\text{--}900\text{ см}^{-1}$ пояснюється перекриванням смуг симетричних та асиметричних коливань (ν_s та ν_{as}) тетраедру PO_4 та PO_3 в P_2O_7 -групі (додаток 5.4).

Суттєво змінюється характер взаємодії при збільшенні кількості полівалентних металів у розплавах ($Ti/P = 0,3$ та $Ti/M^{II} = 1,0$), що значніше підсилює «позицію» титану та повністю нівелює присутність двовалентних металів у фазоформуванні з утворенням $RbTiOPO_4$. Розраховані параметри комірки для якого (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pna2_1$): $a = 12,995(4)\text{\AA}$, $b = 6,523(5)\text{\AA}$, $c = 10,673(7)\text{\AA}$ практично співпадають з відповідними з бази ICDD (#00-081-0552). Ці дані, а також безбарвність кристалів одержаних у розплавах, що містили кобальт та нікель свідчать про відсутність двовалентних металів у складі одержаних кристалів. Слід також відмітити, відсутність вихідного оксиду титану у складі одержаних кристалічних фаз. Це свідчить про високу розчинну здатність розплаву у розрізі $Rb/P = 1,0$.

Зростання кількості рубідію до співвідношення $Rb/P = 1,2$ ще більше підсилює його вплив на взаємодію у системах. Зокрема, понижується температура застигання розплавів, що дозволяє, наприклад, одержувати монокристали $Rb_3Ti_3O(PO_4)_3(P_2O_7)$ леговані Cu суттєво більших розмірів (до 3 мм) у порівнянні з відповідними, що одержано у розрізі $Rb/P = 1,0$. Для решти двовалентних металів при охолодженні до $730\text{ }^\circ\text{C}$ зафіксовано формування кристалів у вигляді паличок – фіалкових для нікелю, темно-синіх – для кобальту та безбарвних – для цинку (рис. 5.4).

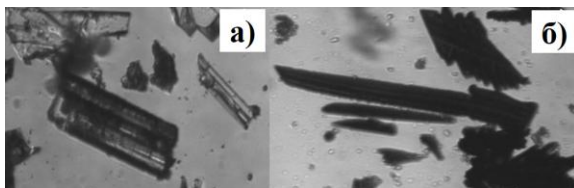


Рис. 5.4. Фотографії монокристалів $RbZnPO_4$ (а) та $RbCoPO_4$ (б) (збільшення в 20 разів).

Результати порошкової рентгенографії засвідчили формування монофазних зразків ізоструктурних подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M^{II} – Co, Ni, Zn) (додаток 5.5), рентгенограми для яких індексовано в орторомбічній сингонії, а розраховані параметри їх елементарних комірок наведено у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4.

Розраховані параметри елементарних комірок для синтезованих подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (орторомбічна сингонія).

Фосфат	a , Å	b , Å	c , Å
RbMgPO_4	8,934(5)	8,850(1)	5,428(9)
RbCoPO_4	8,977(2)	8,849(2)	5,423(1)
RbNiPO_4	9,090(7)	8,885(5)	5,230(5)
RbZnPO_4	8,918(1)	8,824(5)	5,378(5)

Аналіз літературних даних щодо відомостей про фосфати $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ показав їх приналежність до цеолітового сімейства сполук. Особливістю будови останніх є тетраедричне оксигенове оточення двовалентних металів. Експериментально це також було підтверджено і для синтезованого RbCoPO_4 з використанням методів електронної спектроскопії дифузного відбиття (асиметрична смуга в області 450-750 нм, відповідає $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ переходу) (рис. 3.10), ІЧ-спектроскопії (коливальна смуга при 750 см^{-1} симетричних коливань P-O-M^{II} зв'язку) (додаток 5.5) та темно-фіалкове забарвлення RbCoPO_4 .

Таким чином, синтезовані фосфати $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ належать до цеолітового сімейства фосфатів, особливістю будови яких є тетраедричне оксигенове оточення двовалентних металів [94-95]. Це свідчить, що при зростанні кількості катіонів рубідію у розплаві підсилюється його суттєвий вплив на локальне оксигенове оточення полівалентних металів, що реалізується лише у випадку двовалентних металів.

Подальше зростання мольного співвідношення Rb/P до 1,3 зумовлює застигання розплавів нижче 550°C незалежно від природи двовалентних металів. Таку поведінку розплавів, очевидно, слід пов'язувати з їх високою розчинною здатністю у тому числі і по відношенню до кристалічних фаз, що мали б утворюватися в даній області.

Таким чином, аналізуючи одержані результати дослідження фазоформування у системах $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ слід відмітити важливу роль чотиривалентного титану у структуроформуванні, а залучення двовалентного металу відбувається лише при збільшенні кількості рубідію у розплаві. При цьому у розрізі $\text{Rb/P} = 1,3$ значний вплив рубідію на локальне оточення різновалентних металів реалізується лише у випадку двовалентних металів, що визначає формування фосфатів з цеолітовим типом каркасу.

Суттєво відмінний характер взаємодії спостерігається у випадку розплавів, що містили кальцій чи стронцій, для яких у всьому дослідженому діапазоні мольних співвідношень $\text{Rb/P} = 0,9-1,2$, та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ti/P} = 0,30$ та $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$ характерним є формування $\text{Rb}_2M^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} - \text{Ca, Sr}$). Рентгенограми синтезованих фаз індексовано в моноклінній сингонії, а розраховані параметри наведені у таблиці 5.5 співпадають з відповідними, що є в базі порошкових даних для неорганічних сполук.

Таблиця 5.5.

Параметри елементарних комірок для $\text{Rb}_2M^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} - \text{Ca, Sr}$)
(моноклінна сингонія)

	Пр.гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	ICDD №
$\text{Rb}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$P2_1/n$	10,035(2)	5,792(3)	13,079(3)	104,75	00-042-0031
$\text{Rb}_2\text{SrP}_2\text{O}_7$	$C2/c$	10,268(5)	5,874(8)	14,427(7)	116,52	00-077-0764

В ІЧ-спектрах синтезованих $\text{Rb}_2M^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($M^{\text{II}} - \text{Ca, Sr}$) (додаток 5.6.) моди в частотній області 680-700 cm^{-1} та 900-1020 cm^{-1} відповідають коливанням зв'язку P-O-P (ν_s та ν_{as}) та свідчать про присутність

конденсованого типу фосфатного аніону. Симетричні та асиметричні коливання PO_3 (ν_s та ν_{as}) спостерігаються в діапазоні 1250-1100 cm^{-1} .

Таким чином, одержані результати вказують на схильність кальцію чи стронцію до стабілізації конденсованих типів фосфатних груп, що додатково підсилюється у присутності великих за розмірами лужних металів, у тому числі катіонів рубідію.

Взаємодія у системах $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$, $M^{III} - \text{Al, Ga, Fe, Mn, Bi}$. В ході дослідження взаємодії суміші оксидів титану та тривалентних металів використано ряд тривалентних металів різної природи: розмірів ($\text{Al} - 0,535\text{\AA}$, $\text{Fe} - 0,645\text{\AA}$, $\text{Bi} - 1,03\text{\AA}$) та характерних оксигенових поліедрів у структурах складних фосфатів (тетраедрів для Al і Ga та можливим для Fe і Mn , та координаційне число 6 і вище для бісмуту). Кристалізацію розчин-розплавів проводили в межах мольних співвідношень $\text{Rb/P} = 0,5-1,2$ та $\text{Ti/M}^{III} = 1,0$.

В розрізі $\text{Rb/P} = 0,5$, як і у випадку двовалентних металів, характерним є низька розчинна здатність розплавів щодо суміші оксидів металів, що призводить до забруднення кристалічних фаз вихідним TiO_2 , а збільшення співвідношення Rb/P до 0,85 сприяє розчиненню оксидів. Загальною закономірністю для усіх систем в розрізах $\text{Rb/P} = 0,5-0,85$ є формування фосфату $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Прояв присутності тривалентного металу з утворенням фосфатів за участю обох полівалентних металів виявлено в метафосфатному розрізі $\text{Rb/P} = 1,0$. У випадку Fe нижче 870°C зафіксовано формування кристалів світло-жовтого забарвлення, а подальше пониження температури сприяло їх росту (рис. 5.5). Їх розміри на кінцевій температурі сягали 1-2 мм. За даними елементного аналізу та порошкової рентгенографії встановлено формування $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$, параметр комірки $a = 9,891(3)\text{\AA}$) у монофазному вигляді (додаток 5.7). Особливості будови синтезованого фосфату з'ясовані за результатами рентгеноструктурного аналізу і будуть розглянуті у Розділі 6. Коливальні моди у ІЧ спектрі $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ підтверджують присутність у його складі ортофосфатного типу аніону –

симетричні та асиметричні коливання PO_4 тетраедру знайдено в частотній області $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (додаток 5.7).

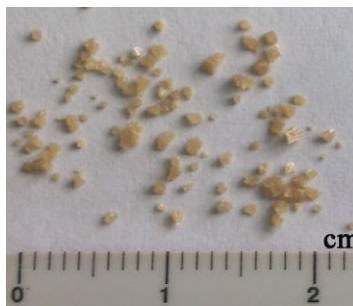


Рис. 5.5. Монокристали $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$.

При кристалізації розчин-розплавів системи $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (M^{III} – Ga, Bi) зафіксовано утворення безбарвних кристалів октаедричної форми. Результати порошкової рентгенографії показали формування кристалічних фаз, що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $Fd\text{-}3m$). За даними елементного аналізу встановлено присутність тривалентних металів.

Аналіз літературних даних виявив, що серед відомих прикладів фосфатів лужних металів та титану було одержано лише RbTiOPO_4 та CsTiOPO_4 , що належать до кубічної сингонії [311-312]. В нашому випадку, очевидно присутність тривалентного металу у еквімольній кількості з титаном ($\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}} = 1,0$) сприяє залученню їх в процес фазоформування з частковим заміщенням титану та утворенням нових фосфатів $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$. В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів широка смуга у частотній області $1200\text{--}800\text{ см}^{-1}$ є суперпозицією асиметричних та симетричних коливань (ν_{as} та ν_{s}) зв'язків P-O, а при 750 см^{-1} – $\nu(\text{Ti-O})$ та відповідні деформаційні коливання $\delta(\text{PO}_4, \text{PO}_2, \text{Ti-O}, \text{O-Ti-O})$ знаходяться в області $680\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (додаток 5.8).

Для манганвмісного розплаву у розрізі $\text{Rb}/\text{P} = 1,0$ характерним є формування орторомбічної модифікації фосфату RbTiOPO_4 (пр. гр. $Pn21a$) (ICDD #00-084-2356), кристали якого, згідно даних елементного аналізу, не містять мангану. Особливістю одержаного зразка є присутність значної

кількості нерозчинного у воді фосфатного скла, інтенсивне забарвлення якого зумовлене присутністю мангану. Це було встановлено оптичною мікроскопією та за даними порошкової рентгенографії (широке гало в області $2\theta = 25-35^\circ$ на його рентгенограмі) (додаток 5.9).

Формування чистих кристалів RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pn2_1a$) без аморфного скла є характерним і для розплавів, що містили Al, Ga, Mn чи Bi у розрізі $\text{Rb/P} = 1,2$ (приклад рентгенограми фосфату синтезованого з Mn-вмісного розплаву наведено в додатку 5.9). Для ферум-вмісної системи підвищення мольного співвідношення не впливає на характер взаємодії – утворюється лангбейнітова фаза на основі обох різновалентних металів. Для усіх досліджених тривалентних металів зростання кількості рубідію в розплавах Rb/P до 1,3 призводить до їх застигання нижче 760°C без утворення кристалічних фаз.

Таким чином, дослідження закономірностей фазоформування у розчин-розплавах $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi) показало, що оптимальним для вирощування кристалів за участю різновалентної пари Ti та M^{III} є метафосфатний розріз ($\text{Rb/P} = 1,0$). Встановлено вплив природи тривалентного металу на тип утворених кристалічних продуктів: для Fe – одержано лангбейнітову фазу; для Al та Bi – нові фосфати $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$. Такі відмінності у взаємодії слід пов'язувати з різницею у розмірах для різновалентної пари: за умови близькості йонних радіусів Ti^{4+} (0,605 Å) та Fe^{3+} (0,645 Å) відбувається формування змішаних (Ti/Fe) O_6 -поліедрів пов'язаних у лангбейнітові каркаси. У випадку Al^{3+} (0,535 Å) чи Bi^{3+} (1,03 Å) різниця в йонних радіусах є більш суттєвою, а для галію характерним є тетраедричне оксигенове оточення у фосфатних розплавах, що й накладає обмеження на формування лангбейнітових фаз за участю цих металів в умовах розчин-розплавної кристалізації. Однак, присутність алюмінію, галію чи бісмуту у розплаві зумовлює кристалізацію іншого типу кристалічної фази, що належить до кубічної сингонії – $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$, формування якої не спостерігалось у відсутності M^{III} . У розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

одержано два типи фосфатів: $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (орторомбічна сингонія, пр.гр. $Pcam$) (у діапазоні $\text{Rb}/\text{P} = 0,9-1,0$ та $\text{Ti}/\text{P} = 0,3$) та RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pna2_1$) (при $\text{Rb}/\text{P} = 1,2$).

Таким чином, додавання тривалентних металів до розчин-розплавів $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ дозволяє створити умови для кристалізації складних фосфатів, що належать до кубічних сингоній лангбейнітового типу чи $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$.

5.3 Кристалізація розчин-розплавів $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$).

На першому етапі досліджено кристалізацію розчин-розплавів системи $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ у розрізах $\text{Cs}/\text{P} = 0,9, 1,0$ та $1,2$ та фіксованому вмісті оксиду титану $\text{Ti}/\text{P} = 0,3$. Встановлено, що у збагаченій P_2O_5 області ($\text{Cs}/\text{P} = 0,9$) характерним є склування без утворення кристалічних фаз. Збільшення мольного співвідношення Cs/P призводить до утворення оксититаніл фосфатів: $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ (при $\text{Cs}/\text{P} = 1,0$) та CsTiOPO_4 (при $\text{Cs}/\text{P} = 1,2$).

За даними порошкової рентгенографії: $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ належить до орторомбічної сингонії (пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 13,595(4)$, $b = 7,283(2)$, $c = 9,473(6)$ Å – ICDD #00-081-1303), а фосфат CsTiOPO_4 – до кубічної сингонії (пр. гр. $Fd-3m$) з розрахованим параметром комірки $a = 10,074(1)$, що є близьким до відповідних з (ICDD #00-048-0017) (додаток 5.10). Цей результат вказує на ключову роль координаційної ємності катіону лужного металу у формуванні фосфату $\text{M}^{\text{I}}\text{TiOPO}_4$, що кристалізується в кубічній сингонії, яка проявляється у випадку великого за розмірами катіону цезію і є недостатньою для катіонів рубідію.

ІЧ-спектри синтезованих CsTiOPO_4 та $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ наведені у додатку 5.10. Спектр CsTiOPO_4 за положенням та відносною інтенсивністю коливальних мод є подібним до відповідного для RbTiOPO_4 – смуги в частотній області $1100-980\text{ cm}^{-1}$ відповідають асиметричним та симетричним коливанням (ν_{as} та ν_{s}) зв'язків P-O, а при 720 cm^{-1} – ν (Ti-O). Певна схожість

між спектрами прослідковується також і для сполук $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ та $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$, що пояснюється присутністю Ti-O та P_2O_7 -груп у їх складі (смуги в області $1200\text{--}920\text{ см}^{-1}$, є суперпозицією асиметричних і симетричних валентних коливань PO_3 -груп, коливання близько 900 см^{-1} відноситься до $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, а при 720 см^{-1} – $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ P_2O_7 -групи).

Раніше у роботі [74] показано, що при охолодженні розчин-розплавів систем $\text{Cs}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (чи $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$) (у розрізах співвідношень $\text{Cs/P} = 0,9\text{--}1,3$ та фіксованому значенні $\text{Ti/P} = 0,15$, та варіюванні $\text{M}^{\text{III}}/\text{Ti}$ чи $\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti}$ у межах $0,5\text{--}2,5$) призводить до формування лише фосфатів тривалентних металів: $\text{CsM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{III} – Ga, In, Cr, Fe, Y, лантанойди ряду Tb-Lu) та $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (M^{III} – лантанойди ряду La-Gd, Bi). У системах $\text{Cs}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) або, що містили алюміній, утворення кристалічних фаз не спостерігалось навіть при збільшенні кількості двовалентних металів ($\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti} = 2,5$). Однак, з метою з'ясування впливу більшого за розмірами катіону цезію на формування фосфатів на основі пар металів Ti+ M^{III} та Ti+ M^{II} і можливості порівняння одержаних результатів з відповідними для рубідійовмісних систем кристалізацію у системах $\text{Cs}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{O}$) досліджували лише у розрізі співвідношень $\text{Cs/P} = 1,0$ та $\text{Ti/M}^{\text{III}} = 1,0$, однак в двічі більшому вмісті полівалентних металів ($\text{Ti/P} = 0,30$).

Як було встановлено за даними порошкової рентгенографії для одержаних кристалічних фаз зростання вмісту полівалентних металів у цезійфосфатних розплавах сприяє формуванню ізоструктурних фосфатів загальних складів: $\text{Cs}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{OPO}_4$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) та $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ (M^{III} – Fe, Bi, Mn), що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $Fd\text{-}3m$) (рис. 5.6).

Аналіз розрахованих параметрів комірок синтезованих фосфатів та їх порівняння з відомою вихідною матрицею CsTiOPO_4 вказують на реалізацію гетеровалентного заміщення за принципами: $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{Cs}^+$ та $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Cs}^+$ (табл. 5.6).

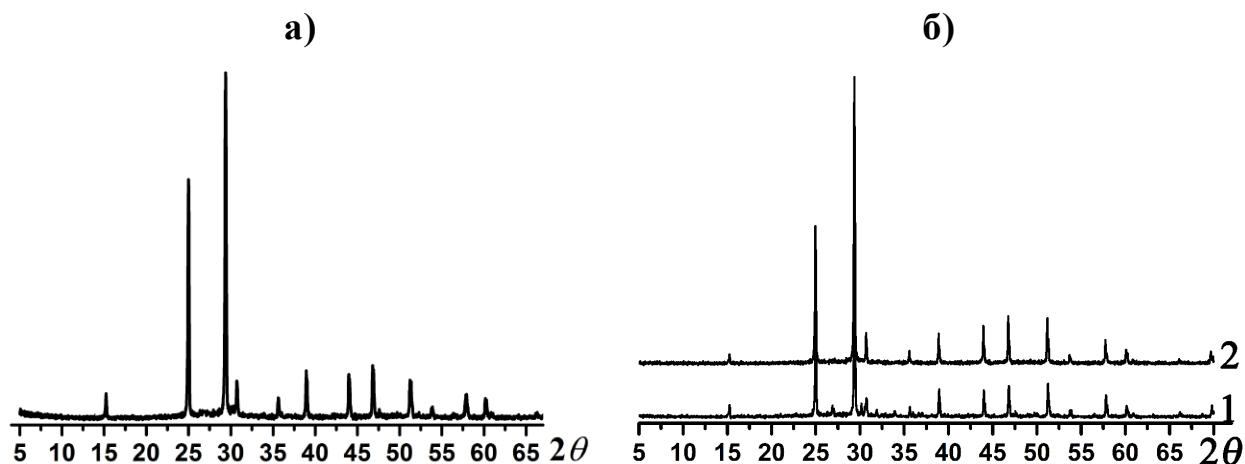


Рис. 5.6. Рентгенограми синтезованих фосфатів: (а) $\text{Cs}_{1,4}\text{Ti}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{OPO}_4$ та (б) $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ (M^{III} – Fe (крива 1), Bi (крива 2)).

Таблиця 5.6.

Параметри елементарних комірок для фосфатів $\text{Cs}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{OPO}_4$ та $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ ($0,2 < x < 0,5$) (кубічна сингонія, пр. гр. $Fd-3m$)

Фосфат			
$\text{Cs}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{OPO}_4$		$\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$	
M^{II}	$a, \text{\AA}$	M^{III}	$a, \text{\AA}$
CsTiOPO₄	10,074(1)	CsTiOPO₄	10,074(1)
Mg	10,094(1)	Fe	10,088(1)
Co	10,062(2)	Mn	10,089(8)
Ni	10,051(5)	Bi	10,098(2)

При порівнянні особливостей взаємодії сумішей оксидів $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ чи $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ з рубідій чи цезій-фосфатними розплавами встановлено їх подібність лише у випадку бісмуту з формуванням фосфатів $\text{M}^{\text{I}}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OPO}_4$. Однак, зростання йонного радіусу у випадку цезію сприяє формування фаз на основі CsTiOPO_4 і за участю феруму, мангану та двовалентних металів (магнію, кобальту та нікелю), а також склування у випадку галію. Ці результати вказують, що значну роль у формуванні фосфатів $\text{M}^{\text{I}}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{OPO}_4$ та $\text{M}^{\text{I}}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ відіграють розміри та координаційна ємність лужного металу. При цьому вплив природи тривалентного металу на фазоформування також відмічено. У випадку найменшого за розмірами серед досліджених тривалентних металів алюмінію

(0,535 Å [292]) формування фаз не відбувається для обох лужних металів, в той час як для найбільшого Bi^{3+} (1,17 Å [292]), кристали отримано і для рубідію, і для цезію. Очевидно, співрозмірність (великі розміри обох йонів металів) каркасоформуючих та лужних металів є визначальним фактором у формуванні таких структур. Це додатково підтверджують результати одержання фосфатів за участю галію лише у випадку рубідійвмісних систем ($\text{Ga}^{3+} - 0,760 \text{ Å}$) та феруму ($\text{Fe}^{3+} - 0,785 \text{ Å}$) і мангану ($\text{Mn}^{3+} - 0,785 \text{ Å}$) лише для катіонів цезію.

ІЧ-спектри для фосфатів $\text{Cs}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{OPO}_4$ та $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ є подібними між собою по відносній інтенсивності та положенню коливальних мод та до рубідійвмісних аналогів, зокрема для прикладу наведено спектри для фосфатів, що містять йони тривалентних металів (рис. 5.7).

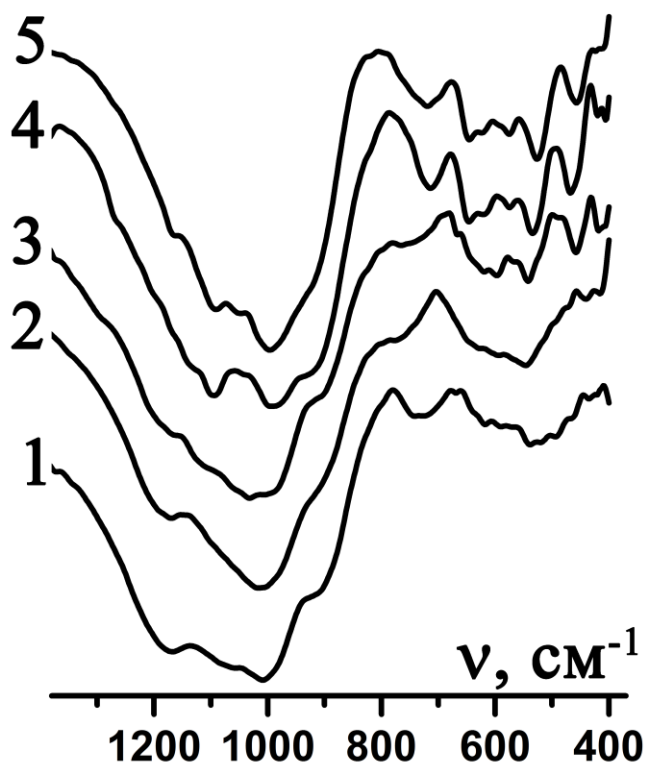


Рис. 5.7. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al}$ (крива 1), Ga (крива 2), Fe (крива 3), Mn (крива 4), Bi (крива 5)).

5.4 Взаємовплив природи лужних металів у змішаних лужнофосфатних системах та принципи формування кристалічних фаз за участю різновалентних пар $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{II}}$ і $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{III}}$ і їх властивості.

Аналіз одержаних результатів дослідження взаємодії сумішей оксидів $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ та $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ з розплавами типу $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ (M^{I} – Na, Rb, Cs) та літературних даних що стосувалися відповідних калійвмісних систем [74] показав значну роль катіону лужного металу у фазоформуванні в умовах розчин-розплавної кристалізації. Для натрію характерним є утворення NASICON-ових фаз складів $\text{Na}_{1+2x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; для калію – лангбейнітових матриць – $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; для рубідію лангбейнітові матриці – $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ та кубічні фази $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$; а для цезію – фосфати $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ та $\text{Cs}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{OPO}_4$, що належать до кубічної сингонії.

Слід відмітити, що для фосфатів $\text{M}^{\text{I}}_{1+2x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ значення x у випадку катіонів калію є вищим ($\sim 0,5$), ніж для натрійвмісних ($x < 0,1$), що вказує на вплив катіону лужного металу не лише на загальний принцип каркасоформування, але і на геометрію основних будівельних одиниць каркасів, що сприяє реалізації гетеровалентного заміщення титану двовалентними металами. Суттєвіше зростання йонного радіусу у випадку рубідію чи цезію взагалі змінює принцип каркасоформування складних фосфатів $\text{M}^{\text{I}}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$. Важливим залишається питання дослідження закономірностей формування складних фосфатів у змішаних лужнофосфатних розплавах, можливості впливу на принципи їх структуроформування шляхом підбору певних пар катіонів лужних металів, що в подальшому матиме вплив на властивості нових сполук.

5.4.1 Взаємодія у системах $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2$ ($M^I - Na/K, Na/Rb$).

На першому етапі досліджували взаємодію TiO_2 зі змішаними лужнофосфатними розплавами, щоб зрозуміти взаємний вплив природи катіону лужного металу на кристалоутворення виключаючи фактор присутності дво- чи тривалентного металу у розплаві.

У роботі [56] представлено результати детальних досліджень кристалізації розчин-розплавів систем $Na_2O-P_2O_5-TiO_2$ ($Na/P = 0,7-2,0$ та різному вмісті TiO_2) для яких встановлено області формування сполук: $NaTi_2(PO_4)_3$, $Na_5Ti(PO_4)_3$ та $Na_6(TiO)Ti(PO_4)_4$ та калійвмісних систем $K_2O-P_2O_5-TiO_2$ (виявлено області утворення: $KTi_2(PO_4)_3$ ($K/P = 0,8-1,1$) та $KTiOPO_4$ ($K/P = 1,2-2,0$)).

Взаємодія у системі $K_2O-Na_2O-P_2O_5-TiO_2$. Враховуючи зазначені результати, дослідження кристалізації змішаних лужнофосфатних розплавів проводили у трьох розрізах $(Na+K)/P = 0,9; 1,0$ і $1,2$, що знаходилися в межах областей утворення сполук різного типу. З метою підсилення прояву меншого за розмірами катіону натрію на фоні катіонів калію змінювали співвідношення $Na/K = 1,0$ та $2,0$.

Встановлено, що фазовий склад продуктів кристалізації залежить від кислотності розплаву та вмісту катіонів натрію, що відображають результати наведені у таблиці 5.7 та нашій роботі [313].

Таблиця 5.7.

Фазовий склад фосфатів, синтезованих при кристалізації розчин-розплавів системи $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2$ ($Ti/P = 0,3$, $\Delta T = 1000-670^\circ C$)

$(Na+K)/P$	Na/K (мол.)	Фазовий склад	Структурний тип
0,9	1,0	$K_{0.88}Na_{0.48}Ti^{III}_{0.36}Ti^{IV}_{1.64}(PO_4)_3$	лангбейніт
	2,0	$K_{0.10}Na_{0.90}Ti_2(PO_4)_3$	NASICON
1,0	1,0	$K_xNa_{1-x}Ti_2(PO_4)_3 \ll$ скло	NASICON
1,2	1,0	скло	-

У кислій області $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 0,9$ встановлено утворення двох типів фаз: лангбейнітового типу $\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,64}(\text{PO}_4)_3$ (за значень $\text{Na}/\text{K} = 1,0$) та NASICON-ового $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (за значень $\text{Na}/\text{K} = 2,0$) (рис. 5.8.а, б). Особливістю кристалів $\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,64}(\text{PO}_4)_3$ є блакитне забарвлення, що вказує на присутність тривалентного титану (рис. 5.8.а), а розрахований параметр кубічної комірки (пр. гр. $P2_13$): $a = 9,800(1) \text{ \AA}$ є незначно меншим, ніж параметр комірки відомого $\text{K}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($a = 9,868(8) \text{ \AA}$). Це додатково підтверджує реалізацію часткового ізовалентного заміщення катіонів калію катіонами натрію.

Для фосфату $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (гексагональна сингонія, пр. гр. $R-3c$) розраховані параметри комірки ($a = 8,465(5) \text{ \AA}$ та $c = 21,839(3) \text{ \AA}$) є більшими у порівнянні з відповідними для $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($a = 8,462(1) \text{ \AA}$ та $c = 21,821(3) \text{ \AA}$ [4]), що корелює із заміщенням катіонами натрію більшим за розміром калієм.

В ІЧ-спектрах обох синтезованих фосфатів коливальні смуги у частотній області $600\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ свідчать про присутність у їх складі ізольованих PO_4 -тетраедрів. Дещо відмінною для них є область деформаційних коливань ($400\text{-}600 \text{ см}^{-1}$), що корелює з відмінністю локального оточення фосфатних тетраедрів в різних типах структур (додаток 5.11).

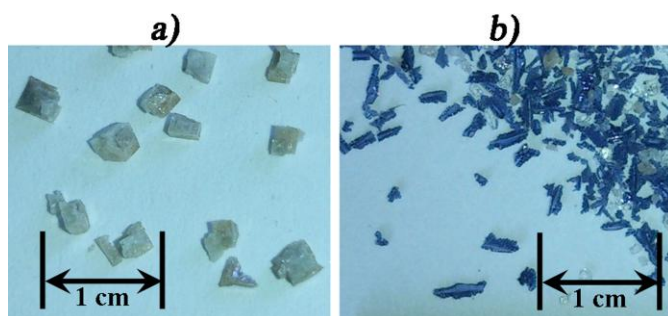


Рис. 5.8. Фотографії монокристалів $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ – NASICON-овий тип (а) та $\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,64}(\text{PO}_4)_3$ – лангбейнітовий тип (б).

У розрізі $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,0$ при $\text{Na}/\text{K} = 1,0$ виявлено вплив натрію з формуванням кристалічної фази NASICON-ового типу та відмічено

присутність значної кількості нерозчинного у воді фосфатного скла. Подальше підвищення вмісту лужних металів у розплаві $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,2$ призводить до їх склування.

Таким чином, прояв впливу природи катіону лужного металу у фазоформуванні у змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах вдалося виявити лише у кислій області (розріз $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 0,9$), що реалізується у формуванні лангбейнітової фази (характерної для катіонів калію), та NASICON-ової фази (характерної для натрію при умові його двократного надлишку $\text{Na}/\text{K} = 2,0$ у розплаві). При збільшенні кількості лужних металів у метафосфатному розрізі та лужній області суттєвий взаємовплив пар M^{I} у фазоформуванні і відсутність переваги одного з них спричиняє склування розплавів. Особливості впливу присутності пар лужних металів на будову синтезованих фосфатів розглянуто в нашій роботі [313] та розділі 6.

Таким чином, для системи $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ слід відмітити можливості впливу на принцип фазоформування фосфатів різного складу та будови, що містять пари катіонів лужних металів, в розрізі $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 0,9$ шляхом зміни співвідношення кількостей лужних металів.

Взаємодія у системі $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. Враховуючи вище розглянуті результати (можливість підсилення ролі натрію у фазоформуванні у присутності більшого за розмірами калію виключно у випадку співвідношення $\text{Na}/\text{K}=2,0$) та більш суттєву різницю в йонних радіусах натрію ($1,02 \text{ \AA}$ – к.ч. 6 та $1,12 \text{ \AA}$ – к.ч. 7) і рубідію ($1,56 \text{ \AA}$ – к.ч. 7 та $1,61 \text{ \AA}$ – к.ч. 8) кристалізацію у змішаних Na/Rb -фосфатних розплавах досліджували лише при $\text{Na}/\text{Rb} = 2,0$. В дослідженому діапазоні мольних співвідношень компонентів встановлено формування складних фосфатів, що належать до гексагональної сингонії, пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$. Однак їх склад залежав від співвідношення $\text{M}^{\text{I}}/\text{P}$ у розплаві. За даними елементного аналізу встановлено відсутність Rb в складі монокристалів одержаних при $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 0,9$, а розраховані параметри комірки фосфату є практично ідентичними до відповідних для $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. У випадку фосфату одержаного при $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P}$

= 1,0 дані елементного аналізу вказують на незначну кількість рубідію (~5% мас) присутність якого призводить збільшення параметру a . Розраховані параметри: $a = 8,488(4) \text{ \AA}$, $c = 21,780(2) \text{ \AA}$ для $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ та $a = 8,467(1) \text{ \AA}$, $c = 21,977(3) \text{ \AA}$ – для $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. ІЧ-спектри монокристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ незначно відрізняються лише в області деформаційних коливань PO_4 -тетраедру ($400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) (додаток 5.12).

5.4.2. Кристалізація розчин-розплавів системи $M^I_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$ (M^I – Na/K, Na/Rb, K/Rb, Rb/Cs).

Взаємодія у системі $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni).
Аналіз одержаних результатів у натрійвмісній системі, що було розглянуто вище та літературних даних щодо калійвмісної системи [74], а також змішаних натрій-калійфосфатних розплавів, що містили лише оксид титану показав, що тип кристалічної фази залежить від природи лужного металу та співвідношення лужних металів у випадку змішаних розплавів. При цьому при додаванні оксидів двовалентних металів до розплавів систем $M^I_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ у натрійвмісних розплавах формуються NASICON-ові фази $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{II}_x(\text{PO}_4)_3$, однак з низьким вмістом M^{II} ($x < 0,1$), в той час, як для калію ступінь заміщення титану є суттєвішим з формуванням лангбейнітових фаз складу $\text{K}_2\text{Ti}_{1,5}M^{II}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$. Таким чином, зміна типу лужного металу не лише дозволяє впливати на процес структуроформування, а підсилювати в ньому роль двовалентного металу.

Дослідження змішаних розчин-розплавів $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$ у розрізі $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,0$; $\text{Ti}/\text{P}=0,25$ та $M^{II}/\text{Ti} = 1,0$ показало схильність таких систем до склування. Очевидно, це може бути пов'язано зі значною конкуренцією між катіонами лужних металів у формуванні NASICON-ового чи лангбейнітового типів каркасів, що перебуває під впливом двовалентного металу.

Взаємодія у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ ($M^{II} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Дослідження проводили при $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 1,0$ у двох розрізах $\text{Na}/\text{Rb} = 2,0$ та $1,0$ за фіксованих значень мольних співвідношень $\text{Ti}/\text{P} = 0,2$, $\text{Ti}/M^{II} = 1,0$. Для даних систем відмічено, що додавання рубідію до натрій фосфатних розчин-розплавів суттєво підвищує їх розчинну здатність щодо суміші оксидів (гомогенізація в системі досягається при нагріванні при 1000°C протягом 20 хв). Присутність у розплаві пар катіонів лужних металів суттєво відмінних розмірів призводить до їх склування при $\text{Na}/\text{Rb} = 1,0$, а зростання кількості натрію суттєво підвищує його роль у формуванні фосфату $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (гексагональна сингонія, пр. гр. $R-3c - \text{NASICON}$ -овий тип), кристали якого лише леговані йонами двовалентних металів та рубідію.

Таким чином, при кристалізації змішаних Na/Rb -фосфатних розчин-розплавів формування кристалічних фаз реалізується лише у випадку двократного надлишку натрію з характерним для нього NASICON -овим типом каркасу. За $\text{Na}/\text{Rb} = 1,0$ значна конкуренція між лужними металами суттєво відмінних розмірів зумовлює склування.

Взаємодія у системі $\text{K}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ ($M^{II} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Порівняльний аналіз результатів дослідження особливостей фазоформування у вище розглянутих Rb -фосфатних та раніше досліджених калійвмісних [74] розчин-розплавах виявив подібність у розрізі $M'/\text{P} = 1,0$ ($M' - \text{Rb}, \text{K}$) для Mg та Ni в утворенні фосфатів лангбейнітового структурного типу. Відмінності знайдено в області співвідношень $M'/\text{P} > 1,0$: формування KTiOPO_4 і цеолітових фаз $\text{RbM}^{II}\text{PO}_4$, утворення RbTiOPO_4 є можливим лише при значному збільшенні кількості титану у розплаві ($\text{Ti}/\text{P} = 0,3$). Зі результати вказують, що зі зростанням кількості лужного металу значної координаційної ємності (рубідію) прослідковується його значний вплив на локальне оточення різновалентних металів, що у випадку двовалентних металів сприяє формуванню цеолітових фаз $\text{RbM}^{II}\text{PO}_4$.

Для встановлення взаємовпливу природи K та Rb на процеси формування фаз за участю пари $\text{Ti}+M^{II}$ варіювали співвідношення $\text{Rb}/\text{K} = 0,5$,

та 2,0. Встановлено, що при двократному надлишку калію у розплаві ($Rb/K = 0,5$) формуються монофазні фосфати $M'_{1+2x}Ti_{2-x}M''_x(PO_4)_3$ ($M' - K/Rb$) ($x \leq 0,5$) у вигляді безбарвних (Mg), зелених (для Ni), червоних (Co) кристалів тетраедричної форми, температури плавлення яких є вище $1000^\circ C$ і залежать від природи двовалентного металу (рис. 5.9). Розраховані параметри комірок склали: $a = 9,851(6) \text{ \AA}$ для Mg, $9,853(9) \text{ \AA}$ для Co, $9,850(1) \text{ \AA}$ – для Ni (додаток 5.13). Особливості їх будови досліджено методом РСА, а одержані результати розглянуто у Розділі 6. ІЧ-спектри наведено у додатку 5.13.

Таблиця 5.8.

Фазовий аналіз фосфатів, синтезованих у системі $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M''O$ ($M'' - Mg, Co, Ni$) за значень $(Rb+K)/P=1,0$, $Ti/P = 0,3$, $Ti/M'' = 1,0$.

Rb/K (мол.)	Фосфат
0,5	$(K/Rb)_{1+2x}M''_xTi_{2-x}(PO_4)_3$
2,0	$M'_{1+2x}M''_xTi_{2-x}(PO_4)_3 \ll \text{скло}$

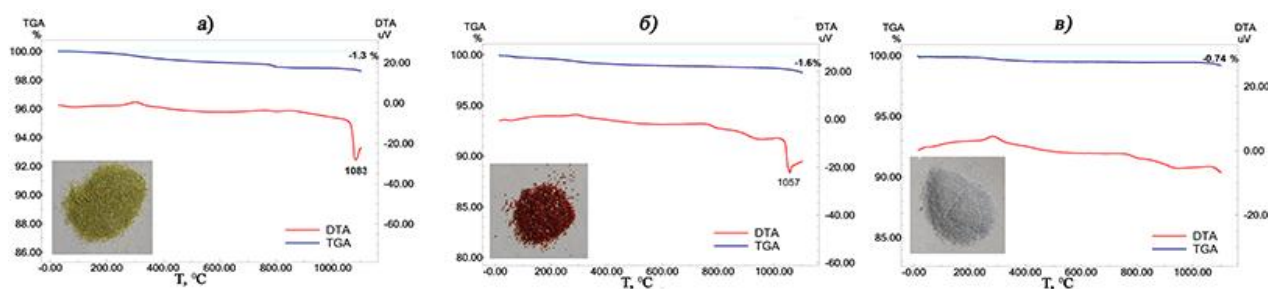


Рис. 5.9. Термограми та фотографії монокристалів фосфатів $(K/Rb)_{1+2x}Ti_{2-x}M''_x(PO_4)_3$ лангбейнітового типу ($x \leq 0,5$) ($M'' - Ni$ (а), Co (б), Mg (в)).

Збільшення кількості катіонів рубідію у системі до значення $Rb/K = 2,0$ призводить до формування лише незначної кількості лангбейнітової фази на фоні нерозчинного у воді фосфатного скла (табл. 5.8.).

Таким чином, для досліджених змішаних калій-рубідій фосфатних систем встановлено, що додавання більших кількостей калію у розплав сприяє формуванню лангбейнітової фази на основі пари кобальту та титану.

5.4.3 Фазоформування у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^I - Na/K, Na/Rb, K/Rb, Rb/Cs$).

Взаємодія у системі $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Al, Fe$) досліджена лише у метафосфатному розрізі $(Na+K)/P = 1,0$ для фіксованих значень мольних співвідношень $Ti/P = 0,2$; $Ti/M^{III} = 1,0$; за різних кількостей Na у розплаві: $Na/K = 1,0$ та $2,0$.

Встановлено, що зміна вмісту натрію у розплаві впливає лише на склад одержаних монофазних фосфатів лангбейнітового структурного типу (додаток 5.14). При значенні $Na/K = 1,0$ у розплаві формуються безбарвні кристали у присутності алюмінію та світло-жовті для феруму (рис. 5.10а) і їх склад відображає загальна формула $K_{2-x}Na_xM^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$. Для монокристалу $K_{1,7}Na_{0,3}FeTi(PO_4)_3$ ($a = 9,820(1) \text{ \AA}$) досліджено особливості будови (Розділ 5).

При підвищенні вмісту Na до значення $Na/K = 2,0$ формуються фосфати для яких відмічено часткове відновлення титану, про що свідчить забарвлення їх кристалів – світло-фіалкове (для Al-вмісних) чи темно-фіалкове (для Fe-вмісних) (рис. 5.10б). Склад одержаних фосфатів відображає загальна формула $K_{2-x}Na_x(Ti^{III}/M^{III})Ti^{IV}(PO_4)_3$. ІЧ-спектри фосфатів є типовими для лангбейнітових фаз і наведено у додатку 5.14.

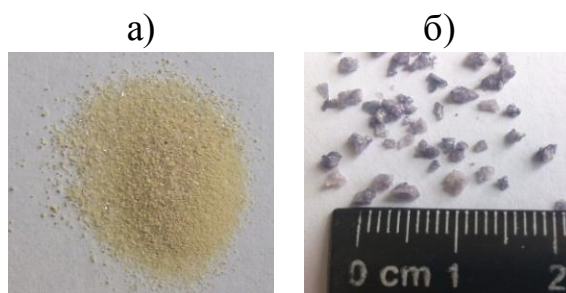


Рис. 5.10. Фотографії монокристалів фосфатів $K_{1,7}Na_{0,3}FeTi(PO_4)_3$ – (а) та $K_{0,9}Na_{1,1}Fe_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$ (б).

Відмічено також, що збільшення кількості натрію у вихідному розплаві сприяє не лише ізовалентному заміщенню катіонів калію в лангбейнітовій матриці, але й росту монокристалів до розмірів 2-3 мм.

Отже, у випадку багатокомпонентних змішаних K/Na-фосфатних розчин-розплавах формування лангбейнітових фаз вказує на ключову роль більшого за розмірами катіону калію у структуроформуванні. При цьому варіюючи вміст натрію можна направлено збільшувати його кількість у складі монокристалів, сприяти частковому відновленню Ti (IV) та створювати умови для росту монокристалів.

Взаємодію у системах $M^I_2O-Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^I - Na, K$; $M^{III} - Al, Fe$) досліджено при значеннях $(Rb+M^I)/P = 0,9$ та $1,0$, що знаходяться в області утворення фаз лангбейнітового типу та фіксованих значень мольних співвідношень $Ti/P = 0,2$; $Ti/M^{III} = 1,0$; $Rb/M^I = 1,0$.

У розрізі $(Rb+M^I)/P = 0,9$ для розчин-розплавів систем $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Al, Fe$) характерним є формування безбарвних (для Al) та світло-рожевих (для Fe) кристалів. За даними порошкової рентгенографії встановлено ізоструктурність синтезованих фосфатів і приналежність до лангбейнітового сімейства сполук (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$) (додаток 5.15), а за даними елементного аналізу розраховано їх склад $K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ ($a = 9,866(4)$) та $K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ ($a = 9,742(1)$ Å). Особливості їх будови досліджено РСА (Розділ 6), а ІЧ-спектри, що є досить типовими для фосфатів лангбейнітового типу, наведено у додатку 5.15.

У цьому ж розрізі $(Rb+Na)/P = 0,9$ для розчин-розплавів систем $Rb_2O-Na_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Al, Fe$) встановлено склування.

При зростанні кількості лужних металів до значення $(Rb+M^I)/P = 1,0$ у розчин-розплавах системи $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3$ ($M^I - Na, K$) встановлено часткове відновлення титану з формуванням фаз складів $Rb_{1,9}Na_{0,1}Fe_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$ та $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$, що належать до кубічної сингонії (пр.гр. $P2_13$) (додаток 5.15). Розраховані параметри комірок склали: $a = 9,864(4)$ Å (для Rb/Na-вмісного фосфату) та $a = 9,866(8)$ Å (для Rb/K-вмісного фосфату, а особливості їх будови з'ясовано РСА та буде

розглянуто у розділі 6. ІЧ-спектри для синтезованих фосфатів наведено у додатку 5.16.

Для систем $\text{Rb}_2\text{O}-M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M^I - \text{Na}, \text{K}$) у розрізі $(\text{Rb}+M^I)/\text{P} = 1,0$ незалежно від природи лужного металу виявлено застигання без утворення кристалічних фаз.

Взаємодію у системах $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$ ($M^{III} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}$) досліджено у розрізах співвідношень $(\text{Cs}+\text{Rb})/\text{P} = 1,0$; $\text{Cs}/\text{Rb} = 1,0$ та $\text{Ti}/\text{P} = 0,30$ та $\text{Ti}/M^{III} = 1,0$. Встановлено формування фосфатів загального складу $(\text{Rb}/\text{Cs})_{1+x}\text{Ti}_{1-x}M^{III}_x\text{OPO}_4$ ($M^{III} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}$), що кристалізуються в кубічній сингонії (пр. гр. $Fd-3m$). ІЧ-спектри наведено у додатку 5.17. Для Al-вмісних розплавів виявлено застигання без утворення кристалічних фаз.

Узагальнюючи отримані результати слід відмітити, що застосування змішаних лужнофосфатних систем дозволяє значно розширити можливості для одержання фосфатів з каркасами типу $[(M^n/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[(M^n/\text{Ti})\text{OPO}_4]$ для ряду $M^n - M^{II}$ та M^{III} створюючи умови для вирощування їх монокристалів значних розмірів. При цьому також реалізується часткове ізовалентне заміщення катіонів лужних металів, що матиме безпосередній вплив на властивості фосфатів та експериментально було підтверджено на прикладі фосфатів NASICON-ового типу.

5.5 Вплив часткового ізовалентного заміщення катіонів натрію на провідні властивості фосфатів $M^I_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($M^I - \text{Li}, \text{K}; x = 0; 1,0$).

Вплив ізовалентного заміщення катіонів натрію меншими чи більшими за розмірами катіонами літію чи калію, відповідно досліджено на прикладі матриці $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, що належить до NASICON-ового сімейства сполук (гексагональна сингонія, просторова група $R3_2$). Синтез твердих розчинів $M^I_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($M^I - \text{Li}, \text{K}, x = 0-1$) здійснено розплавним методом у відповідності до схеми:



Ретельно перетерту суміш вихідних компонентів плавили при температурі 1000°C з ізотермічною витримкою протягом 3 годин для розчинення оксиду титану та одержання гомогенного розплаву. Після цього розплав «заморожували» шляхом виливання на мідний лист, відпалювали при 500°C та використовували для дослідження провідних властивостей.

Провідні властивості синтезованих фосфатів досліджено методом імпедансної спектроскопії. Одержані залежності уявної компоненти імпедансу $Z''(\nu)$ від його дійсної компоненти $Z'(\nu)$ (криві Найквіста), що виміряні у температурному інтервалі від 175°C до 575°C наведено у додатку 5.18. Усі криві добре моделюються еквівалентною схемою з двох послідовних ланцюжків із паралельно підключених звичайного опору r та елементу CPE (constant-phase element), шляхом підгонки параметрів елементу CPE та величини r . Відмічено, що при зростанні температури відбувається значна трансформація кривих, що є досить характерним для багатьох фосфатів структурного типу NASICON [314-316]. Відмінність у формі кривих для різного складу фосфатів, очевидно, обумовлена процесом формування склокерамічних зразків, який залежить від фізико-хімічних властивостей кожного конкретного матеріалу.

Для визначення величин питомої електропровідності був обраний ланцюжок $r - \text{CPE}$, який відповідав високочастотній гілці частотної залежності експериментально визначених компонент імпедансу. Його постійний електричний опір r_{own} характеризує саме внутрішні, притаманні матеріалу властивості безвідносно до процесів на електродах та мікрокристалічної структури зразків.

На основі визначених за підгонкою параметрів величин активних опорів r_{own} та геометричного параметру зразка – L/S (L – товщина зразка, S – його площа) у плоско-паралельній геометрії були розраховані значення питомої електропровідності досліджуваних матеріалів за різних температур 175 та 575°C . Одержані результати представлені у таблиці 5.9.

Аналіз одержаних результатів показав, що при температурі 175 °С електропровідність $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ перевищує в 20 чи 15 разів відповідні характеристики для $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$. Збільшення температури до 575 °С призводить до підвищення електропровідності фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ практично на порядок за рахунок реалізації ізовалентного заміщення натрію меншими за розмірами, а відповідно, і більш рухливими катіонами літію.

Таблиця 5.9.

Значення питомої електропровідності (σ_{dc}) та енергії активації електропровідності ($E_{\text{акт}}$) при температурах 175 °С та 575 °С.

Фосфат	$\sigma_{\text{dc}}, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (175 °С)	$\sigma_{\text{dc}}, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (575 °С)	$E_{\text{акт}}, \text{eV}$	
			175 °С	575 °С
$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	$4,08 \cdot 10^{-4}$	0,167	0,48	-
$\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	0,136	0,196	0,18
$\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$	$8,96 \cdot 10^{-3}$	12,91	0,35	0,23

За графіками (рис. 5.11) розраховано значення енергій активації питомої електропровідності, які наведено у таблиці 5.9. Оскільки нахил температурних залежностей для фосфатів $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ змінюється з температурою, розрахунок E_a проведено для двох областей – низьких та високих температур. У фосфаті $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ енергія активації постійна майже в усьому температурному діапазоні за винятком температур, вищих за 575 °С, де крива залежності виходить на поличку, тому в даному випадку приводимо одне значення $E_{\text{акт}}$.

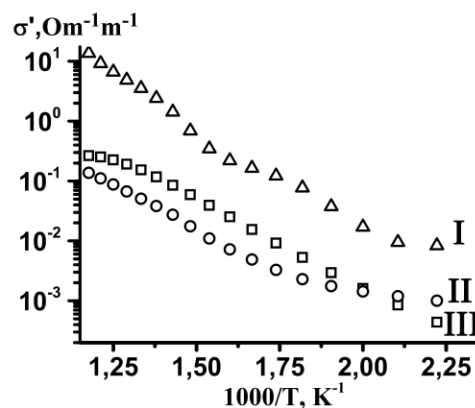


Рис. 5.11. Температурна залежність питомої електропровідності для фосфатів $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (II) та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ (III).

Аналіз одержаних результатів показав, що найнижче значення енергії активації є характерним для фосфату $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$, що, ймовірно, зумовлено впливом більшої деформації ґратки в результаті заміщення катіонів натрію катіонами калію у вихідній матриці $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. Це може бути в подальшому використано для одержання нових матеріалів з покращеними йонпровідними характеристиками.

За формулами (2.3) та (2.5) розраховані температурно-частотні залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі $\sigma'(\nu)$ та діелектричної проникності $\varepsilon'(\nu)$. Одержані результати наведено на рисунках 5.12 у вигляді 3D-графіків з незалежними змінними T та ν . Для усіх синтезованих фосфатів відмічено тенденцію до збільшення електропровідності при зростанні частоти та температури. Частотна залежність $\sigma'(\nu)$ є більш помітнішою при низьких температурах. На кривих температурної залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі $\sigma'(\nu)$ для фосфатів, що містять пари M^I присутні два максимуми положення яких залежить від складу фосфату, що вказують на внесок двох складових носіїв в загальну провідність (рис. 5.12). А також встановлено, що діелектрична проникність значно зростає при підвищенні температури та зменшенні частоти, що може бути обумовлено блокуючим ефектом на електродах при низьких частотах ($\nu < 10^2$ Гц) та процесами на границях доменів в інтервалі частот $10^2 < \nu < 10^5$ Гц.

Таким чином, дослідження провідності для фосфатів $M^I_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($M^I - \text{Li}, \text{K}; x = 0; 1,0$) показало нові можливості впливу на характеристики сполук NASICON-ового структурного типу шляхом часткового заміщення катіонів Na катіонами інших лужних металів. При цьому заміщення $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ призводить до зростання електропровідності на порядок, а заміщення $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ дозволяє понизити енергію активації.

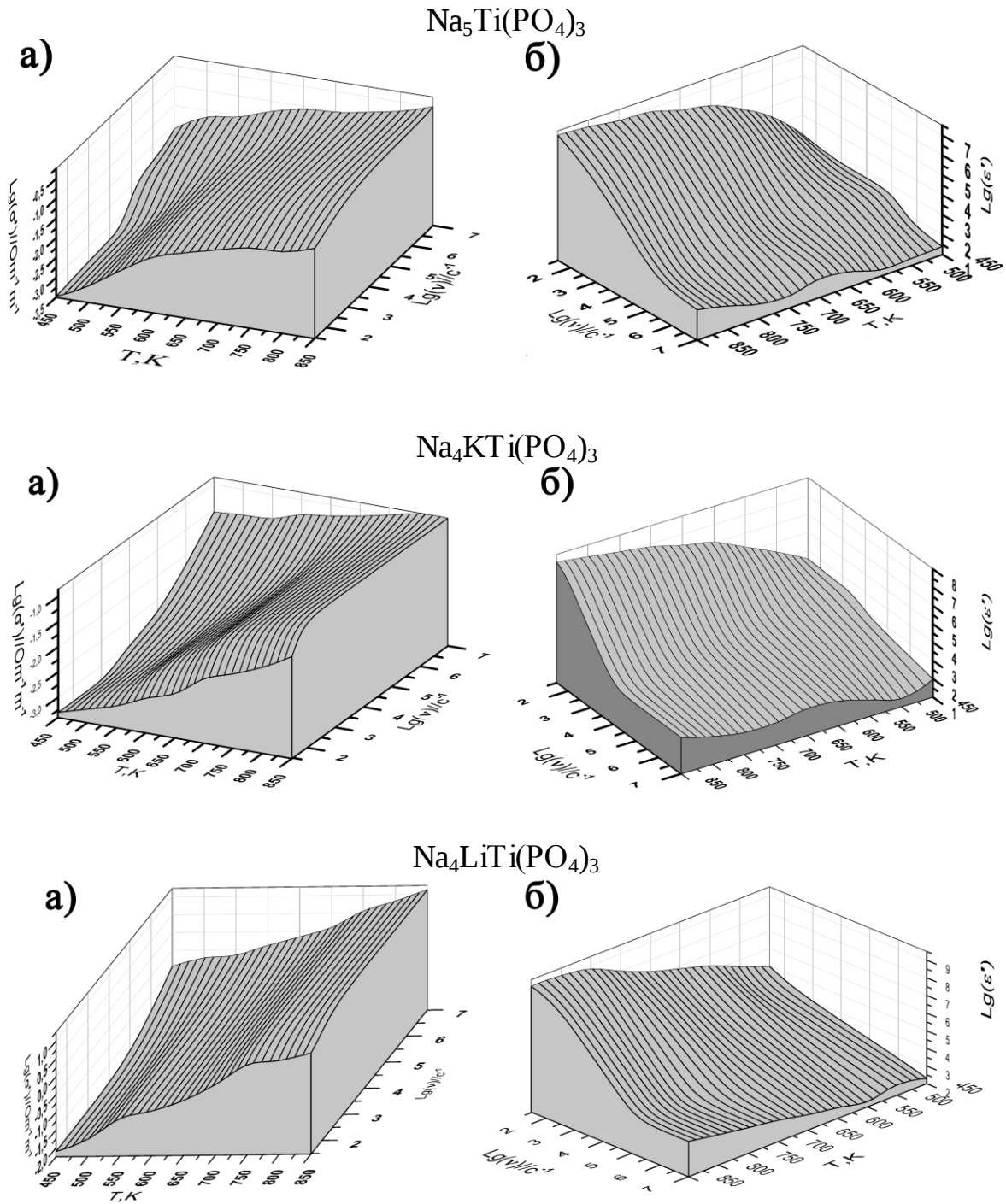


Рис. 5.12. Температурні та частотні залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі $\sigma'(\nu)$ – (а) та діелектричної проникності $\epsilon'(\nu)$ – (б) для синтезованих фосфатів.

5.6 Короткі висновки.

1. Аналіз результатів дослідження закономірностей формування складних фосфатів в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{III}_2O_3$) ($M^I - Na, Rb, Cs, Na/K, Na/Rb, Rb/K, Rb/Cs$; $M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr$; $M^{III} - Al, Ga, Fe, Mn, Bi$) ($M^I/P = 0,5-1,2$; $Ti/P = 0,3$, $Ti/M^{II}(M^{III}) = 1$; температурний інтервал $1000-750^\circ C$) виявив вплив природи лужного та різновалентних металів на склад синтезованих фосфатів:

- для натрійвмісних систем характерним є формування фосфатів NASICON-ового типу: $Na_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ чи $Na_{1+x}Ti_{2-x}M^{III}_x(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Zn$ та $M^{III} - Al, Ga, Fe$) (пр. гр. $R-3c$) та $Na_3M^{II}Ti(PO_4)_3$ ($M^{II} - Ca, Sr$) (пр. гр. $R3_2$);
- формування рубідійвмісних фаз лангбейнітового типу за участю пар $Ti+M^{II}$ (чи M^{III}) виявлено лише для Mg, Ni та Fe^{III} ;
- зростання йонного радіусу лужного металу у випадку цезію сприяє утворенню фаз: $Cs_{1+2x}Ti_{1-x}M^{II}_xOPO_4$ та $Cs_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$; $M^{III} - Fe, Ga, Mn$ та Bi), що належать до кубічної сингонії.

2. Встановлено, що шляхом заміни типу катіону лужного металу (від натрію до цезію) у багатокомпонентному розплаві можна впливати на загальні принципи формування фосфатів на основі пар $Ti-M^{II}$ та $Ti-M^{III}$ відмінного складу і будови, у тому числі і з високосиметричними каркасами (кубічної сингонії).

3. Для змішаних лужнофосфатних систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{III}_2O_3$) ($M^I - Rb/K, Rb/Na, K/Na$) встановлено взаємовплив пар катіонів лужних металів на процес формування складних фосфатів:

- для Rb/K -вмісних розплавів збільшення кількості катіонів калію ($Rb/K = 0,5$) сприяє формуванню монофазних складних фосфатів лангбейнітового типу (пр. гр. $P2_13$) $(K/Rb)_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ у тому числі і для кобальту;

- для Rb/Na-фосфатних розплавів при значенні $Rb/Na=1,0$ значна конкуренція між катіонами лужних металів є причиною склування розплавів, а при значному вмісті катіонів натрію відбувається формування фосфатів $M^I_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ (гексагональна сингонія) за участю катіонів обох лужних металів;
- для системи $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-Al_2O_3$ встановлено, що додавання катіонів калію сприяє утворенню лангбейнітової фази за участю рубідію та каркасоформуючої пари $Al + Ti$;
- варіюванням кількості катіонів натрію у системі $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ можна підвищувати його вміст у складі синтезованих фаз, сприяти частковому відновленню титану та вирощуванню кристалів значних розмірів.

4. Дослідження провідних властивостей синтезованих фосфатів складу $Na_{5-x}M^I_xTi(PO_4)_3$ ($M^I - Li, K; x = 0; 1,0$) показало, що шляхом ізовалентного заміщення натрію в катіонній підгратці можна впливати на характеристики (підвищувати питому провідність або понижувати енергію активації) сполук структурного типу NASICON.

РОЗДІЛ 6.

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ФОСФАТІВ НА ОСНОВІ M^I - Ti - M^{II} (M^{III}).

При дослідженні кристалізації багатокомпонентних лужнофосфатних розчин-розплавів, що містили пари Ti - M^{II} та Ti - M^{III} виявлено вплив природи лужного металу на процес структуроформування, що відображалось в утворенні сполук близького складу, але відмінної будови. Для встановлення кореляцій між складом та будовою синтезованих фосфатів досліджено їх структури, що в подальшому дозволить «керувати» процесами фазоутворення у багатокомпонентних фосфатних розчин-розплавах шляхом підбору типу лужного металу або застосовуючи фосфатні розплави з комбінуванням різних пар катіонів лужних металів. У даному розділі розглянуто будову фосфатів, що містять як один тип катіону лужного металу, так і їх комбінації. Це, в першому випадку, дозволило встановити роль одновалентного металу у структуроформуванні фосфатів, а в іншому – вплив присутності пар катіонів лужних металів на локальне оточення карсасоформуючих атомів (полівалентних металів та фосфору).

6.1 Особливості будови синтезованих фосфатів, що містять один тип катіону лужного металу.

6.1.1 Будова фосфатів на основі M^I -Fe-Ti (M^I – Na, Rb).

Найбільш показові результати, що вказують на важливу роль лужного металу у процесі структуроформування складних фосфатів за участю титану та тривалентного металу, одержано при дослідженні кристалізації в системі M^I_2O - P_2O_5 - TiO_2 - Fe_2O_3 (M^I – Na, Rb). Для синтезованих фосфатів $Na_{1,67}Fe_{0,67}Ti_{1,33}(PO_4)_3$ та $Rb_2FeTi(PO_4)_3$ досліджено будову та встановлено приналежність до різних структурних типів: NASICON та лангбейніт,

відповідно. Умови проведення експериментів та їх результати наведено у додатку 6.1.

Встановлено, що тривимірні каркаси обох фосфатів побудовані з подібних структурних блоків $[(\text{Fe}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ з двох змішаних $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів та трьох PO_4 -тетраедрів поєднаних між собою через спільні оксигенові вершини, але відмінним є принцип їх зв'язування (рис. 6.1). Близькість складів фосфатів може свідчити про визначальну роль катіону лужного металу у каркасоформуванні. З огляду на це розгляд особливостей їх будови варто розпочати з аналізу локального оточення катіонів лужних металів.

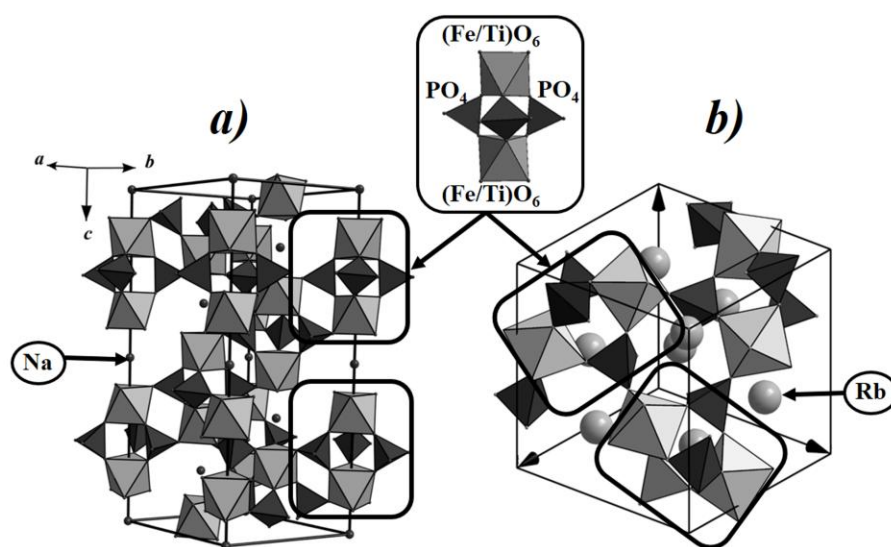


Рис. 6.1. Будівельний блок та принцип побудови тривимірних каркасів у структурах $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$ (a) та $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (b).

Так, в обох структурах є дві позиції катіону лужного металу M^1 та M^2 , відстань між якими становить $3,28 \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$ та $4,70 \text{ \AA}$ – для $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$. Найближче оточення катіонів в яких є відмінним і залежить від типу лужного металу. У структурі $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$ в обох позиціях в оточенні катіонів натрію знаходиться шість атомів оксигену: для M^2 від двох змішаних $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -поліедрів, що належать різним будівельним блокам $[(\text{Fe}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$, а в позиції M^1 – по три О від двох $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів різних будівельних блоків $[(\text{Fe}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ та додатково більш віддалені два

оксигени від двох $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -октаедрів одного блоку (рис. 6.2). Значення довжин зв'язків Na1-O є в межах 2,32-2,81 Å.

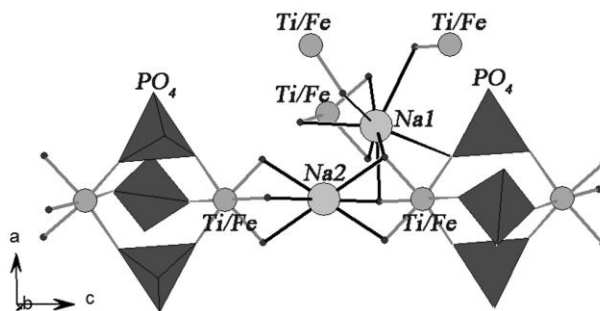


Рис. 6.2. Локальне координаційне оточення катіонів Na в позиціях Na1 та Na2 в структурі $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$.

Зростання йонного радіусу та координаційної ємності у випадку рубідію сприяє залученню в його найближче оточення більшу кількість будівельних блоків в такий спосіб, що формується порожнина розмірами близько $5 \times 5 \times 11$ Å (рис. 6.3). Локальне оточення катіонів в позиції Rb1 формують дев'ять атомів оксигену від шести змішаних $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -октаедрів (три $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ – координовані через два атоми оксигену та три $(\text{Fe/Ti})_2\text{O}_6$ – через один атом оксигену). Три атоми оксигену від $(\text{Fe/Ti})_2\text{O}_6$ -поліедрів додатково формують найближче оточення для катіонів рубідію в позиції Rb2 з утворенням дев'яти зв'язків Rb-O та ще три зв'язки від одного $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -поліедру (рис. 6.3).

У структурі $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$ є одна позиція, що заселяють йони титану та феруму, а довжини зв'язків $(\text{Fe/Ti})\text{-O}$ в $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -поліедрі є двох типів 1,915 та 2,00 Å.

У структурі $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ різновалентні метали займають дві кристалографічні позиції (Fe/Ti) : 2/3 атомів Fe знаходиться в позиції $(\text{Fe/Ti})1$ та 1/3 в $(\text{Fe/Ti})2$.

В обох структурах атоми фосфору заселяють один тип позицій. Встановлено, більший вплив катіонів рубідію на геометрію фосфатного тетраедру з формуванням дещо подовжених P-O зв'язків (від 1,527 до 1,537

Å). Для $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$ довжини Р-О зв'язків є практично однаковими (1,526-1,527 Å).

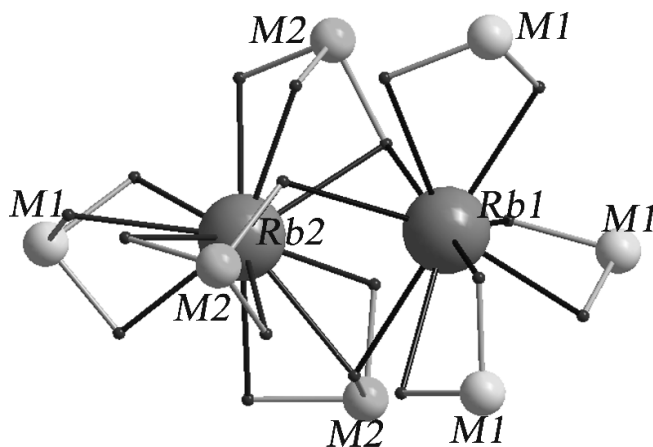


Рис. 6.3. Оксигенове оточення катіонів рубідію від двох типів $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -поліедрів ((Fe/Ti) позначено як M) у структурі $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Таким чином, аналіз одержаних результатів свідчить про ключову роль катіону лужного металу значної координаційної ємності у зв'язуванні основних будівельних блоків з оксигенових поліедрів йонів титану, феруму та фосфору у кристалічні каркаси лангбейнітового типу. При цьому, також відмічено значний вплив катіонів рубідію на локальне оксигенове оточення полівалентних металів та фосфору.

6.1.2 Фосфати $\text{Rb}_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) лангбейнітового типу.

Як вже відмічалось для калій- чи рубідій-фосфатних систем характерним є формування лангбейнітових фаз на основі пари $M^{II}+\text{Ti}$. Однак, важливим залишається з'ясувати вплив зростання розмірів лужного металу на геометрію каркасоформуючих елементів, що б дало змогу додатково оцінити ступінь «гнучкості» каркасу в цілому. З цією метою досліджено структури вперше синтезованих монокристалів у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Ni) та проведено порівняння їх будови з особливостями будови відповідних відомих калійвмісних аналогів.

Синтезовані фосфати $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) належать до кубічної сингонії, просторової групи $P2_13$, що вказує на їх приналежність до лангбейнітового сімейства сполук. Умови проведення експериментів, їх результати та отримані координати атомів і ступені заселеності позицій наведено у додатку 6.2, а для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ також у нашій роботі [317] та є доступними із архіву бази даних неорганічних сполук FachinformationszentrumKarlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, (факс: (49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) за депозитним номером CSD-429205.

В основі тривимірних каркасів синтезованих фосфатів, як і у випадку вище розглянутого ферумвмісного аналогу, знаходиться елементарний блок $[\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ з двох змішаних $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti})\text{O}_6$ -поліедрів та трьох PO_4 -тетраедрів. Аналіз локального оточення полівалентних металів та фосфору показав, що заселення змішаних позицій атомами нікелю є однаковим для обох позицій (становить 0,25 (додаток 6.2)), а атомами магнію є дещо відмінними – 0,30 для позиції $(\text{Mg}/\text{Ti})1$ та 0,20 для – $(\text{Mg}/\text{Ti})2$. Подібний принцип заселення позицій атомами Mg раніше також було зафіксовано у випадку $\text{K}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ – розподіл магнію по позиціям $(\text{Mg}/\text{Ti})1$ та $(\text{Mg}/\text{Ti})2$ становить 0,20 та 0,30, відповідно [74] (додаток 6.2). В даному випадку нерівномірність заселення позицій йонами магнію, ймовірно, спричинена двома факторами: його дещо більшим йонним радіусом у порівнянні з йонами титану ($\text{Mg} - 0,72\text{\AA}$ та $\text{Ti} - 0,605\text{\AA}$ для к.ч. 6) та більш суттєвішим впливом катіонів лужного металу на локальне оточення полівалентного металу. При цьому зростання йонного радіусу лужного металу у випадку рубідію в порівнянні з відповідним для калію практично не впливає на геометрію фосфатного тетраедру – незмінними залишаються довжини зв'язків P-O, але має вплив на геометрію $(\text{Ni}/\text{Ti})\text{O}_6$ -поліедрів (табл. 6.1-6.2). Відбувається подовження зв'язків $(\text{Ni}/\text{Ti})\text{-O}$ в $(\text{Ni}/\text{Ti})\text{O}_6$ -поліедрах для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (в межах значень 1,966-1,970 $\text{\AA}$ – для $(\text{Ni}/\text{Ti})1\text{-O}_6$ і 1,963-1,998 $\text{\AA}$ для $(\text{Ni}/\text{Ti})2\text{-O}_6$) (табл. 6.1). При цьому довжини зв'язків

(Mg/Ti)-O в (Mg/Ti)₂-O₆ полієдрі є практично однаковими для калійвмісного та рубідійвмісного фосфату та знаходяться в межах значень 1.952-1.973 Å (табл. 6.1-6.2).

Таблиця 6.1.

Довжини зв'язків (Å) в оксигенових полієдрах для Rb₂M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃
(M^{II} – Mg (I), та Ni (II))

(M ^{II} /Ti)O ₆ -полієдри	Фосфат	d, Å	PO ₄ -тетраєдри	Фосфат	d, Å
(M ^{II} /Ti)1-O2 (×3)	I	1,9666(18)	P1-O4	I	1,5345(19)
	II	1,966(4)		II	1,536(4)
(M ^{II} /Ti)1-O1 (×3)	I	1,9907(19)	P1-O3	I	1,5376(17)
	II	1,970(2)		II	1,540(4)
(M ^{II} /Ti)2-O3 (×3)	I	1,9529(19)	P1-O2	I	1,5343(19)
	II	1,963(1)		II	1,543(4)
(M ^{II} /Ti)2-O4 (×3)	I	1,9736(18)	P1-O1	I	1,5244(18)
	II	1,998(1)		II	1,544(3)

Таблиця 6.2.

Ступені заселення позицій (M^{II}/Ti) та діапазони довжин зв'язків у оксигенових полієдрах для K₂Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ [83] та K₂Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ [80]

	K ₂ Ni _{0,5} Ti _{1,5} (PO ₄) ₃	K ₂ Mg _{0,5} Ti _{1,5} (PO ₄) ₃
Ступені заселення позицій полівалентних металів		
(M ^{II} /Ti)1	0,27/0,73	0,20/0,80
(M ^{II} /Ti)2	0,23/0,77	0,30/0,70
Діапазони довжин зв'язків в оксигенових полієдрах		
(M ^{II} /Ti)1-O	1,939-1,962	1,943-1,977
(M ^{II} /Ti)2-O	1,938-1,959	1,953-1,980
P-O	1,527-1,540	1,524-1,533
K1-O	2,861-3,103	2,853-3,136
K2-O	2,865-3,238	2,866-3,219

У структурі фосфату Rb₂Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ найближче оксигенове оточення катіонів рубідію в двох типах позицій було розраховано застосовуючи метод побудови полієдрів Вороного-Діріхле (ПВД) з використанням програми *DIRICHLET* включеної до пакету програм *TOPOS* [252]. Побудовані полієдри Вороного-Діріхле наведено на рисунку 6.4, а їх характеристики – у таблиці 6.3.

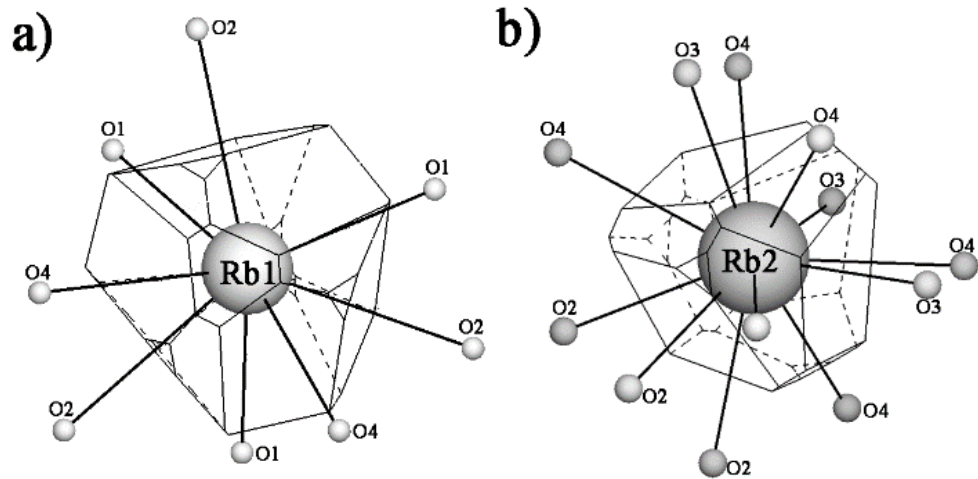


Рис. 6.4. Поліедри Вороного-Діріхле для катіонів Rb1 (a) та Rb2 (b) в структурі $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблиця 6.3.

Параметри поліедру Вороного-Діріхле для катіонів Rb в $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$:

Rb1 ($x = 0,71$; $y = 0,71$; $z = 0,71$, $V(\text{VDP}) = 22,21 \text{ \AA}^3$),

Rb2 ($x = 0,931$; $y = 0,931$; $z = 0,931$, $V(\text{VDP}) = 20,268 \text{ \AA}^3$)

Rb1						Rb2					
Атом O	x	y	z	d(Rb- O), Å	Ω , %	Атом O	x	y	z	d(Rb- O), Å	Ω , %
O1	0,692	0,735	0,419	2,906	11,68	O3	0,999	0,919	0,648	2,899	9,43
O1	0,735	0,419	0,692	2,906	11,68	O3	0,919	0,648	0,999	2,899	9,43
O1	0,419	0,692	0,735	2,906	11,68	O3	0,648	0,999	0,919	2,899	9,43
O2	0,957	0,704	0,516	3,119	7,13	O2	1,043	1,204	0,984	2,973	8,15
O2	0,516	0,957	0,704	3,119	7,13	O2	1,204	0,984	1,043	2,973	8,15
O2	0,704	0,516	0,957	3,119	7,13	O2	0,984	1,043	1,204	2,973	8,15
O4	0,757	1,021	0,693	3,137	8,41	O4	1,021	0,693	0,757	3,066	6,78
O4	1,021	0,693	0,757	3,137	8,41	O4	0,757	1,021	0,693	3,066	6,78
O4	0,693	0,757	1,021	3,137	8,41	O4	0,693	0,757	1,021	3,066	6,78
O2	0,796	0,484	0,457	3,478	2,70	O4	0,979	1,193	0,743	3,240	5,02
O2	0,457	0,796	0,484	3,478	2,70	O4	1,193	0,743	0,979	3,240	5,02
O2	0,484	0,457	0,796	3,478	2,70	O4	0,743	0,979	1,193	3,240	5,02
O3	0,999	0,919	0,648	3,600	2,14	O1	1,265	0,919	0,808	3,539	2,84
O3	0,648	0,999	0,919	3,600	2,14	O1	0,808	1,265	0,919	3,539	2,84
O3	0,919	0,648	0,999	3,600	2,14	O1	0,919	0,808	1,265	3,539	2,84
#O3	0,581	0,352	0,499	4,317	0,15						
#O3	0,499	0,581	0,352	4,317	0,15						
#O3	0,352	0,499	0,581	4,317	0,15						

В таблиці 6.3 наведено основні одержані результати розрахунків: тип атому оксигену, його координати (x , y , z), міжатомна відстань ($d(\text{Rb}-\text{O})$) та твердотільний кут(Ω). Значення останнього більше 1,5% вказує на реалізацію

взаємодії. Символом '#' відмічено атоми, які не формують найближче оточення для рубідію, за критерієм, що $\Omega < 1,5\%$ [294]. Аналіз одержаних результатів показав, що координаційна схема для катіону Rb1 наступна [9+6] (9 йон-ковалентних зв'язків з $d(\text{Rb-O}) = 2,906-3,137 \text{ \AA}$ з $\Omega > 5,0\%$ та 6 зв'язків з $d(\text{Rb-O}) = 3,478-3,600 \text{ \AA}$ з $\Omega = 2,70$ та $2,14\%$) (табл. 6.3). Координаційна схема для Rb2: [12+3] (12 зв'язків з $d(\text{Rb-O}) = 2,89-3,24 \text{ \AA}$ з $9,43 < \Omega < 5\%$ та три контакти ($d(\text{Rb-O}) = 3,539 \text{ \AA}$) з $\Omega = 2,84\%$ (табл. 6.3). За даними [77] в $\text{K}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ координаційне оточення для катіонів K1 формують дев'ять атомів оксигену з $d(\text{K-O}) = 2,86-3,11 \text{ \AA}$, а в позиції K2 - 12 атомів оксигену: дев'ять зв'язків з $d(\text{K-O}) = 2,86-3,00 \text{ \AA}$ та три O на відстані $3,24 \text{ \AA}$. Порівнюючи ці результати можна зробити висновок, що зростання радіусу та координаційної ємності у випадку Rb дозволяє реалізувати додатково три зв'язки з більш віддаленими атомами оксигену.

6.2. Роль катіонів лужних металів у структуроформуванні складних фосфатів, що містять пари M^I .

Як було відмічено у розділі 5 застосування змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів дозволяє одержувати складні фосфати, що містять пари лужних металів, як суттєво відмінних, так і близьких розмірів, а також створювати умови для формування нових сполук. Важливим було з'ясувати роль катіонів лужних металів у процесі утворення каркасів в умовах кристалізації змішаних розчин-розплавів, що може бути структуроформуючою, або ж як катіон-компенсатор заряду ґратки. Однак, присутність пар катіонів лужних металів може мати безпосередній вплив на геометрію інших каркасоформуючих елементів, що слід було з'ясувати.

6.2.1 Будова фосфатів синтезованих у системі Na-K-Ti-P-O.

В результаті кристалізації розчин-розплаву $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ в залежності від співвідношення Na/K синтезовано два типи складних фосфатів: $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (структурний тип NASICON) та $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ (лангбейнітовий тип). Слід відмітити, що формування фосфату $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ є можливим лише при Na/K=2,0, що вказує на підсилення ролі меншого за розмірами катіону Na в процес структуроформування лише за умови його значного надлишку в розплаві. При цьому катіони калію також входять до складу монокристалів, а для з'ясування особливостей їх впливу на геометрію каркасоформуючих елементів було досліджено будову фосфату $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. РСА для $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ здійснено з метою встановлення причини появи Ti^{III} . Деталі експерименту, структурних розрахунків, факторів розбіжностей та координати атомів для досліджених фосфатів наведено у додатку 6.3, а також в нашій роботі [313] та є доступними із архіву бази даних неорганічних сполук FachinformationszentrumKarlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, (факс: (49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) за депозитними номерами CSD-431185 для $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ та CSD-431186 для $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$.

Каркаси досліджених $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (тип NASICON) та $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ (тип лангбейніт) побудовані з TiO_6 -поліедрів та PO_4 -тетраедрів (рис. 6.5), а загальні принципи їх зв'язування є такими ж, як і вище розглянутих $\text{Na}_{1.67}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{1.33}(\text{PO}_4)_3$ (тип NASICON) та $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (лангбейніт).

У структурі $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ катіони лужних металів заселяють одну кристалографічну позицію (співвідношення Na:K = 0,90:0,10), що розташована між двома блоками $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ (рис. 6.5a), а координаційне оточення для них формують шість атомів оксигену на відстані $d((\text{Na/K})-\text{O}) = 2.4631\text{\AA}$ (табл. 6.4). Наведені значення є майже такими ж, як і відповідні у

структурі $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d(\text{Na-O})=2.458\text{\AA}$) [2] і є меншими ніж для $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d(\text{K-O})=2.747\text{\AA}$) [4] (табл. 6.4). Це свідчить, що заміщення $0,10\text{Na}\rightarrow 0,10\text{K}$ у фосфаті $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ призводить до формування $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ і практично не впливає на локальне оточення катіонів лужних металів, що фактично і визначає межу такого заміщення в умовах розчин-розплавної кристалізації. В даному випадку катіони натрію, кількість яких в розплаві є значною, відіграють визначальну роль у формуванні каркасу NASICON-ового типу.

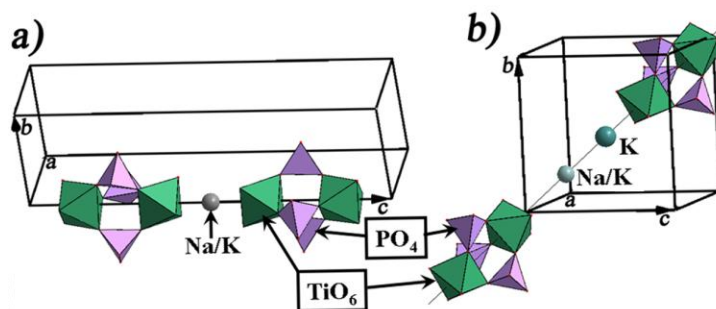


Рис. 6.5. Принцип поєднання блоків $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ в структурах фосфатів: $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (a) та $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ (b).

Таблиця 6.4.

Довжини зв'язків для досліджених $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ (II) та літературні дані для $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [3], $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON) [70], $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (лангбейніт) [70] і $\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [70].

	Пр.гр. $R\text{-}3c$			Пр.гр. $P2_13$		
	I	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$	II	$\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$
Ti1-O1	$1.8868(11)\times 3$	$1,889\times 3$	$1,921\times 3$	$1.9464(19)\times 3$	$1,925(10)\times 3$	$1,933(4)\times 3$
Ti1-O2	$1.9586(12)\times 3$	$1,961\times 3$	$1,942\times 3$	$1.9255(18)\times 3$	$1,918(10)\times 3$	$1,955(4)\times 3$
Ti2-O3	-	-	-	$1.9719(17)\times 3$	$1,965(10)\times 3$	$2,004(4)\times 3$
Ti2-O4	-	-	-	$1.9052(19)\times 3$	$1,877(10)\times 3$	$2,027(4)\times 3$
P-O1	$1.5326(13)\times 2$	$1,528\times 2$	$1,528\times 2$	$1.5274(17)$	$1,534(11)$	$1,532(4)$
P-O2	$1.5234(15)\times 2$	$1,531\times 2$	$1,529\times 2$	$1.5308(18)$	$1,540(11)$	$1,522(4)$
P-O3	-	-	-	$1.5270(2)$	$1,534(11)$	$1,521(4)$
P-O4	-	-	-	$1.5330(2)$	$1,536(11)$	$1,539(4)$
K1-O2	$2.463(1)\times 6$	$2,458\times 6$	$2,747\times 6$	$2.910(17)\times 3$	$3,027(12)\times 3$	$2,932(4)\times 3$
K1-O3	-	-	-	$3.029(18)\times 3$	$2,946(12)\times 3$	$2,813(4)\times 3$
K1-O4	-	-	-	$3.044(2)\times 3$	$3,082(11)\times 3$	$3,188(4)\times 3$
K2-O1	-	-	-	$2.849(2)\times 3$	$2,821(25)\times 3$	$2,903(4)\times 3$
K2-O2	-	-	-	$2.960(2)\times 3$	$2,926(25)\times 3$	$2,924(4)\times 3$
K2-O4	-	-	-	$2.971(3)\times 3$	$2,972(25)\times 3$	$2,939(4)\times 3$

Аналіз довжин зв'язків в TiO_6 -поліедрі та PO_4 -тетраедрі показав практично однакові значення для дослідженого фосфату $\text{K}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d(\text{Ti-O}) = 1.886\text{--}1.959 \text{ \AA}$ та $d(\text{P-O}) = 1.5234\text{--}1.5326 \text{ \AA}$) та відомого натрійвмісного аналогу $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [3] ($d(\text{Ti-O}) = 1.889\text{--}1.961 \text{ \AA}$ та $d(\text{P-O}) = 1.528\text{--}1.531 \text{ \AA}$), що підтверджує роль катіонів K лише як компенсаторів заряду ґратки, що «включаються» до складу монокристалів під час їх формування.

У структурі $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$ є дві позиції катіонів лужного металу: змішана $(\text{Na/K})1$ – заселена катіонами натрію та калію у співвідношенні 0.48:0.52. Найближче координаційне оточення формують дев'ять атомів кисню від шести TiO_6 -октаєдрів (рис. 6.6a) з довжинами зв'язків $(\text{Na/K})\text{-O}$ в межах значень 2.91–3.04 Å (табл. 6.4). Інший тип позицій частково заселений тільки катіонами калію (на 0.36) (додаток 6.3) та є в оточенні також дев'яти атомів кисню від чотирьох: один Ti1O_6 та трьох Ti2O_6 -полієдрів ($d(\text{K-O}) = 2.84\text{--}2.97 \text{ \AA}$) (рис. 6.6b, табл. 6.4).

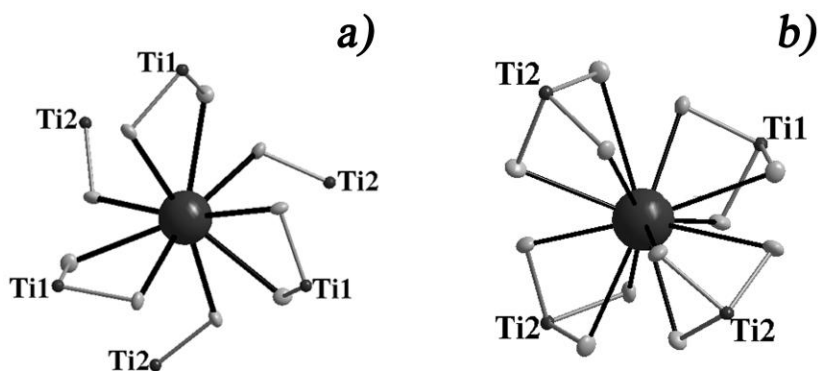


Рис. 6.6. Принцип формування координаційного оксигенового оточення для катіонів в позиціях $(\text{Na/K})1$ (a) та $\text{K}2$ (b) в структурі фосфату $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0.36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.64}(\text{PO}_4)_3$.

Довжини зв'язків в обох типах TiO_6 -полієдрів змінюються в межах значень $d(\text{Ti-O}) = 1.92\text{--}1.94 \text{ \AA}$ – для Ti1O_6 та $d(\text{Ti-O}) = 1.90\text{--}1.97 \text{ \AA}$ для Ti2O_6 (табл. 6.4). Слід відмітити, що зв'язки в Ti2O_6 -полієдрі є дещо довшими, ніж відповідні в структурі $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [70], але коротшими, ніж у фосфаті $\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [71]. Особливістю будови останнього є присутність Ti^{III} та Ti^{IV} в позиції $\text{Ti}2$, в той час, як позицію $\text{Ti}1$ заселяють тільки атоми Ti^{IV} [71]. В

структурі $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ обидві позиції Ti1 та Ti2 заповнені Ti^{IV} [70]. На основі зазначеного можна зробити висновок, що в дослідженій структурі $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}_{0.36}^{\text{III}}\text{Ti}_{1.64}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ в позиції Ti2 присутній Ti^{III} .

Зв'язки в PO_4 -тетраедрі ($d(\text{P-O}) = 1.527\text{-}1.533 \text{ \AA}$) є такими ж як і у випадку фосфату $\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d(\text{P-O}) = 1.521\text{-}1.539 \text{ \AA}$) [71], але дещо коротшими, ніж для фосфату $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($d(\text{P-O}) = 1.534\text{-}1.540 \text{ \AA}$) [70]. Це вказує на вплив присутності Ti^{III} в лангбейнітовій матриці на геометричні параметри PO_4 -тетраедру, в той час, як присутність катіонів натрію сприяє появі Ti^{III} .

Таким чином, застосування змішаних натрій-калій фосфатних розчин-розплавів дозволяє одержувати складні фосфати структурних типів NASICON та лангбейніт. При цьому присутність катіонів натрію сприяє частковому відновленню титану з подальшою стабілізацією його тривалентного стану в складі монокристалів. В той час, як фосфат $\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ може бути отриманий при температурі 1200°C з використанням металічного титану [71] або ж використанням TiN [318].

6.2.2 Особливості будови складних фосфатів $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni).

В пункті 6.1.2 розглянуто будову синтезованих нових складних фосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) та проведено порівняння геометричних параметрів каркасоформуючих поліедрів з відповідними для калійвмісних аналогів. З огляду на існування ізоструктурних лангбейнітових фаз для калію та рубідію на основі пари $\text{M}^{\text{II}}+\text{Ti}$ цілком очевидно є можливість існування твердих розчинів за участю пари лужних металів, що і підтверджують результати дослідження кристалізації змішаних калій-рубідійвмісних фосфатних систем. Однак, дослідження таких змішаних систем дозволило синтезувати фосфат $\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.75}\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, що у сукупності з відсутністю $\text{Rb}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в рубідійвмісній системі (і за умови варіювання швидкості охолодження і співвідношення компонентів у

розплаві) свідчить про визначальну роль катіонів калію у формуванні лангбейнітового каркасу на основі пари Ti-Co. Для розуміння особливостей такого впливу, а також присутності пар лужних металів в кристалічному каркасі досліджено будову складних фосфатів $K_{0,85}Rb_{0,75}Co_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, $K_{1,0}Rb_{0,8}Ni_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$ та $K_{1,2}Rb_{0,8}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$. Умови проведення та результати дослідження, а також координати атомів наведено у додатку 6.4, а для фосфату $K_{0,85}Rb_{0,75}Co_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ більш повні результати представлено у нашій роботі [319].

Детально розглянемо вплив присутності пар катіонів лужних металів на локальне оточення титану та двовалентного металу, що заселяють два типи Ti/M^{II} позицій. Встановлено, що для досліджених фосфатів, як і для відповідних калійвмісних аналогів, заселення позицій залежить від типу M^{II} : для атомів Co та Ni реалізується рівномірне заселення обох позицій, а для магнійвмісного фосфату більше Mg знайдено у позиції $(Ti/M^{II})1$ (табл. 6.5).

Слід відмітити, що при порівнянні значень довжин зв'язків $(M^{II}/Ti)-O$ в обох типах $(M^{II}/Ti)O_6$ -поліедрів для фосфатів, що містять пару катіонів калію і рубідію та відповідного калійвмісного аналогу встановлено: подовження зв'язків в обох типах $(Ni/Ti)O_6$ -поліедрів – в структурі нікельвмісного фосфату, подовження зв'язків в $(Mg/Ti)1O_6$ -поліедри та скорочення зв'язків у $(Mg/Ti)2O_6$ -поліедри для магнійвмісного фосфату. Загальною закономірністю для відповідних рубідій та магній- чи нікельвмісних фосфатів є більш довші зв'язки у обох $(M^{II}/Ti)O_6$ -поліедрах. Це свідчить, що часткове заміщення катіонів калію катіонами рубідію призводить до подовження зв'язків в каркасоформуючих $(M^{II}/Ti)O_6$ -поліедрах. Для фосфату $K_{0,85}Rb_{0,75}Co_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ довжини зв'язків $(Co/Ti)-O$ в обох поліедрах є в межах значень 1,940–1,969 Å, що є дещо меншими, ніж відповідні для фосфату $K_2Co_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ ($d((Co/Ti)O) = 1,945–1,974$ Å). При цьому для даного фосфату PO_4 -тетраedr є деформованішим зі зв'язками P–O в межах від 1,525 до 1,531 Å, що є дещо довшими, ніж відповідні для $K_2Co_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ ($d(P-O) = 1,525–1,529$ Å).

Таблиця 6.5.

Ступені заселеності позицій та довжини зв'язків (Å) в координаційних поліедрах для фосфатів $K_{0,85}Rb_{0,75}Co_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (I), $K_{1,0}Rb_{0,8}Ni_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$ (II) та $K_{1,2}Rb_{0,8}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ (III).

Позиція		Ступені заселеності		
		I	II	III
(Ti/M ^{II})1		0,85/0,15	0,80/0,20	0,70/0,30
(Ti/ M ^{II})2		0,85/0,15	0,80/0,20	0,80/0,20
(Rb/K)1		0,55/0,35	0,30/0,90	0,30/0,70
(Rb/K)2		0,20/0,50	0,50/0,10	0,50/0,50
Поліедр	Зв'язок	d, Å		
(M ^{II} /Ti)1O ₆	(M ^{II} /Ti)1-O2 (×3)	1,9404(17)	1,949(3)	1,979(2)
	(M ^{II} /Ti)1-O1 (×3)	1,9657(16)	1,970(3)	1,962(2)
(M ^{II} /Ti)2O ₆	(M ^{II} /Ti)2-O3 (×3)	1,9494(16)	1,948(3)	1,944(2)
	(M ^{II} /Ti)2-O4 (×3)	1,9691(17)	1,976(3)	1,979(2)
PO ₄	P-O3	1,5252(17)	1,531(3)	1,525(2)
	P-O2	1,5266(17)	1,531(3)	1,532(2)
	P-O4	1,5299(17)	1,533(3)	1,533(2)
	P-O1	1,5312(16)	1,536(3)	1,534(2)
(K/Rb)1O ₉	(K/Rb)1-O3(×3)	2,8956(17)	2,873(3)	2,880(2)
	(K/Rb)1-O2(×3)	3,0780(19)	3,065(3)	3,099(2)
	(K/Rb)1-O4(×3)	3,0945(18)	3,113(3)	3,128(2)
(K/Rb)2O ₁₂	(K/Rb)2-O1(×3)	2,8703(18)	2,877(3)	2,873(2)
	(K/Rb)2-O2(×3)	2,9452(19)	2,943(3)	2,951(3)
	(K/Rb)2-O4(×3)	3,028(2)	3,026(4)	3,046(3)
	(K/Rb)2-O4(×3)	3,219(2)	3,235(3)	3,224(3)

Ймовірно, формування лангбейнітового каркасу відбувається під впливом обох катіонів лужних металів практично в рівних кількостях, і присутність більшого за розмірами катіону рубідію суттєво впливає на локальне оточення полівалентних металів. У випадку кобальтвмісного фосфату такий вплив спричиняє зменшення довжин зв'язків (Co/Ti)-O в обох поліедрах, що є найменш «вигідним» для найбільшого за розмірами йону з дослідженого ряду двовалентних металів (для к.ч. 6: Ni – 0,69Å, Mg – 0,72 Å, Co – 0,75 Å). Це визначає незначний ступінь заміщення йонів титану йонами

кобальту або ж накладає обмеження для формування фосфату складу $\text{Rb}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ у відсутності катіонів калію у системі.

Для $\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.75}\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ координаційне оточення катіонів лужних металів аналізували шляхом побудови поліедрів Вороного-Діріхле. Одержані результати показали, що координаційна схема для $(\text{Rb/K})1 \in [9+3]$ (9 – «йон-ковалентні зв'язки з $d(\text{Rb/K}) = 2,895(6)\text{--}3,094(5) \text{ \AA}$ зі значенням $\Omega > 5,0\%$ та три зв'язки $(\text{Rb/K})1\text{--O}$ з $d(\text{Rb/K}) = 3,438(8) \text{ \AA}$ і $\Omega = 2,42\%$) (додаток 6.4). Відстані $(\text{Rb/K})\text{--O}$ в $[(\text{Rb/K})_2\text{O}_{12}]$ -поліедрах знаходяться в межах значень $2,870(3)\text{--}3,219(2) \text{ \AA}$ для $\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.75}\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $2,877(3)\text{--}3,235(3) \text{ \AA}$ для $\text{K}_{1.0}\text{Rb}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ та $2,873(2)\text{--}3,224(3) \text{ \AA}$ для $\text{K}_{1.2}\text{Rb}_{0.8}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ для яких $4,91\% < \Omega < 9,5\%$.

Таким чином, аналіз особливостей будови фосфату $\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.75}\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ дозволив встановити, що значний вплив катіонів рубідію на локальне оточення полівалентних металів і є причиною відсутності фази $\text{Rb}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ та реалізації незначного ступеня заміщення титану йонами кобальту у випадку кристалів одержаних зі змішаного калій-рубідійфосфатного розплаву.

6.2.3 Фосфати лангбейнітового типу за участю $M^I\text{--}M^{III}\text{--Ti}$ (M^I – Na/Rb, K/Rb, Na/K; M^{III} – Fe, Al).

Як було детально розглянуто у розділі 5 застосування змішаних розчин-розплавів для різних комбінацій пар лужних металів дозволило отримати ряд складних фосфатів лангбейнітового типу різного складу за участю титану та тривалентного феруму в якості каркасоформуючих атомів. Встановлено ряд важливих особливостей формування каркасу лангбейнітового типу:

-можливість «включення» найменшого за розмірами катіону натрію до складу фосфатів зі збереженням принципу побудови каркасу (у випадку $\text{Rb}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}^{III}\text{Ti}_{0.3}^{IV}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$);

- шляхом варіювання співвідношень компонентів у вихідному розплаві впливати на склад монокристалів (появі тривалентного титану) (для фосфатів: $K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$);

- формування каркасу лангбейнітового типу за участю найменшого серед досліджених тривалентних металів – алюмінію та катіонів рубідію реалізується лише у присутності катіонів калію (фосфат $K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$).

Детальний аналіз особливостей будови зазначених фосфатів та їх порівняння з будовою відповідних аналогів, що містять один тип катіонів лужних металів дозволить в подальшому сформулювати основні критерії реалізації ізовалентного заміщення катіонів лужних металів та їх межі, а також спрогнозувати існування нових сполук даного типу.

Умови проведення та результати дослідження, а також координати атомів наведено у додатку 6.5.

Проведено детальний аналіз принципу розподілу катіонів лужних металів по кристалографічних позиціях та впливу присутності пар лужних металів різних розмірів ($Rb - 1,63\text{\AA}$ (к.ч. 9), $1,72\text{\AA}$ (к.ч. 12), $K - 1,55\text{\AA}$ (к.ч. 9), $1,64\text{\AA}$ (к.ч. 12) та $Na - 1,08\text{\AA}$ (к.ч. 6 – найбільш характерне), $1,24\text{\AA}$ (к.ч. 9)) на геометричні параметри оксигенових поліедрів полівалентних металів (табл. 6.6). Встановлено, що для фосфату $Rb_{1,9}Na_{0,1}Fe_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$ катіони натрію заселяють лише позицію M^I1 зі ступенем заселення 0,10, а позицію M^I2 займають катіони рубідію, в той час, як для фосфату $K_{1,7}Na_{0,3}FeTi(PO_4)_3$ катіони Na знайдено в обох типах позицій зі ступенем заселення позицій (Na/K)1 та (Na/K)2, відповідно, 0,2 та 0,1 (табл. 6.6). Така нерівномірність заселення кристалографічних позицій катіонами Na в залежності від типу іншого лужного металу (K чи Rb) зумовлена різними розмірами останніх, що безпосередньо визначає його координаційну ємність. Так, для фосфату $Rb_{1,9}Na_{0,1}Fe_{0,7}Ti^{III}_{0,3}Ti^{IV}(PO_4)_3$ довжини зв'язків M^I1-O в $(Rb/Na)10_9$ -поліедри знаходяться в межах значень $2,89-3,10\text{\AA}$, що є дещо меншими, ніж відповідні значення для $Rb2O_{12}$ -поліедру ($d(Rb2-O) = 2,87-$

3,23Å) тому перебування катіонів натрію в останній є мало ймовірним. Слід відмітити, що довжини зв'язків (Rb/M^I)-O в обох типах оксигенових поліедрів є практично такими ж, як і відповідні у структурі Rb₂FeTi(PO₄)₃. Це свідчить про відсутність впливу незначної кількості катіонів Na на геометрію оксигенового оточення лужних металів та можливість реалізації лише незначного ступеня заміщення катіонів рубідію катіонами натрію в матриці лангбейнітового типу.

Таблиця 6.6.

Ступені заселення змішаних (Rb/M^I) та (Ti/M^{III}) позицій та довжини зв'язків у їх оксигенових поліедрах (Å) для фосфатів: Rb_{1,9}Na_{0,1}Fe_{0,7}Ti_{0,3}^{III}Ti_{0,2}^{IV}(PO₄)₃ (I), K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO₄)₃ (II), K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti_{0,2}^{III}Ti_{1,2}^{IV}(PO₄)₃ (III), K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO₄)₃ (IV) та K_{1,7}Na_{0,3}FeTi(PO₄)₃ (V).

	Фосфат					
	I	II	III	IV		V
Позиція	Ступені заселеності позицій				Позиція	
(Rb/M ^I)1	0,90/0,10	0,50/0,50	0,50/0,40	0,40/0,60	(Na/K)1	0,20/0,80
(Rb/M ^I)2	1,0/0	0,20/0,70	0,20/0,70	0,10/0,80	(Na/K)2	0,10/0,90
(Ti/M)1	0,70/0,30	0,60/0,40	0,60/0,40	0,60/0,40	(Ti/Fe)1	0,51/0,49
(Ti/M)2	0,60/0,40	0,50/0,50	0,80/0,20	0,50/0,50	(Ti/Fe)2	0,49/0,51
Довжини зв'язків у оксигенових поліедрах						
(Ti/M)1-O1	1,955(3)	1,969(2)	1,973(2)	1,932(3)	(Ti/Fe)1-O1	1,9336(14)
(Ti/M)1-O2	1,968(3)	1,956(2)	1,955(2)	1,902(3)	(Ti/Fe)1-O2	1,9755(16)
(Ti/M)2-O3	1,952(3)	1,950(2)	1,944(2)	1,908(3)	(Ti/Fe)2-O3	1,9539(15)
(Ti/M)2-O4	1,962(3)	1,973(3)	1,968(2)	1,928(3)	(Ti/Fe)2-O4	1,9769(14)
P1-O1	1,528(3)	1,532(2)	1,535(2)	1,531(3)	P1-O1	1,5141(16)
P1-O2	1,522(3)	1,528(3)	1,531(2)	1,531(3)	P1-O2	1,5211(16)
P1-O3	1,531(3)	1,526(3)	1,530(2)	1,523(3)	P1-O3	1,5268(14)
P1-O4	1,533(3)	1,537(3)	1,537(2)	1,531(3)	P1-O4	1,5294(14)
(Rb/M ^I)1-O межі	2,89-3,10	2,87-3,11	2,87-3,11	2,84-3,06	(Na/K)1-O межі	2,86-2,99
(Rb/M ^I)2-O межі	2,87-3,23	2,87-3,23	2,88-3,24	2,84-3,20	(Na/K)2-O межі	2,82-3,01

У випадку ж структури фосфату K_{1,7}Na_{0,3}FeTi(PO₄)₃ значення довжин зв'язків (Na/K)-O в обох типах оксигенових поліедрів є дещо меншими: в межах 2,86-2,99Å для (Na/K)1O₉-поліедру та 2,82-3,01 для (Na/K)2O₉-поліедру, ніж це спостерігалось для фосфату K₂FeTi(PO₄)₃ [74]. Очевидно,

незначна різниця в координаційному оточення цих позицій і забезпечує їх заселення катіонами натрію з підвищенням ступеня заміщення катіонів калію катіонами натрію.

Порівняння довжин зв'язків у каркасоформуючих поліедрах полівалентних металів у структурах $\text{Rb}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,3}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ показав вплив часткового заміщення рубідію катіонами натрію на геометрію цих поліедрів. Встановлено, незначне зменшення довжин зв'язків (Fe/Ti)-O в обох (Fe/Ti) O_6 -поліедрах. При цьому дещо змінюються межі значень довжин відповідних зв'язків: $d((\text{Fe/Ti})1\text{-O}) = 1,95\text{-}1,968 \text{ \AA}$ та $d((\text{Fe/Ti})2\text{-O}) = 1,950\text{-}1,962 \text{ \AA}$ для $\text{Rb}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,3}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ у порівнянні з відповідними для $\text{Rb}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ ($d((\text{Fe/Ti})1\text{-O}) = 1,95\text{-}1,981 \text{ \AA}$ та $d((\text{Fe/Ti})2\text{-O}) = 1,961\text{-}1,963 \text{ \AA}$) (підрозділ 6.1.1). Це вказує на зменшенням (для (Fe/Ti) O_6) чи збільшенням (для (Fe/Ti) 2O_6) ступеня деформації відповідних поліедрів.

У випадку фосфату $\text{K}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ відмічено, що часткове заміщення катіонів калію катіонами натрію призводить до подовження зв'язків в обох типах (Fe/Ti) O_6 -поліедрів: $d((\text{Fe/Ti})1\text{-O}) = 1,93\text{-}1,98 \text{ \AA}$ та $d((\text{Fe/Ti})2\text{-O}) = 1,95\text{-}1,98 \text{ \AA}$ для $\text{K}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ у порівнянні з відповідними значеннями для $\text{K}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ [74]: $d((\text{Fe/Ti})1\text{-O}) = 1,93\text{-}1,96 \text{ \AA}$ та $d((\text{Fe/Ti})2\text{-O}) = 1,97\text{-}1,99 \text{ \AA}$.

Такі закономірності впливу часткового ізовалентного заміщення катіонів лужних металів на локальне оточення каркасоформуючих атомів в подальшому можуть закласти базис, як для створення умов для формування нових сполук за участю більших за розмірами тривалентних металів, ніж ферум, а також для впливу на властивості сполук даного класу.

Під час кристалізації багатокомпонентних змішаних калій-рубідійфосфатних розчин-розплавів в залежності від співвідношення компонентів синтезовано два типи монокристалів, склад яких встановлено за даними елементного аналізу і відображається наступними формулами: $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_{1,1}\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{0,6}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$. Про присутність тривалентного титану в складі останнього фосфату додатково свідчить його

фіалкове забарвлення. Слід відмітити, що в обох випадках хоча мольне співвідношення K/Rb у розплаві було однаковим і становило 1, однак в складі кристалів відповідне значення K/Rb перевищує 1,5, що може свідчити про ключову роль катіонів калію у формуванні лангбейнітового каркасу в умовах розчин-розплавної кристалізації за участю титану та феруму.

Для досліджених структур фосфатів $K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$ встановлено нерівномірний розподіл катіонів лужних металів по кристалографічних позиціях: катіони Rb в більшій мірі заселяють позицію (Rb/K)1 з практично рівними довжинами зв'язків (Rb/K)-O в межах 2,87-3,11 Å (табл. 6.6). Ступінь заселення позиції (Rb/K)2 катіонами калію становить 0,70 для обох досліджених структур. Відмічено вплив присутності тривалентного металу в структурі останнього фосфату на локальне оточення інших атомів: подовження зв'язків (Rb/K)2-O в (Rb/K)2O₉-поліедрі та P-O в PO₄-тетраедрі, а також пріоритетне заселення атомами феруму позиції (Ti/Fe)2 (табл. 6.6). Аналіз довжин зв'язків (Ti/Fe)-O для обох типів поліедрів полівалентних металів для $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$ свідчить про локалізацію Ti^{3+} переважно в позиції (Ti/Fe)1.

Таким чином, дослідження будови синтезованих фосфатів $K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$ та детальний аналіз принципу заселення позицій катіонами лужних та полівалентних металів, а також їх локального оточення дозволяє зробити висновок, що причиною появи тривалентного титану в досліджених розплавах є саме збільшення кількості лужних металів у розплаві та їх вплив на геометрію каркасоформуючих поліедрів.

Дослідження будови нового фосфату $K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та її порівняння з відомим аналогом $K_2AlTi(PO_4)_3$ проведено з метою з'ясування особливостей впливу часткового заміщення катіонів калію катіонами рубідію на геометрію каркасоформуючих поліедрів. Очевидно такий вплив катіонів рубідію на геометрію поліедрів полівалентних металів у випадку найменшого за розмірами алюмінію і є ключовим у відсутності фази складу

$\text{Rb}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ та й визначає межі ізовалентного заміщення катіонів калію рубідієм. Особливістю будови відомого $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ [320] є нерівномірне заселення позиції полівалентних металів атомами алюмінію зі ступенем заселення позицій Al/Ti атомами титану – 0,566 для (Al/Ti)1 та 0,434 для (Al/Ti)2. Це відображається на деформації їх оксигенових поліедрів: для (Al/Ti)1 O_6 –поліедру значення довжин зв’язків (Al/Ti)1-O знаходяться в більш широких межах значень 1,90-1,94Å, ніж для (Al/Ti)2 O_6 –поліедру ($d((\text{Al/Ti})2\text{-O}) = 1,91\text{-}1,93 \text{ Å}$ [320].

У випадку формування фосфату $\text{K}_{1,4}\text{Rb}_{0,5}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$ реалізується часткове заміщення катіонів калію рубідієм, який нерівномірно заселяє обидві позиції зі ступенем 0,4 та 0,1 для позиції (Rb/K)1 та (Rb/K)2, відповідно і практично не впливає на оксигенове оточення лужних металів. Довжини зв’язків (Rb/K)-O у (Rb/K) O_9 –поліедрі ($d(\text{Rb/K})\text{-O} = 2,84\text{-}3,06\text{Å}$) та (Rb/K) O_{12} –поліедрі ($d(\text{Rb/K})\text{-O} = 2,84\text{-}3,20\text{Å}$) є такими ж як і у випадку $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ [320] ($d(\text{K-O}) = 2,84\text{-}3,06\text{Å}$ для K1O_9 –поліедру та $d(\text{K-O}) = 2,85\text{-}2,977\text{Å}$ для K2O_9 –поліедру). Слід відмітити, що в структурі $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ поблизу позиції K2 присутні три атоми оксигену на відстані 3,217 Å, які автори розглядають, як слабкі контакти. У випадку дослідженої структури присутність в цій позиції більшого за розмірами катіону Rb з більшою координаційною ємністю сприяє формуванню цих додаткових трьох зв’язків. Аналіз впливу присутності катіонів рубідію у структурі на локальне оточення каркасоформуючих поліедрів (атомів полівалентних металів та фосфору) показав: рівномірне заселення обох позицій атомами алюмінію зі значеннями довжин зв’язків $d(\text{Al/Ti})1\text{-O} = 1,90\text{-}1,93\text{Å}$ для обох поліедрів, а порівняння цих даних з відповідними для поліедрів (Al/Ti) O_6 у структурі $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ вказує на зменшення деформації поліедру (Al/Ti)1 O_6 . Для атомів фосфору відбувається формування майже правильних тетраедрів PO_4 (три рівних зв’язки P-O довжиною 1,531 Å та один 1,523 Å), а для $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ усі зв’язки P-O є різними ($d(\text{P-O})=1,524\text{-}1,540 \text{ Å}$).

Таким чином, вплив катіонів рубідію на геометрію каркасоформуючих оксигенових поліедрів (атомів полівалентних металів та фосфору) лангбейнітового каркасу відображається у зменшенні ступеня їх деформації. У присутності катіонів калію такий вплив є менш відчутним, ніж у випадку його відсутності. Це визначає можливість формування фосфату $K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та пояснює відсутність фази $Rb_2AlTi(PO_4)_3$ для якої комбінування катіонів рубідію з поліедрами «жорсткого» атому алюмінію є неможливим.

6.3 Короткі висновки.

1. Аналіз особливостей будови синтезованих нових фосфатів, що містять один тип катіону лужного металу виявив вплив природи катіону лужного металу на принципи каркасоформування:
 - катіони натрію сприяють формуванню каркасу NASICON-ового типу, а зростання координаційної ємності катіонів рубідію суттєвіше впливає на геометрію каркасоформуючих поліедрів та сприяє формуванню високосиметричного каркасу лангбейнітового типу;
 - дослідження будови фосфатів $Rb_2M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) та порівняння з відповідними калійвмісними аналогами виявило вплив катіонів рубідію на локальне оточення полівалентних металів з подовженням довжин зв'язків $(M^{II}/Ti)-O$ в $(M^{II}/Ti)O_6$ -поліедрах та можливість реалізації трьох додаткових Rb-O контактів.
2. Результати дослідження будови складних фосфатів NASICON-ового та лангбейнітового структурних типів, що містять пари M^I дозволили з'ясувати роль кожного з катіонів лужного металу у структуроформуванні, а також вплив присутності іншого типу M^I на геометрію оксигенових поліедрів полівалентних металів та фосфору, що є важливим для одержання ефективних матеріалів із заданими властивостями:

- для фосфатів $K_{0.10}Na_{0.90}Ti_2(PO_4)_3$ (тип NASICON) та $K_{0.88}Na_{0.48}Ti^{III}_{0.36}Ti^{IV}_{1.64}(PO_4)_3$ (лангбейніт) ключову роль у формуванні каркасів відіграють катіони натрію та калію, відповідно. Присутність незначної кількості катіонів калію у структурі $K_{0.10}Na_{0.90}Ti_2(PO_4)_3$ не впливає на геометрію каркасоформуючих поліедрів та оточення катіонів лужних металів, що свідчить про його роль лише як катіону компенсатору заряду аніонної підгратки і визначає межу ізовалентного заміщення. Для фосфату $K_{0.88}Na_{0.48}Ti^{III}_{0.36}Ti^{IV}_{1.64}(PO_4)_3$ ступінь заміщення катіонів калію є вищою і поява катіонів натрію призводить до зменшення довжин зв'язків (Na/K)-O та подовження зв'язків Ti-O, що й може бути причиною появи Ti^{3+} в складі монокристалів.
 - для фосфату $K_{0.85}Rb_{0.75}Co_{0.30}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ ключову роль у формуванні каркасу лангбейнітового типу відіграють катіони калію, а катіони рубідію впливаючи на локальне оточення полівалентних металів визначають низький ступінь заміщення йонів титану йонами кобальту.
3. Аналіз будови фосфатів на основі $M^I - M^{III} - Ti$, де $M^I - Na/Rb, K/Rb, Na/K$; $M^{III} - Fe, Al$ показав, що:
- для фосфатів $Rb_{1.9}Na_{0.1}Fe_{0.7}Ti^{III}_{0.3}Ti^{IV}(PO_4)_3$ та $K_{1.7}Na_{0.3}FeTi(PO_4)_3$ основну каркасоформуючу роль відіграють катіони рубідію чи калію, відповідно. Однак, за умови меншої різниці в розмірах між катіонами Na та K реалізується більший ступінь ізовалентного заміщення катіонів калію. У випадку ж фосфату $Rb_{1.9}Na_{0.1}Fe_{0.7}Ti^{III}_{0.3}Ti^{IV}(PO_4)_3$ більша різниця між розмірами Na-Rb накладає обмеження на можливості заміщення катіонів рубідію натрієм в обох типах позицій, а присутність незначної кількості катіонів натрію впливає на деформацію каркасоформуючих поліедрів полівалентних металів. Для $K_{1.7}Na_{0.3}FeTi(PO_4)_3$ ізовалентне заміщення призводить до подовження зв'язків в обох типах (Fe/Ti) O_6 -поліедрів, що створює умови для

формування нових сполук за участю більших за розмірами тривалентних металів;

- для $K_{1,2}Rb_{0,7}Fe_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та $K_{1,1}Rb_{0,7}Fe_{0,6}Ti^{III}_{0,2}Ti^{IV}_{1,2}(PO_4)_3$ встановлено, що причиною появи тривалентного титану в складі кристалів є збільшення кількості катіонів лужних металів у розплаві, що суттєвіше впливають на локальне оточення каркасоформуючих полівалентних металів;
- дослідження будови фосфату $K_{1,4}Rb_{0,5}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ виявило значний вплив катіонів Rb на геометрію оксигенових поліедрів полівалентних металів та фосфору в лангбейнітовому каркасі, що відображається у зменшенні ступеня їх деформації та, може бути однією з причин відсутності фази на основі рубідію та найменшого за розмірами йону алюмінію.

РОЗДІЛ 7.

ПРИНЦИПИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ У МАТРИЦЯХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ.

На сьогодні суттєва увага приділяється вивченню закономірностей формування складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового чи вітлокітового структурних типів, що представляють значний практичний інтерес для створення нових функціональних матеріалів. Це обумовлено, як їх механічними, термічними та фізико-хімічними властивостями, так і особливостями їх структури, що дозволяє реалізувати ізо- та гетеровалентні заміщення в катіонній і аніонній підгратках, що в свою чергу надає додаткові можливості впливу на характеристики нових матеріалів. Зокрема, одночасне заміщення фосфату на карбонат в аніонній підгратці та йонів кальцію на катіони натрію чи калію (в незначних кількостях) в катіонній підгратці апатиту дозволяє одержувати матеріали складу, наближеного до біологічних об'єктів, для медичного призначення: створення імплантатів при зубопротезуванні або заміні кісткової тканини. В даному аспекті важливими характеристиками є морфологія, хімічний та гранулометричний склад фосфатів, а також наявність біологічно активних мікроелементів. Відповідно, актуальними є встановлення взаємозв'язку між складом та характеристиками фосфатів апатитового типу, що в подальшому дозволить направлено одержувати матеріали з контрольованим хімічним складом та необхідними характеристиками, що будуть задовольняти різні потреби.

Іншим важливим напрямком є дослідження впливу заміщення в катіонній та аніонній підгратках матриці кальцій фосфату вітлокітового типу на властивості нових сполук, що є перспективними для оптики та одержанні нових каталізаторів. Результати таких досліджень наведено в даному розділі.

7.1 Вплив природи катіону лужного металу на формування та характеристики складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового структурного типу.

Значні перспективи застосування Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних гідроксиapatитів, що за своїм складом є найбільш наближеними до мінеральної складової кісткової тканини, в стоматології та ортопедії [321-324] вимагають проведення додаткових досліджень для оптимізації умов їх синтезу заданого хімічного складу та покращеними характеристиками. Зазвичай для одержання складнозаміщених кальцій фосфатів застосовують ряд синтетичних підходів: від високотемпературних методів (кристалізація розчин-розплавів чи твердофазний метод) до осадження з водних розчинів. Слід відмітити, що останній часто використовують для одержання біоматеріалів, важливою характеристикою для яких є розміри частинок. В даному аспекті, далеко не в повній мірі вивченими залишаються питання впливу умов синтезу (співвідношення та природи вихідних компонентів, режиму осадження) на склад та характеристики карбонатвмісних апатитів.

З метою встановлення кореляцій між умовами синтезу наночастинок складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового типу заданого хімічного та гранулометричного складу проведені дослідження особливостей утворення таких сполук у водних розчинах за різних мольних співвідношень вихідних компонентів. Для з'ясування впливу природи лужного металу на формування таких фосфатів досліджено натрій та калійвмісні системи, результати яких наведено нижче.

7.1.1. Взаємодія у водних розчинах систем $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$

Особливості формування кальцій фосфатів у водних розчинах системи $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^-$ досліджували при фіксованому мольному співвідношенні $\text{Ca/P} = 1,67$ та змінному вмісті карбонату у вихідному розчині (мольні співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ змінювали від 0 до 3). Як вихідний

фосфатний компонент використовували Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 та NaH_2PO_4 , а також $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, що передбачало варіювання кількості лужного металу у вихідному розчині, зокрема мольного співвідношення Na/P (табл. 7.1). З таблиці видно, що використання різних форм фосфатів також дозволило дослідити вплив присутності різних кількостей карбонату на фоні однакового співвідношення Na/P на склад кінцевих продуктів. Наприклад, співвідношення $\text{Na/P} = 2$ у розчині досягається при використанні Na_2HPO_4 у відсутності карбонату, а також суміші $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ у співвідношенні 1:1. З метою встановлення впливу нагрівання на фазовий та гранулометричний склад продуктів взаємодії, синтезовані зразки нагрівали в температурному інтервалі 400-900°C, а продукти відпалу аналізували. Ряд одержаних результатів розглянуто у наших роботах [325-328].

Таблиця 7.1

Значення мольного співвідношення Na/P у вихідному розчині в залежності від форми фосфатного компоненту та мольного співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$

Вихідний фосфат	Мольне співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ у вихідному розчині			
	0	1	2	3
Na_3PO_4	3	5	7	9
Na_2HPO_4	2	4	6	8
NaH_2PO_4	1	3	5	7
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0	2	4	6

Методика проведення експерименту детально описана у розділі 2. Одержані осади фільтрували, відмивали від розчинних солей значною кількістю води, висушували при 80 °C та досліджували методом порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Після чого зразки нагрівали за різних температур та досліджували комплексом фізико-хімічних методів.

З огляду на значну кількість одержаних зразків, кожному зразку приписано код (табл. 7.2), який відображає інформацію про тип вихідного фосфату ($\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_2$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_1$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_0$), співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=0, 1, 2$ та 3, а також режиму змішування (А - повільний чи Б - швидкий).

Таблиця 7.2.

Фазовий склад зразків, одержаних у водних розчинах системи $\text{Na-Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}$ в залежності від форми використаного фосфату та мольних співвідношень $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ у вихідному розчині та продуктів їх термічного нагрівання (А чи Б – це швидкий чи повільний спосіб змішування вихідних розчинів)

Мольне співвіднош. $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	Na/P у розч.	Вих. фосфат	Код зразку	Висушені при 80 °С	Відпалені при 400 °С	Відпалені при 700 °С	Відпалені при 900 °С
0	3А	Na_3PO_4	$\text{Na}_30\text{А}$	НКФ	НКФ	Вітлокит + ТКФ	Вітлокит + ТКФ
	3Б	Na_3PO_4	$\text{Na}_30\text{Б}$	НКФ	НКФ	Вітлокит + ТКФ	Вітлокит + ТКФ
	2А	Na_2HPO_4	$\text{Na}_20\text{А}$	НКФ	НКФ	Вітлокит + ТКФ	Вітлокит + ТКФ
	1Б	NaH_2PO_4	$\text{Na}_10\text{Б}$	НКФ	НКФ	Вітлокит + ТКФ	Вітлокит + ТКФ
	0Б	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_00\text{Б}$	НКФ	НКФ	Вітлокит + ТКФ	Вітлокит + ТКФ
1	5А	Na_3PO_4	$\text{Na}_31\text{А}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	5Б	Na_3PO_4	$\text{Na}_31\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	4Б	Na_2HPO_4	$\text{Na}_21\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	3Б	NaH_2PO_4	$\text{Na}_11\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	2Б	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_01\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
2	7А	Na_3PO_4	$\text{Na}_32\text{А}$	НКФ + CaCO_3	-	-	-
	7Б	Na_3PO_4	$\text{Na}_32\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	6Б	Na_2HPO_4	$\text{Na}_22\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	5Б	NaH_2PO_4	$\text{Na}_12\text{Б}$	НКФ + CaCO_3	-	-	-
	4Б	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_02\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
3	9А	Na_3PO_4	$\text{Na}_33\text{А}$	НКФ + CaCO_3	-	-	-
	9Б	Na_3PO_4	$\text{Na}_33\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО
	8Б	Na_2HPO_4	$\text{Na}_23\text{Б}$	НКФ + CaCO_3	-	-	-
	7Б	NaH_2PO_4	$\text{Na}_13\text{Б}$	НКФ + CaCO_3	-	-	-
	6Б	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_03\text{Б}$	НКФ	НКФ	Апатит + СаО	Апатит + СаО

НКФ – Наноструктурований Кальцій Фосфат; ТКФ – тетракальційоксифосфат, $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

Згідно даних порошкової рентгенографії, загальною закономірністю для більшості досліджених систем є формування наноструктурованих кальцій фосфатів про що свідчить набір уширених рефлексів в області $2\theta = 20-60^\circ$ на їх рентгенограмах (табл. 7.2 та рис. 7.1, криві 1).

Для ряду зразків отриманих при підвищеному вмісті карбонат-іонів в розчині ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 2,0; 3,0$) чи в умовах повільного змішування вихідних розчинів на дифрактограмах присутні рефлекси, які відповідають фазі CaCO_3 (ICDD №00-29-0305). В подальшому зазначені зразки не досліджували (табл. 7.2).

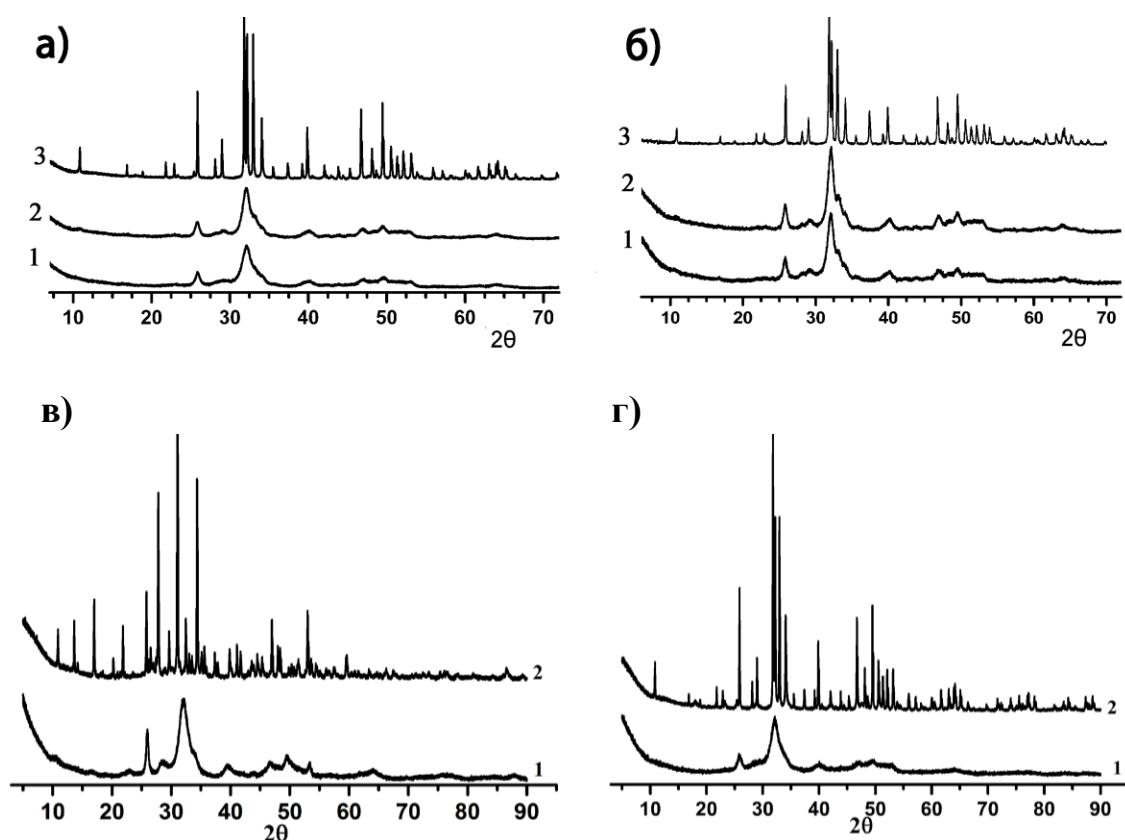


Рис. 7.1. Порошкові рентгенограми для зразків Na_31A (а), Na_33B (б), Na_20A (в) та Na_22B (г) висушених при 80°C (криві 1) та відпалених при 400°C (криві 2 на (а) і (б)) та 700°C (криві 2 на (в) і (г) та криві 3 на (а) і (б)).

Слід відмітити, що при застосуванні гідрофосфату амонію, в якості вихідного фосфатного компоненту для синтезу кальцій фосфатів формування домішки кальцій карбонату в межах досліджених співвідношень компонентів

зафіксовано не було, що свідчить про вплив значних кількостей катіонів лужних металів у вихідному розчині на фазовий склад одержаних продуктів співосадження.

Формування кальцій фосфатів у формі наночастинок сферичної форми розмірами 5-35 нм було додатково підтверджено даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 7.2 для зразків синтезованих з використанням Na_3PO_4 , для решти зразків наведено у додатку 7.1). Загальною закономірністю для усіх досліджених натрійвмісних систем є формування частинок розмірами від 5 до 25 нм за умов швидкого змішування вихідних розчинів та незначного вмісту карбонату у вихідному розчині. Зазвичай осадження кальцій фосфатів проводять при підвищених температурах (вище 100°C), що сприяє формуванню частинок розмірами більше 200-300 нм. В нашому випадку, синтез кальцій фосфатів проведено при 25°C , що дозволило синтезувати значно менші за розмірами частинки.

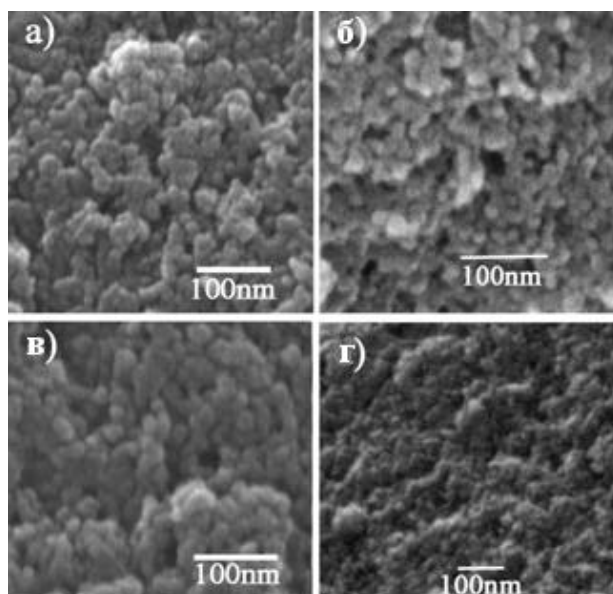


Рис. 7.2. Фотографії скануючої електронної мікроскопії для зразків, висушених при 80°C – $\text{Na}_3\text{I A}$ (а) та $\text{Na}_3\text{I B}$ (в) та відпалених при 400°C , – $\text{Na}_3\text{I A}$ (б) та $\text{Na}_3\text{I B}$ (г).

Особливістю частинок кальцій фосфату, одержаних з гідрофосфату амонію, є незначна їх витягнутість, на відміну від решти зразків, частинки

яких мають сферичну форму, що вказує на вплив умов синтезу, а саме форми вихідних компонентів на гранулометричні характеристики фосфатів.

В ІЧ спектрах усіх синтезованих зразків спостерігаються смуги, що відповідають коливанням фосфатного тетраедру: $560\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (ν_4) і $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) та ОН-групи при 3480 і 600 см^{-1} (рис. 7.3 – для зразків синтезованих з Na_3PO_4 , для решти зразків наведено у додатку 7.2). Широка смуга в частотній області $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає адсорбованій воді, інтенсивність якої вказує на значний вміст води в складі синтезованих зразків. Коливальні моди в частотних областях $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (ν_3) і $870\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (ν_2) свідчать про присутність карбонатних груп. Відносна інтенсивність цих смуг є досить низькою у випадку зразків, отриманих в розчині без додавання карбонату (вихідне співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$). В даному випадку відбувається поглинання розчином вуглекислого газу з повітря та подальшого його входження до складу кальцій фосфату. Зростання вмісту карбонату у вихідному розчині сприяє збільшенню його кількості в складі синтезованих зразків, про що свідчить зростання інтенсивності коливальних смуг карбонатних груп відносно інтенсивності смуг фосфатних груп для зразків одержаних у розчинах з різним значенням мольного співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.

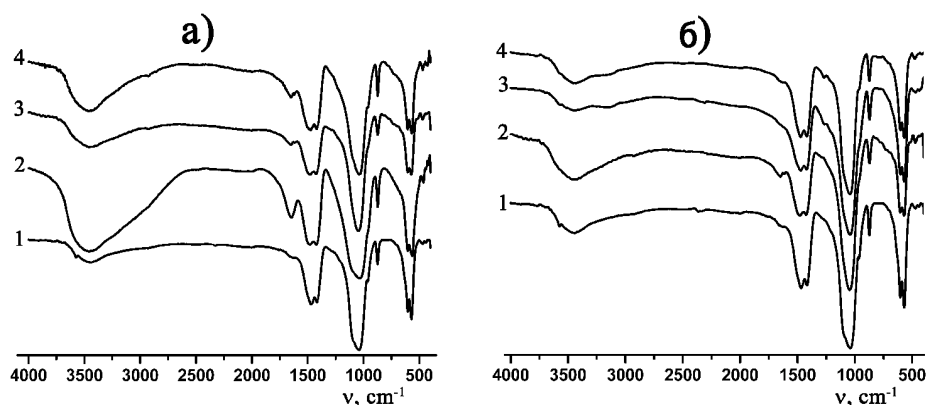


Рис. 7.3. ІЧ-спектри синтезованих кальцій фосфатів: а) висушених при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) нагрітих до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; (1 – $\text{Na}_31\text{А}$; 2 – $\text{Na}_31\text{Б}$; 3 – $\text{Na}_32\text{Б}$; 4 – $\text{Na}_33\text{Б}$).

Результати термогравіметрії показали, що для усіх синтезованих карбонат-вмісних кальцій фосфатів втрата маси відбувається поетапно і умовно може бути розділена на інтервали температур: 80-350 °С, 450-650 °С і вище 700 °С (приклад дериватограми для зразку Na₃1A наведено на рисунку 7.4,а). Враховуючи зазначене зразки, що не містили домішкових фаз, нагрівали до 400, 550, 700 і 900 °С та аналізували. Відмічено, що найбільша втрата маси зразками відбувається при їх нагріванні до 400 °С (рис. 7.4, а).

Для зразків синтезованих з Na₃PO₄ з використанням методу температурно-програмованої мас-спектрометрії (ТПД МС) досліджено склад летких продуктів, що утворюються при їх нагріванні до температури 800 °С (рис. 7.4 б).

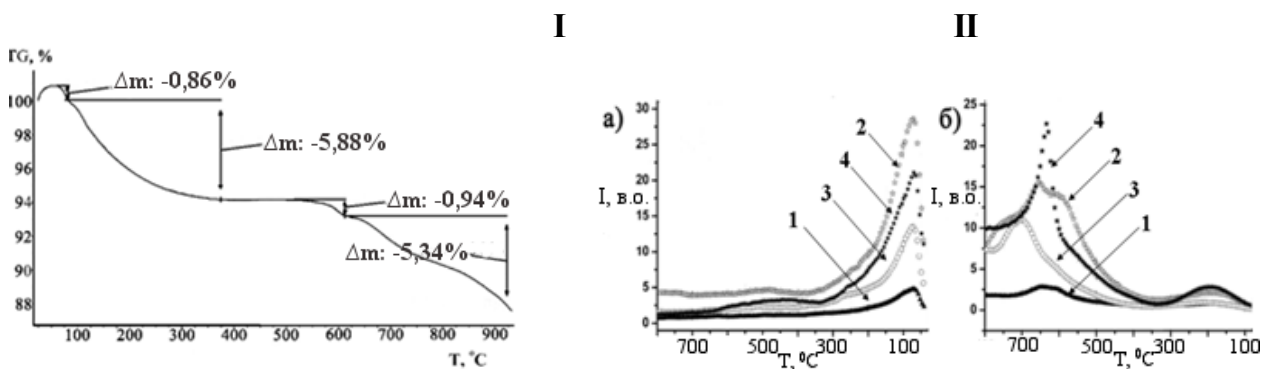


Рис. 7.4. Термограма зразку Na₃1A (I) та криві ТПД МС (II) вилучення H₂O (а) та CO₂ (б) для зразків синтезованих з Na₃PO₄ при співвідношеннях CO₃²⁻/PO₄³⁻ = 0 (криві 1), 1 (криві 2), 2 (криві 3) та 3 (криві 4).

Одержані результати представлено як залежності відносного вмісту води та карбонату в газоподібних продуктах, що утворюються при нагріванні зразків до 800 °С. Аналіз результатів показав, що максимум видалення води є поблизу 100 °С, а подальше зростання температури до 400 °С супроводжувалося видаленням незначних кількостей залишкової води (рис. 7.4 - II, а). Початок втрати зразками карбонату відмічено при температурі вище 500 °С, максимум якого залежить від складу синтезованих кальцій фосфатів (рис. 7.4 - II, б). Слід відмітити, що крива, що описує характер

видалення карбонату для зразку синтезованого при мольному співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 3$ є найбільш вузькою, що свідчить про зниження стійкості карбонізованого кальцій фосфату щодо втрати карбонату при зростанні його вмісту. Враховуючи розглянуті результати та літературні дані щодо особливостей розкладу карбонатвмісних кальцій фосфатів при їх нагріванні [144, 163-164, 167, 171] синтезовані зразки нагрівали до 400 °С та аналізували їх елементний склад.

Дослідження зразків нагрітих до 400 °С. Аналіз результатів термогравіметрії щодо зміни маси зразками при їх нагріванні до 400 °С показав кореляції між співвідношеннями компонентів у вихідному розчині та вмістом сорбованої води в їх складі (від 7 до 20 мас.%) (табл. 7.3). Найменше води містять зразки синтезовані у розчинах без додавання карбонату, а найбільше – у зразках синтезованих з $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а також у розчинах з співвідношенням $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$ (табл. 7.3).

Таблиця 7.3.

Зміна маси для зразків синтезованих у натрійвмісних системах при їх нагріванні до 400°С.

Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %
Na₃0A	8,4	Na₂0A	8,8	-	-	-	-
Na₃0Б	8,9	-	-	Na₁0Б	7,1	Na₀0Б	16,5
Na₃1A	9,2	-	-	-	-	-	-
Na₃1Б	12,2	Na₂1Б	12,2	Na₁1Б	11,2	Na₀1Б	19,9
Na₃2Б	9,1	Na₂2Б	9,1	-		-	-
Na₃3Б	7,2	-	-	-		-	-

Результати скануючої електронної мікроскопії та порошкової рентгенографії показали, що нагрівання зразків до 400°С призводить до збільшення розмірів частинок на 20-30% (рис. 7.2, б, г додаток 7.1) і практично не впливає на вигляд їх дифрактограм (рис. 7.1, а, б, криві 2).

Враховуючи ці результати, а також дані термогравіметрії (різний вміст сорбованої води) елементний склад усіх синтезованих карбонатвмісних кальцій фосфатів встановлювали для прокалених при 400 °С зразків.

Елементний склад зразків синтезованих з використанням ортофосфату натрію встановлювали з використанням методів атомно-емісійного і енергодисперсійного рентгенівського аналізу та виявлено кореляцію між отриманими результатами. Так, аналіз одержаних результатів (табл. 7.4) показав, катіонному заміщенню кальцію натрієм сприяє повільне осадження фосфатів кальцію та збільшення співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ у вихідному розчині (табл. 7.4). Таким чином, одержані результати вказують на реалізацію гетеровалентного заміщення в катіонній та аніонній частині кальцій фосфатів з формуванням $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів, склад яких можна задавати варіюючи співвідношення компонентів у вихідному розчині.

Таблиця 7.4.

Елементний склад зразків, синтезованих з ортофосфату натрію та нагрітих до температур 400, 700 і 900 °С.

Індекс зразку	Na мас. % 400	Ca мас. % 400	P мас. % 400	C мас. % 400	Ca/P мол.	(Na+Ca)/ (P+C) мол.	C мас. % 700	C мас. % 900
Na₃0A	0,54	37,70	17,67	0,72	1,65	1,53	0,13	
Na₃1A	2,03	36,48	16,28	1,73	1,73	1,49	0,60	-
Na₃0Б	0,26	38,61	17,62	0,81	1,69	1,53	0,05	-
Na₃1Б	0,61	38,96	18,44	1,53	1,63	1,38	0,39	0,30
Na₃2Б	1,16	38,45	17,58	1,59	1,82	1,48	0,48	0,35
Na₃3Б	1,72	36,79	15,32	1,62	1,86	1,57	0,64	0,34

Для решти зразків склад встановлено за даними енергодисперсійного рентгенівського аналізу (ЕДРС) (табл. 7.5). Аналіз одержаних результатів показав, що вміст натрію в зразках корелює з його вмістом у вихідному розчині та зростає зі збільшенням ступеня заміщення фосфату карбонатом у кальцій фосфатах. Суттєво менший вміст натрію зафіксовано для зразків

синтезованих з NaH_2PO_4 ($\text{Na}_2\text{0A}$) та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($\text{Na}_0\text{2B}$) без додавання карбонату у вихідний розчин (табл. 7.5).

Таблиця 7.5.

Результати ЕДРС для зразків синтезованих у натрійвмісних водних розчинах та нагрітих до 400 °С.

Індекс зразку	Na [мас. %]	Ca [мас. %]	P [мас. %]	Мольне співвідношення Ca/P
Na₂0A	0,28	34,4	18,76	1,48
Na₂1Б	2,49	31,44	12,99	1,88
Na₂2Б	2,77	35,47	13,03	2,11
Na₁0Б	0,27	35,88	17,64	1,58
Na₁1Б	0,35	34,36	17,79	1,50
Na₀0Б	-	34,22	17,82	1,49
Na₀1Б	0,62	34,80	16,47	1,64
Na₀2Б	0,28	39,57	16,83	1,82

Одержані результати дозволяють встановити кореляції між природою вихідних компонентів, співвідношенням компонентів у вихідних розчинах і швидкістю співосадження складнозаміщених кальцій фосфатів з їх складом. Повільне співосадження та використання натрійзбагачених фосфатів сприяють заміщенню в катіоній підґратці (катіонів кальцію натрієм), а ступінь заміщення в аніонній підґратці можна регулювати шляхом зміни співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ у вихідному розчині.

Дослідження зразків нагрітих до 700 °С. Аналіз зміни маси зразками при їх нагріванні в температурному інтервалі 400-700 °С показав незначне зменшення для більшості зразків (до 4 мас. %). Більш суттєвіша втрата маси спостерігається у випадку зразків синтезованих з розчинів, що містили значні кількості карбонату, для яких Δm збільшується по мірі підвищення вмісту CO_3^{2-} у складі складнозаміщених кальцій фосфатів (табл. 7.6).

Фазовий аналіз для нагрітих до 700 °С зразків показав формування двох типів кристалічних фаз: апатитового та вітлокітового типу складнозаміщених фосфатів кальцію (табл. 7.2).

Таблиця 7.6

Зміна маси для синтезованих натрійвмісних кальцій фосфатів при їх нагріванні в температурному інтервалі 400-700 °С

Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %
Na₃0A	3,4	Na₂0A	2,7	-	-	-	-
Na₃0Б	3,4	-	-	Na₁0Б	1,4	Na₀0Б	0,7
Na₃1A	3,7	-	-	-	-	-	-
Na₃1Б	2,9	Na₂1Б	5,8	Na₁1Б	3,3	Na₀1Б	5,3
Na₃2Б	6,4	Na₂2Б	6,5	-	-	-	-
Na₃3Б	9,2	-	-	-	-	-	-

У випадку зразків, отриманих за значень мольного співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$, але за результатами елементного аналізу містили у своєму складі незначну кількість CO_3^{2-} , нагрівання до 700 °С призводить до формування складнозаміщених фосфатів кальцію, що належать до тригональної сингонії (пр. гр. R-3с) (вітлокітовий структурний тип) з параметрами комірок в межах: $a = 10,42\text{-}10,44 \text{ \AA}$ та $c = 37,28\text{-}37,31 \text{ \AA}$ в залежності від елементного складу зразку та $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (менше 5% мас).

У решті випадків при нагріванні до 700 °С одержано кристалічні складнозаміщені кальцій фосфати апатитового типу, розраховані параметри для яких наведено в таблиці 7.7. Аналіз одержаних результатів показав, що для синтезованих Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних апатитів параметр c є дещо більшим, а значення параметру a – меншим у порівнянні з відповідними для чистого оксиапатиту (ICDD №00-089-6495, $a = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, просторова група $P6$). Також спостерігається зменшення параметру a зі зростанням кількості Na^+ в складі фосфатів.

Такий відмінний характер впливу температури на фазовий склад продуктів нагрівання, а саме формування складнозаміщених кальцій фосфатів вітлокітового чи апатитового структурних типів в першу чергу зумовлений різним складом осаджених зразків. Так, у випадку кальцій фосфатів синтезованих з безкарбонатних розчинів, однак, як вказують дані

елементного аналізу, містять останній у домішкових кількостях, при нагріванні втрачаючи його суттєво не змінюється співвідношення Ca/P, яке є суттєво нижче, ніж відповідне, що характерне апатитовим фазам й сприяє формуванню вітлакитової фази. У випадку ж решти зразків, синтезованих при значному вмісті карбонату відбувається осадження кальцій фосфатів, що містять більшу кількість карбонату, нагрівання до 700 °C призводить до його часткової втрати і утворення ж еквівалентної кількості CaO (який фіксується методом порошкової рентгенографії) і зміни співвідношення Ca/P до значень, що є характерними для формування апатиту. Слід відмітити, що біосумісність та близькість за характеристиками фосфатів кальцію вітлокитового типу до біологічних об'єктів також роблять їх перспективними для медичного застосування. Крім зазначеного, значний інтерес викликають матеріали на їх основі з одночасним легуванням їх йонами РЗЕ, для фармацевтичної промисловості, а також у біологічних та медичних діагностиках.

Таблиця 7.7

Параметри комірки складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового типу нагрітих до 700°C (гексагональна сингонія)

Код зразку	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Код зразку	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Код зразку	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
Na₃1Б	9,416(9)	6,889(4)	Na₂1Б	9,410(8)	6,891(9)	Na₀1Б	9,411(1)	6,876(6)
Na₃2Б	9,412(4)	6,894(1)	Na₂2Б	9,410(4)	6,893(0)	Na₀2Б	9,413(9)	6,891(0)
Na₃3Б	9,411(5)	6,894(0)				Na₁1Б	9,417(7)	6,883(7)

Особливістю ІЧ-спектрів для зразків нагрітих до 700 °C є відсутність коливальних смуг ОН⁻-групи та зменшення відносної інтенсивності мод CO₃²⁻-груп, що додатково свідчить про видалення залишкової води та часткову втрату CO₂ при нагріванні. Вузкість смуг карбонатних груп дозволяє точно встановити положення їх максимумів в частотних областях 1400-1500 см⁻¹ (ν₃) і 870-880 см⁻¹ (ν₂), що вказує на реалізацію Б-типу заміщення – локалізацію карбонатної групи в позиції фосфату (рис. 7.5) [143-145]. У

випадку локалізації CO_3^{2-} -групи в ОН-позиції (А-тип) коливання карбонату спостерігаються при 1545, 1450 і 880 cm^{-1} .

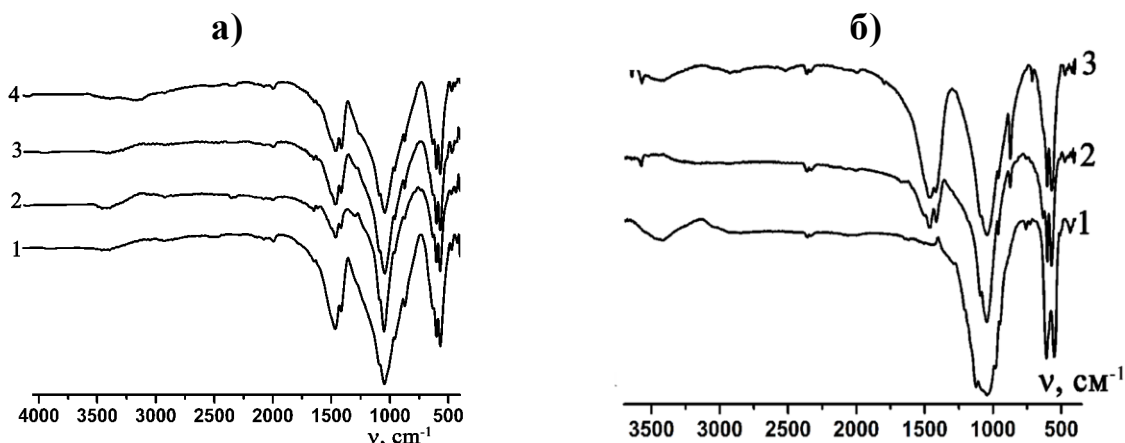


Рис. 7.5. ІЧ-спектри складнозаміщених кальцій фосфатів, нагрітих при 700 °С (а): $\text{Na}_3\text{0A}$ – крива 1; $\text{Na}_3\text{1B}$ – крива 2; $\text{Na}_3\text{2B}$ – крива 3; $\text{Na}_3\text{3B}$ – крива 4); (б): $\text{Na}_2\text{0A}$ – крива 1; $\text{Na}_2\text{1B}$ – крива 2; $\text{Na}_2\text{2B}$ – крива 3.

За результатами скануючої електронної мікроскопії встановлено, що нагрівання зразків до 700 °С призводить до зростання розмірів частинок в діапазоні 250-600 нм з формуванням щільної кераміки у випадку фаз апатитового типу (рис. 7.6) та пористої для вітлокітових фаз (рис. 7.6, IIIa). Також було відмічено підвищену стійкість частинок щодо агрегації зі збереженням їх шестигранної форми для кальцій фосфатів з більшим вмістом натрію (рис. 7.6, II). Це свідчить про можливості впливу на гранулометричні характеристики кальцій фосфатів при частковій хімічній модифікації їх катіонної частини.

Таким чином, результати СЕМ підтверджують відмінний характер впливу нагрівання на характеристики частинок в залежності від їх складу та вказують на додаткові можливості впливу на гранулометричні характеристики складнозаміщених кальцій фосфатів. Це в подальшому може бути використано при одержанні зразків з заданими характеристиками їх частинок (розміром та морфологією) для створення на їх основі біоматеріалів.

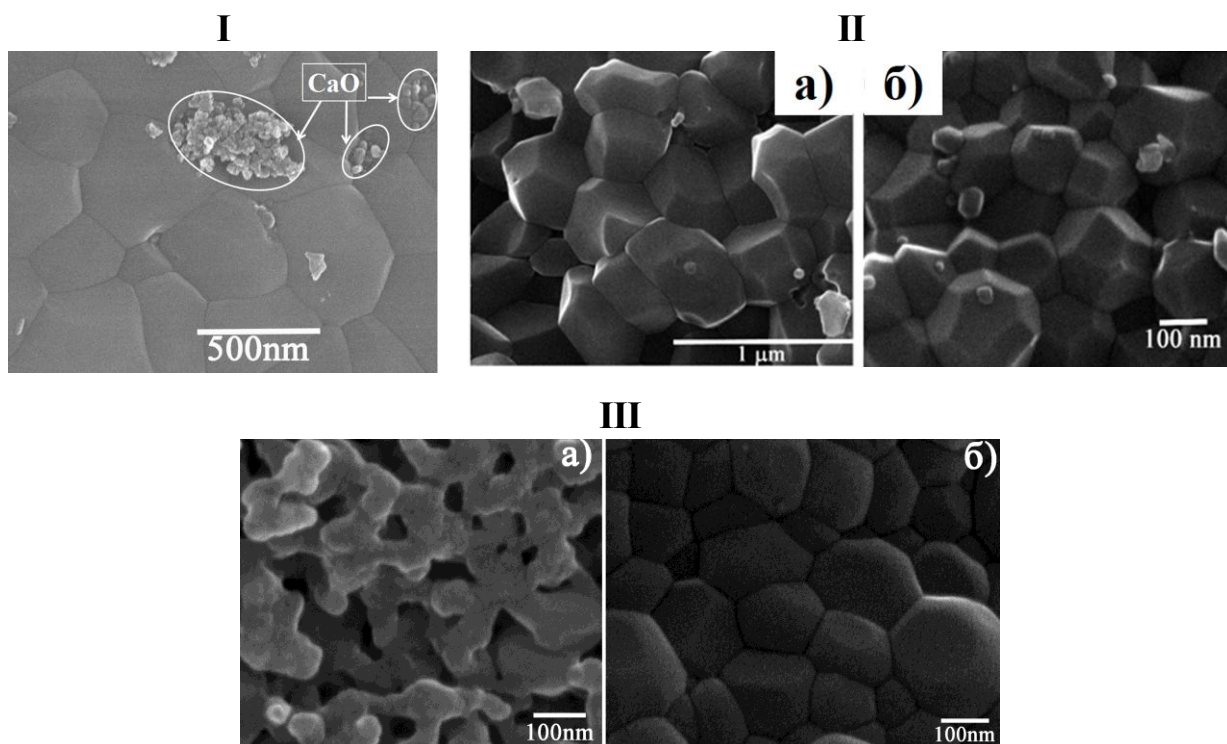


Рис. 7.6. СЕМ зображення зразків: (I) – $\text{Na}_3\text{1A}$, (II) – $\text{Na}_2\text{1B}$ (а) та $\text{Na}_2\text{2B}$ (б), (III) – $\text{Na}_1\text{0B}$ (а), $\text{Na}_1\text{1B}$ (б) нагрітих до 700°C .

Враховуючи результати комплексу фізико-хімічних методів дослідження (елементний і CHN аналіз, ІЧ-спектроскопія та порошкова рентгенографія) на прикладі складнозаміщених кальцій фосфатів синтезованих з використанням ортофосфату натрію розраховано їх склад:

фази вітлокітового типу:

для зразку $\text{Na}_3\text{0A}$ – $\text{Ca}_{9,98}\text{Na}_{0,7}(\text{PO}_4)_{6,97}(\text{CO}_3)_{0,03}$

для зразку $\text{Na}_3\text{0B}$ – $\text{Ca}_{10,33}\text{Na}_{0,22}(\text{PO}_4)_{6,9}(\text{CO}_3)_{0,1}$

фази апатитового типу:

для зразку $\text{Na}_3\text{1A}$: $\text{Ca}_{8,53}\text{Na}_{0,92}(\text{PO}_4)_{5,48}(\text{CO}_3)_{0,52}\text{O}_{0,25}$

для зразку $\text{Na}_3\text{1B}$: $\text{Ca}_{9,25}\text{Na}_{0,27}(\text{PO}_4)_{5,66}(\text{CO}_3)_{0,34}\text{O}_{0,55}$

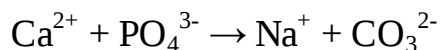
для зразку $\text{Na}_3\text{2B}$: $\text{Ca}_{9,20}\text{Na}_{0,52}(\text{PO}_4)_{5,58}(\text{CO}_3)_{0,42}\text{O}_{0,67}$

для зразку $\text{Na}_3\text{3B}$: $\text{Ca}_{9,19}\text{Na}_{0,81}(\text{PO}_4)_{5,43}(\text{CO}_3)_{0,57}\text{O}_{0,88}$

Серія А та Б – повільне та швидке осадження кальцій фосфатів, відповідно.

При розрахунках формул апатитових фаз враховано реалізацію Б-типу заміщення і сума PO_4^{3-} та CO_3^{2-} на формульну одиницю дорівнює 6.

Таким чином, на основі одержаних результатів встановлено, що в процесі формування апатитової фази реалізується комбіноване заміщення в катіонній та аніонній підгратках кальцій фосфату за схемою:



Дослідження зразків нагрітих до 900 °С. При нагріванні синтезованих фосфатів у температурному інтервалі 700-900 °С відбувається зменшення маси від 0,1 до 6,1 мас.% в залежності від їх складу (табл. 7.8). Найменші значення (до 0,6 мас.%) відмічено для фаз віпловікового типу, і, ймовірно зумовлені видаленням незначних кількостей карбонату. У решті випадків втрата маси корелює зі збільшенням вмісту карбонату в складі зразків. Слід відмітити, що найбільша втрата маси зафіксована у випадку фосфату синтезованого з Na_3PO_4 у режимі повільного змішування компонентів (А – режим) та співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1$ (табл. 7.8). Дане значення є найвищим, як у порівнянні з відповідними для інших зразків, так і для різних температурних інтервалів нагрівання цього зразку. Це може свідчити про вищу стійкість даного зразку до втрати ним карбонату при нагріванні до 700 °С та переваги застосування повільного осадження для одержання стійких карбонатвмісних апатитів. В той же час для зразку синтезованого також при вихідному $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1$, але при швидкому осадженні, значення Δm при нагріванні в інтервалі 700-900°С є майже таким же, як і відповідне Δm зафіксоване при нагріванні в інтервалі 400-700°С, що свідчить про рівномірну втрату CO_2 . Встановлені відмінності у зміні маси для даних зразків в різних температурних інтервалах, очевидно, зумовлені різним ступенем катіонного заміщення кальцію натрієм в їх структурах.

Порівняння значень зміни маси при нагріванні $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -вмісного кальцій фосфату $\text{Na}_3\text{ЗБ}$ в різних температурних інтервалах виявив: максимальне значення в інтервалі 400-700°С та незначну зміну маси при 700-900°С. Це вказує на зниження стійкості щодо видалення карбонату при

нагріванні до 700°C карбонатзаміщених апатитів зі збільшенням ступеня заміщення фосфату карбонатом. При цьому після видалення основної частини карбонату подальше нагрівання до 900°C суттєво не впливає на його видалення.

Таблиця 7.8

Зміна маси для синтезованих фосфатів при їх нагріванні в температурному інтервалі 700-900 °C

Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %
Na ₃ 0A	0,6	Na ₂ 0A	0,36
Na ₃ 1A	3,45		
Na ₃ 0Б	0,2		
Na ₃ 1Б	1,8	Na ₂ 1Б	1,2
Na ₃ 2Б	1,3	Na ₂ 2Б	6,1
Na ₃ 3Б	0,1	-	-

Розрахунок параметрів комірки для апатитових фаз нагрітих до 900°C показав загальну тенденцію до їх зменшення особливо для зразків, що містили значну кількість карбонату (табл. 7.9). Це свідчить про стиснення комірки кальцій фосфату по мірі видалення карбонату. При цьому дані СНН аналізу показали, що вміст карбонату в складі усіх зразків є майже однаковим та змінюється в межах значень 0,30-0,36 мас.%, однак, синтезовані зразки містять різні кількості катіонів натрію (табл. 7.4 та 7. 5).

Таблиця 7.9.

Параметри комірки складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового типу нагрітих до 900°C.

Код зразку	a , Å	c , Å	Код зразку	a , Å	c , Å
Na ₃ 1A	9,370(0)	6,876(7)			
Na ₃ 1Б	9,415(9)	6,883(0)	Na ₂ 1Б	9,358(4)	6,852(4)
Na ₃ 2Б	9,372(1)	6,873(4)	Na ₂ 2Б	9,409(6)	6,891
Na ₃ 3Б	9,347(9)	6,821(6)			

7.1.2 Формування складнозаміщених кальцій фосфатів у водних розчинах системи $K^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} - PO_4^{3-}$.

Згідно літературних даних, біологічний апатит окрім Na^+ та Mg^{2+} (0,5-1,0% мас.) також містить і катіони калію у значно менших кількостях (0,03-0,1% мас.) [165-171]. Важлива роль останнього у мінералізації кісток, клітинній адгезії та біохімічних процесах [172] зумовлює проведення досліджень по розробці підходів для хімічного модифікування кальцій фосфатів катіонами калію заданого ступеня та його вплив на характеристики одержаних зразків. Першочергово слід встановити вплив умов синтезу та природи вихідних компонентів на ступінь заміщення кальцію калієм та гранулометричний склад, а також впливу природи лужного металу на особливості формування складнозаміщених кальцій фосфатів з апатитовим типом структури.

Одержані результати дослідження формування складнозаміщених фосфатів у водних розчинах $K^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} - NO_3^-$ наведено в даному підрозділі. Синтез, як і у випадку натрійвмісних систем, проводили при фіксованому мольному співвідношенні $Ca/P = 1,67$ та змінному значенні CO_3^{2-}/PO_4^{3-} від 0 до 3. В якості фосфатного компоненту використано орто-, гідро- та дигідрофосфати калію – K_3PO_4 , K_2HPO_4 та KH_2PO_4 , що, як і у випадку натрійвмісних систем, також передбачало варіювання кількості катіонів калію у вихідному розчині. Кожному зразку приписано код, що вказує на тип вихідної фосфатної компоненти ($K_3 - K_3PO_4$, $K_2 - K_2HPO_4$ та $K_1 - KH_2PO_4$), співвідношення CO_3^{2-}/PO_4^{3-} від 0 до 3 та режиму змішування вихідних розчинів – А – повільне, Б – швидке (табл. 7.10).

Методика синтезу кальцій фосфатів була такою ж як і у випадку натрійвмісних систем. Одержані аморфні осади фільтрували, відмивали від розчинних солей значною кількістю води, висушували при 80 °C та досліджували фізико-хімічними методами дослідження. Вивчали особливості

впливу нагрівання за різних температур на характеристики синтезованих кальцій фосфатів в залежності від їх елементного складу.

Дослідження зразків висушених при 80 °C. За даними порошкової рентгенографії для більшості зразків встановлено формування наноструктурованих кальцій фосфатів, про що свідчить набір уширених рефлексів в області $2\theta = 20-60^\circ$ (рис. 7.7, табл. 7.10). Особливістю дифрактограм для зразків синтезованих з K_3PO_4 є наявність широкого гало в діапазоні $2\theta = 20-38^\circ$ (рис. 7.7 а крива 1), що вказує на високий вміст води в зразках. Для зразків синтезованих з K_2HPO_4 при швидкому співосажденні та значному вмісті карбонату у вихідному розчині ($CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 2,0$ та $3,0$), а також зразку K_13A , зафіксовано формування домішки кристалічного карбонату кальцію (PDF2 №00-29-0305). В подальшому зазначені зразки не досліджували (табл. 7.10).

Таблиця 7.10.

Фазовий склад зразків, одержаних у калійвмісних водних розчинах, з використанням різних форм фосфатного компоненту, за різних мольних співвідношень CO_3^{2-}/PO_4^{3-} та режимах змішування А (повільний) чи Б (швидкий) та продуктів їх нагрівання.

Код зразку	Фосфат	CO_3^{2-}/PO_4^{3-} вих.	Температура нагрівання		
			80 °C	400 °C	700 °C
K₃0A	K₃PO₄	0	НКФ*	НКФ	Вітлокіт
K₃0Б		0	НКФ	НКФ	Вітлокіт
K₃1Б		1	НКФ	НКФ	Апатит + СаО
K₃2Б		2	НКФ	НКФ	Апатит + СаО
K₃3Б		3	НКФ	НКФ	Апатит + СаО
K₂0A	K₂HPO₄	0	НКФ*	НКФ	Вітлокіт
K₂1Б		1	НКФ	НКФ	Апатит + СаО
K₂2Б		2	НКФ + СаСО ₃	-	-
K₂3Б		3	НКФ + СаСО ₃	-	-
K₁0Б	KN₂PO₄	0	НКФ	НКФ	Вітлокіт
K₁1Б		1	НКФ	НКФ	Апатит + СаО
K₁2Б		2	НКФ	НКФ	Апатит + СаО
K₁3A		3	НКФ + СаСО ₃	-	-

* Наноструктурований Кальцій Фосфат

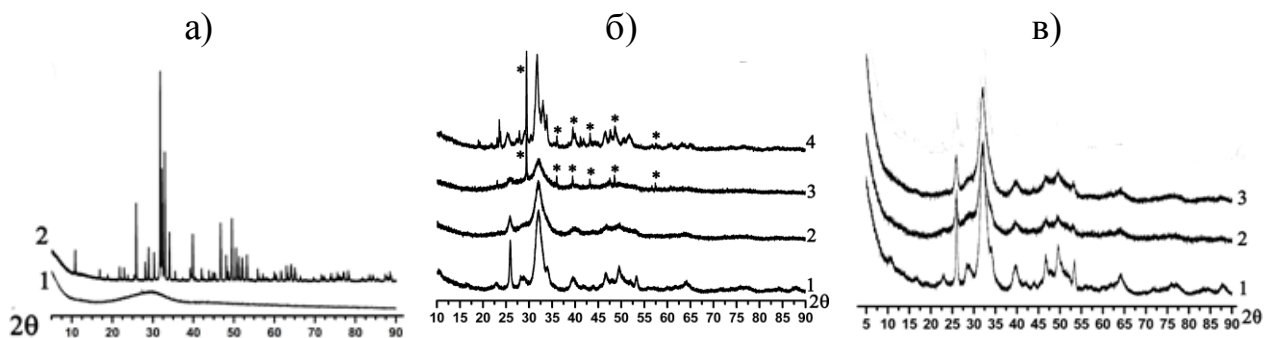


Рис. 7.7. Рентгенограми для зразків висушених при 80 °С: (а) – K_31B (крива 1 та нагрітих при 700 °С – крива 2), (б) – K_20A (крива 1), K_21B (крива 2), K_22B (крива 3) та K_23B (крива 4) (*- відмічено рефлекси, що відповідають $CaCO_3$); (в) – K_10B (крива 1), K_11B (крива 2) та K_12B (крива 3).

ІЧ-спектри усіх монофазних зразків за інтенсивністю та положенням коливальних мод, є схожими з відповідними для натрійвмісних та вказують на присутність карбонату в складі синтезованих кальцій фосфатів (рис. 7.8). Коливальні смуги PO_4^{3-} -тетраєдрів знаходяться в частотних областях: 560-600 cm^{-1} (δ) і 1000-1100 cm^{-1} (ν_1 і ν_3), CO_3^{2-} -груп при 1400-1500 cm^{-1} (ν_3) і 860-890 cm^{-1} (ν_2), ОН групи: 3480 і 600 cm^{-1} та широка смуга в області 3200-3600 cm^{-1} відповідає сорбованій воді, інтенсивність якої для даних зразків є суттєвіше вище, ніж у випадку натрійвмісних.

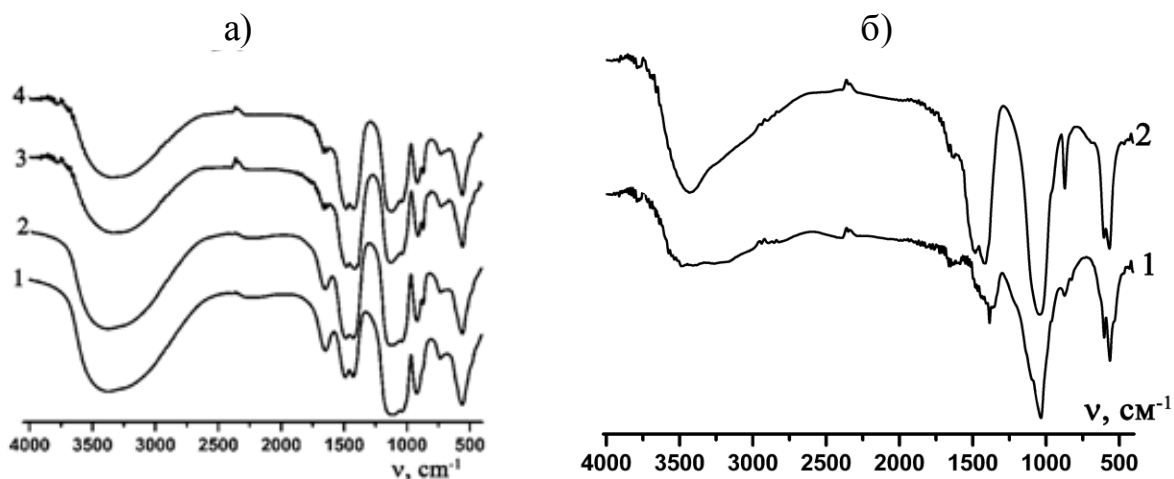


Рис. 7.8. ІЧ-спектри фосфатів висушених при 80 °С: (а) – K_30B (1), K_31B (2), K_32B (3), K_33B (4)); (б) – K_20A (1), K_21B (2).

Результати скануючої електронної мікроскопії також вказують на формування частинок сферичної форми, однак в більш широкому інтервалі значень їх розмірів 5-50 нм (рис. 7.9 – 1а, 1б, табл. 7.11). Відмічено, що збільшення кількості карбонату у вихідному розчині сприяє укрупненню частинок.

Таблиця 7.11.

Розміри частинок для висушених при 80 °С карбонатвмісних кальцій фосфатів.

Код зразку	Розмір, нм	Код зразку	Розмір, нм
K ₃ 0A	10–30	K ₂ 1Б	5–15
K ₃ 1Б	10–50	K ₂ 0Б	5–20
K ₃ 2Б	10–45	K ₁ 1Б	5–20
K ₃ 3Б	20–45	K ₁ 2Б	5–20
K ₂ 0A	10–30		

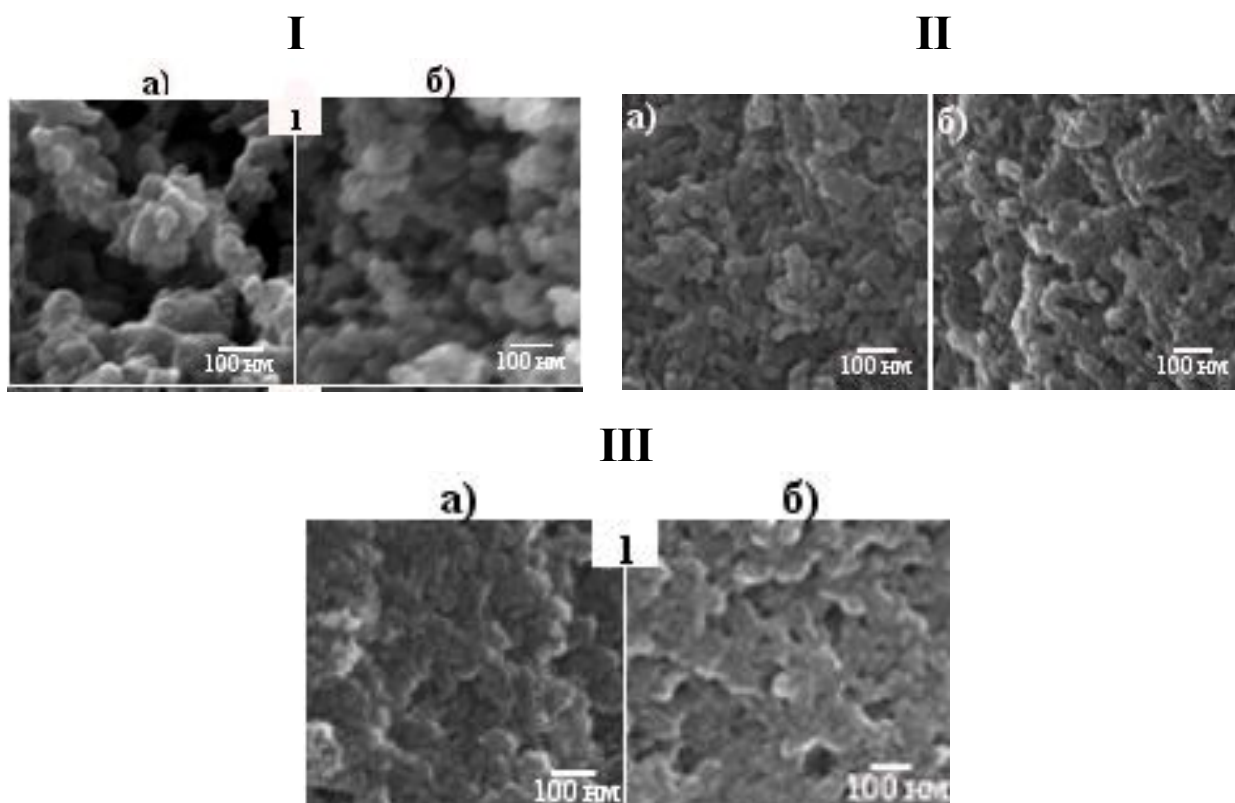


Рис. 7.9. Фотографії скануючої електронної мікроскопії для фосфатів висушених при 80 °С: I – K₃1Б (а) та K₃2Б (б); II – K₂0A (а) та K₂1Б (б), III – K₁1Б (а) та K₁2Б (б).

Аналізуючи вище розглянуті результати слід відмітити вплив присутності катіонів калію у вихідному розчині на характеристики отриманих карбонатвмісних кальцій фосфатів: присутність значної кількості сорбованої води, більші розміри їх частинок та формування домішкової фази – кальцій карбонату. Для даних систем відмічено, що при повільному співосажденні майже у всіх випадках формується домішка карбонату кальцію.

Результати температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (температурних залежностей вмісту H_2O (рис.7.10, а) та CO_2 (рис. 7.10, б) в газоподібних продуктах) для зразків синтезованих у калійвмісних розчинах показали, що вилучення сорбованої води відбувається при нагріванні зразків до $120\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7.10, а), в той час як для натрійвмісних зразків видалення води відбувалося до $220\text{ }^\circ\text{C}$. Дещо зміщується та звужується температурний інтервал видалення CO_2 : $450\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ – для калійвмісних кальцій фосфатів (рис. 7.10, б) максимум якого залежить від складу зразку (рис. 7.10, б).

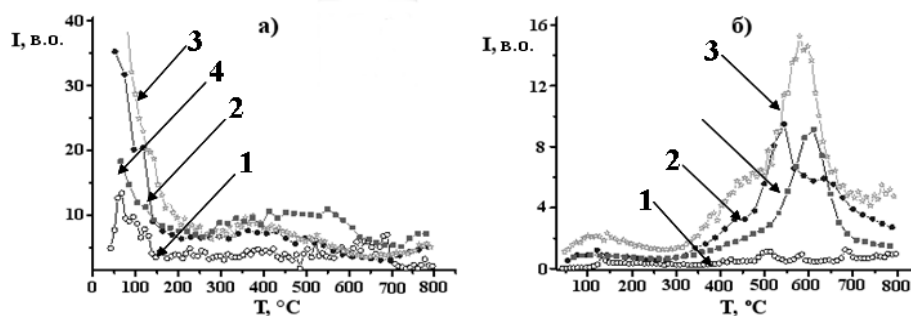


Рис. 7.10. Криві ТПД МС вилучення H_2O (а) та CO_2 (б) зразками синтезованих з K_3PO_4 при співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$ (криві 1), 1 (криві 2), 2 (криві 3) та 3 (криві 4).

Таким чином, термічний аналіз для синтезованих зразків показав, що, як і у випадку натрійвмісних фосфатів, для усіх зразків втрата маси відбувається поетапно і умовно також може бути розділена на інтервали температур $80\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ і вище $700\text{ }^\circ\text{C}$. Базуючись на результатах, одержаних для натрійвмісних сполук, а саме видалення різних кількостей

сорбованої води при їх нагріванні до 400°C та кристалізацію зразків при вищих температурах, що надає можливість провести фазовий аналіз, калійвмісні зразки також нагрівали до 400 та 700°C для встановлення, відповідно, їх елементного та фазового складу.

Дослідження зразків, нагрітих до 400 °С. Для фосфатів синтезованих з K_3PO_4 нагрівання до 400 °С призводить до втрати маси близько 20-25 мас.%, що майже вдвічі більше, ніж для відповідних натрійвмісних кальцій фосфатів. Це додатково підтверджує суттєво більший вміст сорбованої води для К-вмісних зразків. Для решти зразків втрата маси становила 6-12 % мас. (табл. 7.12). В ІЧ-спектрах для цих зразків відмічено лише зменшення інтенсивності коливальних смуг води (3200-3600 cm^{-1}).

Таблиця 7.12.

Зміна маси для калійвмісних зразків синтезованих з K_2HPO_4 (K_2) та KH_2PO_4 (K_1) при їх нагріванні до 400 °С

Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %
K_20A	6,7	K_10B	9,0
K_21B	11,5	K_11B	10,3
		K_12B	11,3

Елементний склад синтезованих кальцій фосфатів з використанням K_3PO_4 встановлено за даними атомно-емісійної спектроскопії і енергодисперсійного рентгенівського аналізу і виявлено, як і у випадку натрійвмісних, кореляцію між одержаними результатами. Для решти зразків склад встановлювали за даним енергодисперсійного рентгенівського аналізу (табл. 7.13). Встановлено, що кількість калію в зразках збільшується по мірі зростання мольного співвідношення CO_3^{2-}/PO_4^{3-} у вихідному розчині (табл. 7.13). Для зразків синтезованих з розчинів без додавання карбонату відмічено найменший вміст калію (K_30B), а для K_20B та K_10B катіонів калію взагалі не виявлено (табл. 7.13). Найбільше калію знайдено у складі зразку, що був отриманий при найвищому вмісті карбонат-йонів та катіонів калію у вихідному розчині – K_33B .

Таблиця 7.13.

Хімічний склад для K^+ , CO_3^{2-} - вмісних кальцій фосфатів (мас.%)
нагрітих при 400 і 700 °С.

Код зразку	К 400°С	Са 400°С	Р 400°С	С 400°С	Н 400°С	Са/Р мол. 400°С	С 700°С
K ₃ 0Б	0,12	32,74	22,64	-*		1,12	-*
K ₃ 1Б	0,40	33,00	15,87	3,39	0,56	1,61	2,65
K ₃ 2Б	1,86	32,68	14,43	3,77	0,36	1,76	2,64
K ₃ 3Б	4,89	29,93	14,76	3,98	0,41	1,57	3,48
K ₂ 0А	-	33,27	17,83	-*	-*	1,45	-*
K ₂ 1Б	1,72	36,87	14,14	-*	-*	2,02	-*
K ₁ 0Б	-	35,04	19,15	-*	-*	1,42	-*
K ₁ 1Б	0,66	37,25	17,51	-*	-*	1,64	-*
K ₁ 2Б	2,21	31,86	15,00	-*	-*	1,65	-*

-*-не досліджували

Результати скануючої електронної мікроскопії для відпалених до 400 °С показали, збільшення розмірів частинок (10-70 нм) із збереженням сферичної форми, що формують агрегати (рис. 7.11, табл. 7.14).

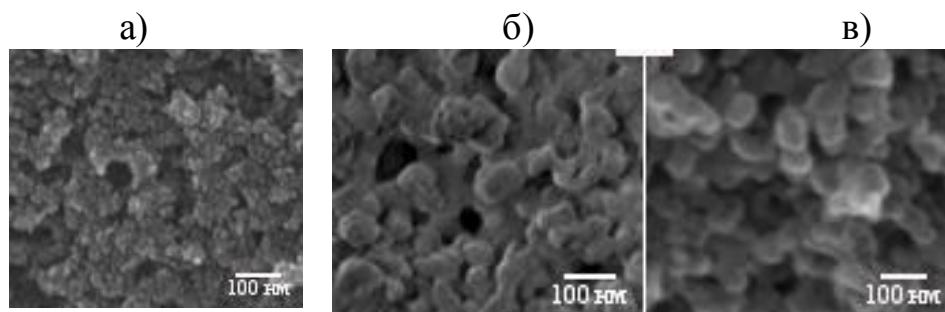


Рис. 7.11. Мікрофотографії частинок K^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів відпалених при 400 °С: (а) – K₂1Б; (б) – K₃1Б; (в) – K₃2Б.

Таблиця 7.14.

Розміри частинок для калієвмісних зразків нагрітих до 400 °С.

Код зразку	Розміри, нм	Код зразку	Розміри, нм
K ₃ 0А	15–30	K ₁ 0Б	10–30
K ₃ 1Б	25–70	K ₁ 1Б	15–25
K ₃ 2Б	15–55	K ₁ 2Б	15–30
K ₃ 3Б	20–60	K ₁ 3А	15–40
K ₂ 1Б	15–25		

Дослідження зразків нагрітих до 700 °С. Відпал зразків при 700 °С призводить до втрати маси зразками 3-6 мас.%. в залежності від складу зразку (табл. 7.15). Встановлено, що Δm зростає для зразків з вищим вмістом карбонату, а найменше значення Δm виявлено для фосфатів синтезованих з розчинів без додавання карбонату та є пов'язане з видаленням води.

Таблиця 7.15

Зміна маси для калійвмісних зразків при їх нагріванні до 700 °С

Код зразку	Δm , %	Код зразку	Δm , %
K ₂ 0A	0,7	K ₁ 0B	0,5
K ₂ 1B	3,9	K ₁ 1B	3,0
		K ₁ 2B	5,2

Аналіз фазового складу продуктів відпалу при 700 °С (рис. 7.12), показав подібний характер впливу температури, як і у випадку натрійвмісних зразків, а саме одержано складнозаміщені кальцій фосфати вітлакітового типу (для зразків одержаних у розчинах без додавання карбонату) чи апатитового (для решти зразків) (табл. 7.10).

Враховуючи дані ТПД МС (крива видалення CO₂) для зразку K₃0A, а саме, факт видалення CO₂ до 500 °С (рис. 7.10, б) можна відмітити, що стабілізація вітлокітового типу структури реалізується лише у випадку зразків для яких мольне співвідношення Са/Р є менше 1,5, що фактично і досягається у випадку їх синтезу з розчинів, що не містили карбонат.

З іншого боку, такі умови, як вихідне співвідношення Са/Р =1,6 і відсутність карбонату у розчині можуть бути використані для одержання кальцій фосфатів, що при нагріванні утворюють стійкі фази вітлокітового структурного типу. Останні мають перспективи застосування в різних галузях у тому числі і для медичного застосування, а відповідні леговані РЗЕ є перспективними при створенні люмінофорів. В даному випадку перевагою застосування методу співосадження з подальшою кристалізацією кальцій фосфатів заданого типу при нагріванні є рівномірне легування матриці необхідними допантами.

Розраховані параметри комірок для синтезованих K^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів апатитового типу дещо відрізняються від відповідних для чистого оксиапатиту (ICDD №00-089-6495, $a = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, просторова група P6), що вказує на реалізацію заміщення катіонів кальцію калієм в катіонній підгратці на фоні заміщення в аніонній підгратці фосфату карбонатом (табл. 7.16).

Таблиця 7.16.

Параметри елементарної комірки для синтезованих K^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів апатитового типу, нагрітих до 700°C .

Код зразку	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
K_31B	9,419(3)	6,889(7)
K_32B	9,424(1)	6,879(1)
K_33B	9,429(1)	6,875(4)
K_21B	9,428(6)	6,884(6)
K_12B	9,417(4)	6,886(5)

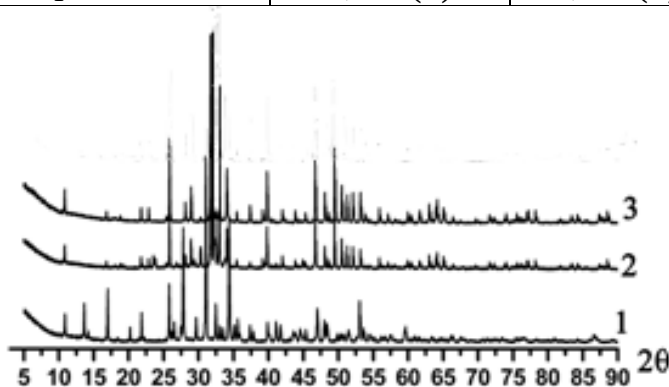


Рис. 7.12. Рентгенограми для зразків, відпалених при 700°C : вітлокітового – (K_30B -крива 1) та апатитового (K_31B – крива 2 та K_32B – крива 3) типів.

Аналіз положення коливальних мод карбонатних груп в ІЧ-спектрах нагрітих до 700°C зразків виявив, як і у випадку натрійвмісних зразків, Б-тип заміщення PO_4^{3-} на CO_3^{2-} в апатитовій структурі (1455 , 1410 і 875 cm^{-1}) [143-144] і збільшення ступеня заміщення синхронно з ростом вмісту карбонату у вихідному розчині.

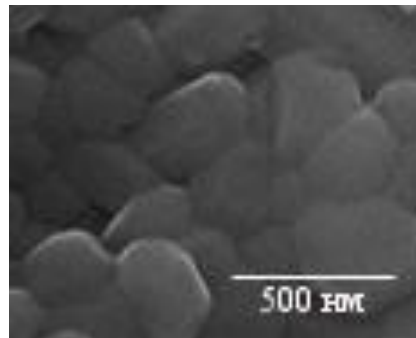
Результати СЕМ для нагрітих до 700 °С зразків показали суттєве збільшення розмірів частинок: отримано полікристали з лінійними розмірами від 100 до 600 нм (рис. 7.13, табл. 7.17). Слід відмітити, що в ряді випадків кристаліти зберігають шестигранну форму (рис. 7.13).

Таблиця 7.17.

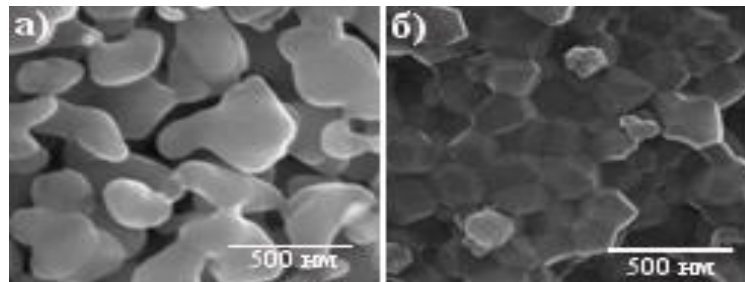
Розміри частинок для зразків, нагрітих до 700 °С.

Код зразку	Розміри, нм	Код зразку	Розміри, нм
K ₃ 0A	70–260	K ₂ 1Б	90–260
K ₃ 1Б	180–450	K ₁ 0Б	110–330
K ₃ 3Б	180–370	K ₁ 2Б	170–570
K ₂ 0A	80–310		

I



II



III

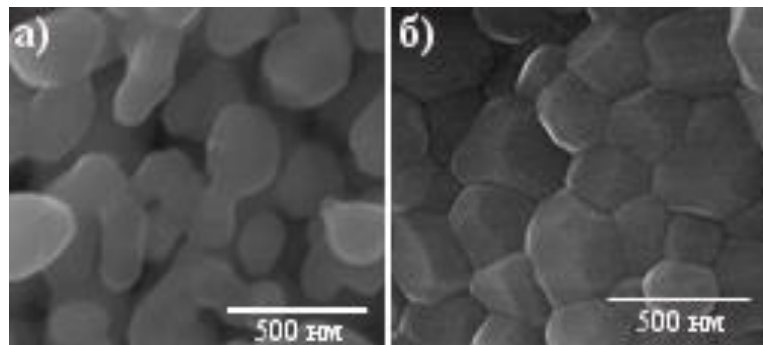


Рис. 7.13. СЕМ зображення зразків відпалених при 700 °С: I – K₃1Б, II – K₂0A (a) та K₂1Б (б); III – K₁0Б (a) та K₁2Б (б).

7.1.3. Вплив природи катіону лужного металу на характеристики синтезованих (Na^+/K^+), CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів.

В даному підрозділі детально проаналізовано вплив природи лужного металу на особливості формування (натрій чи калій)-вмісних кальцій фосфатів в умовах їх осадження з водних розчинів, а також на характеристики їх частинок при нагріванні до температур 400 та 700 °C.

Як вже зазначалося вище, суттєвою відмінністю між натрій- та калійвмісними зразками, які висушені при 80 °C є значний вміст води у складі останніх. Це відображається на вигляді їх рентгенограм (широке гало в області $2\theta = 20-60^\circ$), в той час як для натрійвмісних зразків спостерігається, характерний для наноструктурованих кальцій фосфатів, набір уширених рефлексів. Додатково присутність значної кількості води підтверджують дані ІЧ-спектроскопії, а саме висока інтенсивність смуг, пов'язаних з коливаннями води ($3200-3600 \text{ см}^{-1}$), хоча загальний набір коливальних мод в спектрах є близьким.

Присутність калію у вихідному розчині, в більшості випадків в умовах повільного співосадження та значних кількостей карбонату, сприяє формуванню домішки CaCO_3 . При швидкому осадженні, CaCO_3 виявлено лише у зразках одержаних з гідро- та дигідрофосфатів калію ($\text{K}_2\text{3A}$, $\text{K}_1\text{2B}$ та $\text{K}_1\text{3B}$) (табл. 7.10). Така відмінність може бути пов'язаною з різними принципами заміщення кальцію катіонами калію чи натрію. У випадку катіонів натрію ізоморфне заміщення призводить до «вивільнення» залишкового кальцію, який зв'язується карбонатом з утворенням домішки.

Крім того, відмічено вплив природи лужного металу на фракційний склад одержаних зразків. Аналіз гістограм фракційного розподілу часточок калій- чи натрійвмісних фосфатів кальцію, побудованих за результатами статистичного обрахунку з їх мікрофотографій, виявив, що K-вмісні кальцій фосфати утворюються у формі часточок розмірами 5-60 нм, а Na-вмісні: 5-30

нм (рис. 7.14). Слід відмітити, що при застосуванні ортофосфату калію одержано дещо більші за розмірами частинки (10-50 нм).

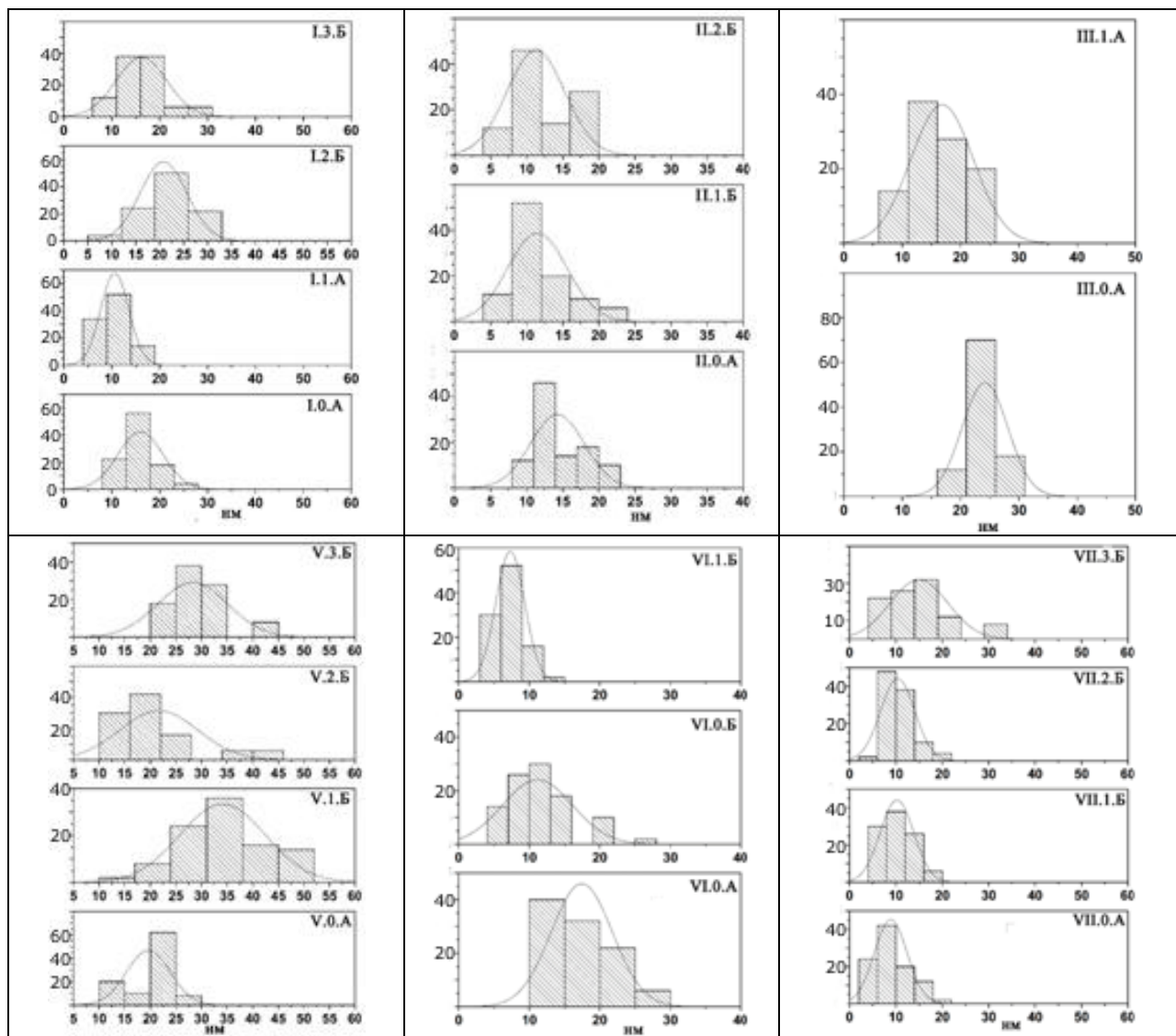


Рис. 7.14. Статистичний розподіл частинок по розмірах за даними СЕМ для натрій- (серії Na_3 - I, Na_2 - II та Na_1 - III) та калійвмісних (серії K_3 - V, K_2 - VI та K_1 - VII) зразків, висушених при 80 °С.

Аналіз результатів CHN аналізу щодо вмісту гідрогену для нагрітих до 400 °С натрій- та калійвмісних зразків показав, певну стійкість щодо видалення OH^- у випадку калійвмісних фосфатів. Залишкова кількість Н становить від 0,56 до 0,35 мас.% у випадку калію, а для натрію нагрівання до 400 °С призводило до повного видалення води та OH -груп. Результати

дослідження елементного складу синтезованих фосфатів виявили, що повільне змішування компонентів сприяє збільшенню ступеня гетеровалентного заміщення катіонів кальцію катіонами натрію (порівняння складу зразків $\text{Na}_3\text{OА}$ та $\text{Na}_3\text{OБ}$, $\text{Na}_3\text{IА}$ та $\text{Na}_3\text{IБ}$) (табл. 7.2).

Встановлено, що збільшення кількості карбонату у вихідному розчині сприяє не лише аніонному заміщенню, але й катіонному (в більший мірі це відмічено для катіонів калію). В даному аспекті, очевидно важлив є вплив модифікування аніонної підґратки для реалізації заміщення кальцію більшими за розмірами катіонами калію. Це додатково підтверджують встановлені факти: відсутність калію у зразках, синтезованих з безкарбонатмісних розчинів ($\text{K}_2\text{OА}$ та $\text{K}_1\text{OБ}$) та найвищий його вміст у зразку $\text{K}_3\text{ЗБ}$, одержаного з K_3PO_4 при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 3,0$ (табл. 7.18). У випадку ж натріймісних фосфатів, найбільшу кількість лужного металу було знайдено в складі зразку $\text{Na}_2\text{ЗБ}$ синтезованого з використанням Na_2HPO_4 при мольному співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 2,0$ (табл. 7.18). Слід відмітити, що максимальний вміст калію для $\text{K}_3\text{ЗБ}$ є дещо вищим за відповідний для натріймісного фосфату $\text{Na}_2\text{ЗБ}$. Це додатково підтверджує реалізацію різних механізмів заміщення кальцію катіонами лужних металів (натрію чи калію).

Встановлена особливість впливу збільшення ступені модифікування аніонної підґратки кальцій фосфату карбонат-йонами для підвищення заміщення кальцію катіоном лужного металу більших розмірів дозволяють передбачати розширення можливостей застосування карбонат збагачених кальцій фосфатів для фіксації ще більшого за розмірами катіону цезію при розробці методик для стабілізації радіоактивного цезію у стійкі кристалічні матриці фосфатної природи.

Для складнозаміщених кальцій фосфатів, синтезованих з ортофосфатів натрію чи калію при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$ оцінено біоактивність *in vitro*. Для цього наважку синтезованого фосфату (0,2г) витримували в фосфатному буферному розчині (20 мл) при $\text{pH} = 7,4$ та температурі 37°C протягом 160 год, з періодичним контролем зміни pH . Буферний розчин містив хлориди

натрію і калію, гідрофосфат натрію та дигідрофосфат калію, осмолярність та концентрації йонів в якому відповідали концентраціям в організмі людини.

Таблиця 7.18

Мольні співвідношення M'/Ca у вихідних розчинах та у складі синтезованих Na- та K-вмісних кальцій фосфатів.

$M'/Ca_{\text{мол.}}$ у вихідному розчині	Na ⁺ , CO ₃ ²⁻ -вмісний фосфат		K ⁺ , CO ₃ ²⁻ -вмісний фосфат	
	Код зразку	Na/Ca _{мол.} у складі фосфату	Код зразку	K/Ca _{мол.} у складі фосфату
1,8	Na ₃ 0 A	0,024	-	-
1,8	Na ₃ 0 Б	0,012	K ₃ 0 Б	0,004
3,0	Na ₃ 1 A	0,096	-	-
3,0	Na ₃ 1 Б	0,027	K ₃ 1 Б	0,012
4,2	Na ₃ 2 Б	0,052	K ₃ 2 Б	0,058
5,4	Na ₃ 3 Б	0,081	K ₃ 3 Б	0,168
1,2	Na ₂ 0 A	0,011	K ₂ 0 A	0
2,4	Na ₂ 1 Б	0,131	K ₂ 1 Б	0,049
3,6	Na ₂ 2 Б	0,136	-	-
0,6	Na ₁ 0 A	0,013	K ₁ 0 Б	0
1,8	Na ₁ 1 A	0,018	K ₁ 1 Б	0,019
3,0	-	-	K ₁ 2 Б	0,071

Встановлено, що для натрійвмісного зразку вже після 8 годин відбувається збільшення рН від 7,4 до 7,5, в той час як для калійвмісного відмічено різке збільшення рН до 8,01. Підвищення рН протягом перших 8 годин свідчить про часткове розчинення поверхні зразків і вказує на високу активність калійвмісних фосфатів, що може бути зумовлена більшим вмістом в них карбонату. Контроль значення рН середовища через рівні проміжки часу виявив поступове його підвищення, яке через 160 годин збільшилося на 6% (для Na-вмісного зразку) та 12% (для K-вмісного). Одержані результати свідчать про перспективи використання синтезованих Na⁺, CO₃²⁻-вмісних кальцій фосфатів в інженерії кісткової тканини, що суттєво не впливають на рН середовища, однак мають схильність до поступового розчинення.

Загальною закономірністю для синтезованих натрій- чи калій- та карбонатвмісних кальцій фосфатів нагрітих до 700°C є формування

складнозаміщених вітлокітових фаз (для зразків синтезованих у відсутності карбонату у вихідному розчині) та апатитів (для решти систем). Детальний аналіз розрахованих параметрів кристалічної ґратки для складнозаміщених кальцій фосфатів апатитового типу показав незначне збільшення параметру a для К-вмісних кальцій фосфатів, що зумовлено заміщенням кальцію більшими за розмірами катіонами калію та зменшення параметру c , що слід пов'язувати з більшим вмістом карбонату в складі цих фосфатів (табл. 7.19).

Ще однією особливістю калійвмісних кальцій фосфатів є вища стійкість частинок щодо їх агрегації при нагріванні до 700°C зі збереженням шестигранної форми кристалітів з розмірами до 600нм, а для натрійвмісних фосфатів зафіксовано їх спікання з формуванням щільної кераміки.

Таблиця 7.19

Параметри комірок для натрій- чи калій- та карбонатвмісних кальцій фосфатів апатитового типу відпалених при 700 °C.

<i>Na-вмісні фосфати</i>			<i>K-вмісні фосфати</i>		
Код зразку	a, Å	c, Å	Код зразку	a, Å	c, Å
Na ₃ 1Б	9,416(9)	6,889(4)	K ₃ 1Б	9,419(3)	6,889(7)
Na ₃ 2Б	9,412(4)	6,894(1)	K ₃ 2Б	9,424(1)	6,879(1)
Na ₃ 3Б	9,411(5)	6,894(0)	K ₃ 3Б	9,429(1)	6,875(4)
Na ₂ 1Б	9,410(8)	6,891(9)	K ₂ 1Б	9,428(6)	6,884(6)
Na ₂ 2Б	9,410(4)	6,893(0)	K ₁ 2Б	9,421(6)	6,886(5)
Na ₁ 1Б	9,417(7)	6,883(7)			

Таким чином, аналіз результатів дослідження особливостей формування складнозаміщених кальцій фосфатів в умовах співосадження з водних розчинів та подальшим їх нагріванням дозволив встановити кореляції між умовами синтезу (співвідношенням компонентів та швидкістю співосадження) та фазовим, гранулометричним і хімічним складом синтезованих фосфатів, що закладають базис для ціленаправленого одержання кальцій фосфатів вітлокітового чи апатитового типів, а також композитів на їх основі заданого хімічного складу для створення нових матеріалів.

7.1.4. Особливості утворення кальцій фосфатів у водних розчинах



Цікавими виявилися результати дослідження наночастинок кальцій фосфатів, синтезованих у водних розчинах системи $M^+-Ca^{2+}-CO_3^{2-}-PO_4^{3-}-NO_3^-$ (при вихідному мольному співвідношенню $CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 1.0$). Єдиною відмінністю даних систем від вище розглянутих є використання в якості джерела йонів лужних металів – відповідних нітратів, для досягнення співвідношень $M^+/P = 2,0, 3,0$ та $5,0$, що реалізовувалося при використанні фосфатів лужних металів у вигляді гідро-, дигідро- та ортоформ.

Методика експерименту передбачала швидке додавання розчину, що містив гідрофосфат амонію та карбонат лужного металу до розчину, що містив нітрати кальцію та лужного металу при мольних співвідношеннях $Ca/P=1,67$, $CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 1,0$ та $M^+/P = 2,0, 3,0$ та $5,0$.

За даними порошкової рентгенографії одержані фосфати, як і у випадку вищерозглянутих систем, є наноструктурованими, про що свідчить присутність двох широких гало (рис. 7.15). Нагрівання зразків до $700^\circ C$, призводить лише до незначного підвищення їх кристалічності – розщеплення рефлексів з характерним набором уширених рефлексів для наночастинок апатитів. Слід відмітити, що для вищерозглянутих зразків синтезованих з фосфатів лужних металів, рентгенограми були представлені набором вузьких рефлексів (рис. 7.12). Розраховані параметри елементарних комірок наведено у таблиці 7.20.

Таблиця 7.20.

Розраховані параметри елементарних комірок для карбонатвмісних кальцій фосфатів одержаних у системі $M^+-Ca^{2+}-NO_3^- -CO_3^{2-}-PO_4^{3-}$

M^+/P	Na		K	
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
2,0	9.425(3)	6.887(2)	9.441(2)	6.880(1)
3,0	9.424(3)	6.888(2)	9.421(2)	6.890(2)
5,0	9.425(3)	6.888(2)	9.425(2)	6.889(1)

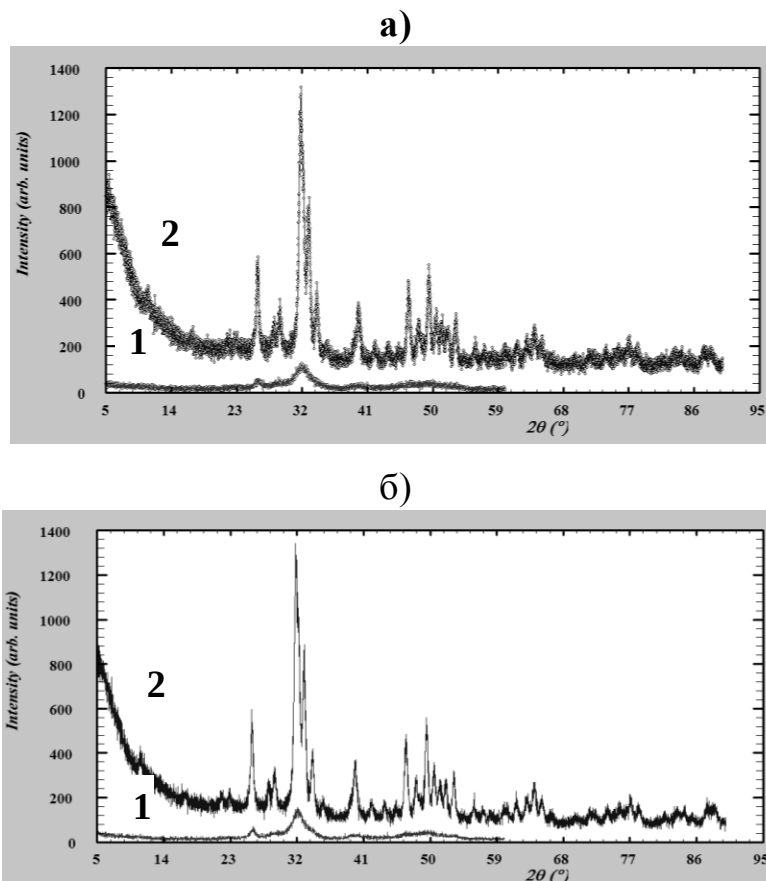


Рис. 7.15. Приклади рентгенограм для карбонатвмісних кальцій фосфатів синтезованих у системі $M^+-Ca^{2+}-NO_3^--CO_3^{2-}-PO_4^{3-}$ при мольних співвідношеннях $Ca/P = 1,67$, $CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 1,0$ та $M'/P = 5,0$ (M' – Na (а), К (б)) нагрітих до 400 (крива 1) чи 700 °С (крива 2).

ІЧ-спектри синтезованих зразків, як і у випадку вище розглянутих, демонструють характеристичні смуги фосфатних груп в апатитовій структурі близько $560-600\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) та $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 та ν_3) (рис. 7.16). Широкі смуги в області $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ відповідають адсорбційній воді. Дві області в спектрі є характеристичними для карбонатних груп: $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) та $880-870\text{ cm}^{-1}$ (ν_2). Відносна інтенсивність цих смуг для зразків синтезованих у присутності різних кількостей катіонів натрію є майже однаковою.

Результати скануючої електронної мікроскопії показали, що частинки також мають сферичну форму та характеризуються розміром 15-25нм (рис. 7.17 та 7.18). Аналіз кривої статистичного розподілу по розмірам наночастинок синтезованих з розчинів, що містили різні кількості катіонів

натрію підтвердив відсутність впливу співвідношення компонентів на розміри частинок (рис. 7.19). Однак, значний вплив на підвищення стійкості наночасточок до агрегації при їх нагріванні має склад вихідного розчину з якого вони були отримані. Так, у випадку розчинів, що містили значну кількість лужного металу, стійкість наночасточок при їх нагріванні виявилась вищою (рис. 7.19).

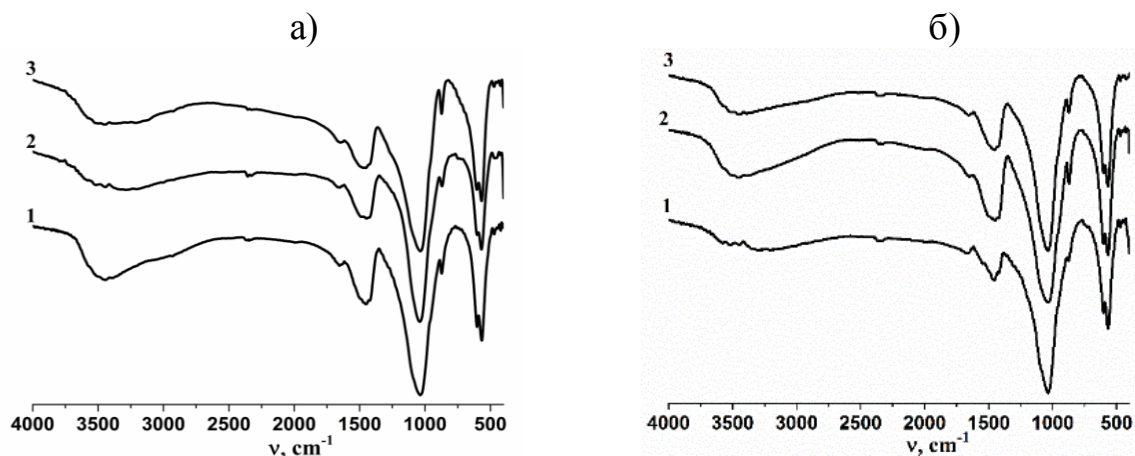


Рис. 7.16 ІЧ-спектри карбонатвмісних кальцій фосфатів одержаних у системі $M^+ - Ca^{2+} - NO_3^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-}$ (M^I – Na (а) чи К (б)) при $Ca/P = 1,67$, $CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 1,0$ та $M^I/P = 2,0$ (крива 1), 3,0 (крива 2) та 5,0 (крива 3).

За даними елементного та CHN аналізу встановлено вміст кальцію і карбонату та відсутність лужних металів в складі синтезованих зразків (табл. 7.21.). Одержані результати показали, що вміст карбонату у зразках синтезованих у присутності калію є вдвічі вищим, що може вказувати, що хоча, присутність лужного металу у вихідному розчині не сприяє його входженню до складу одержаних зразків, однак впливає на заміщення в аніонній підґратці апатиту. Так, присутність калію сприяє співосадженню карбонату.

Аналіз одержаних даних та їх порівняння з розглянутими вище результатами показав, що значний вплив на ступінь заміщення катіонів кальцію катіонами лужних металів має склад солі, що використовується для синтезу зразків.

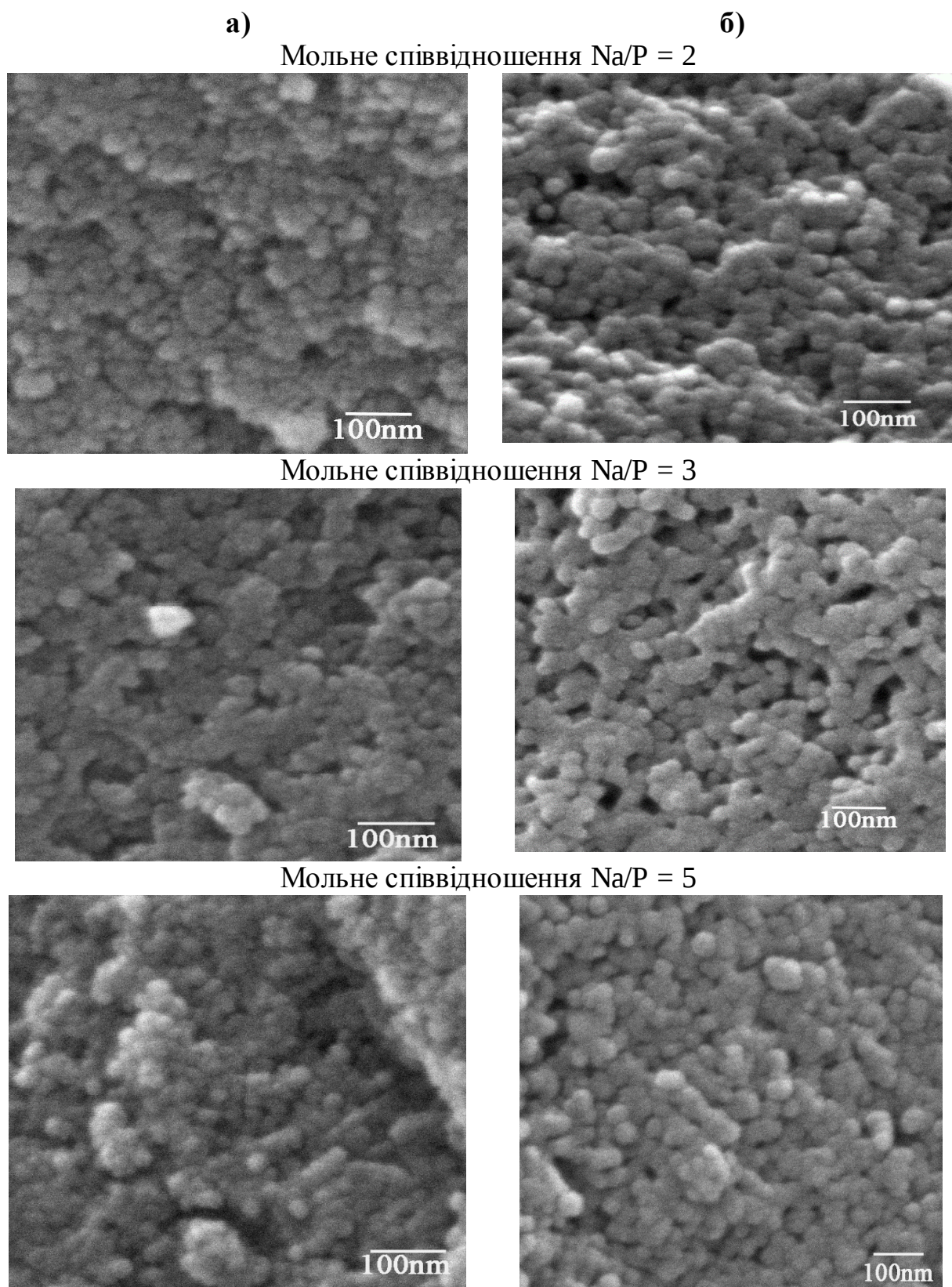


Рис. 7.17. Мікрофотографії наночасточок синтезованих у системі Na^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} (молярні співвідношення $\text{Ca/P} = 1,67$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$ і різні значення Na/P) та нагрітих до температури 400°C (а) та 700°C (б).

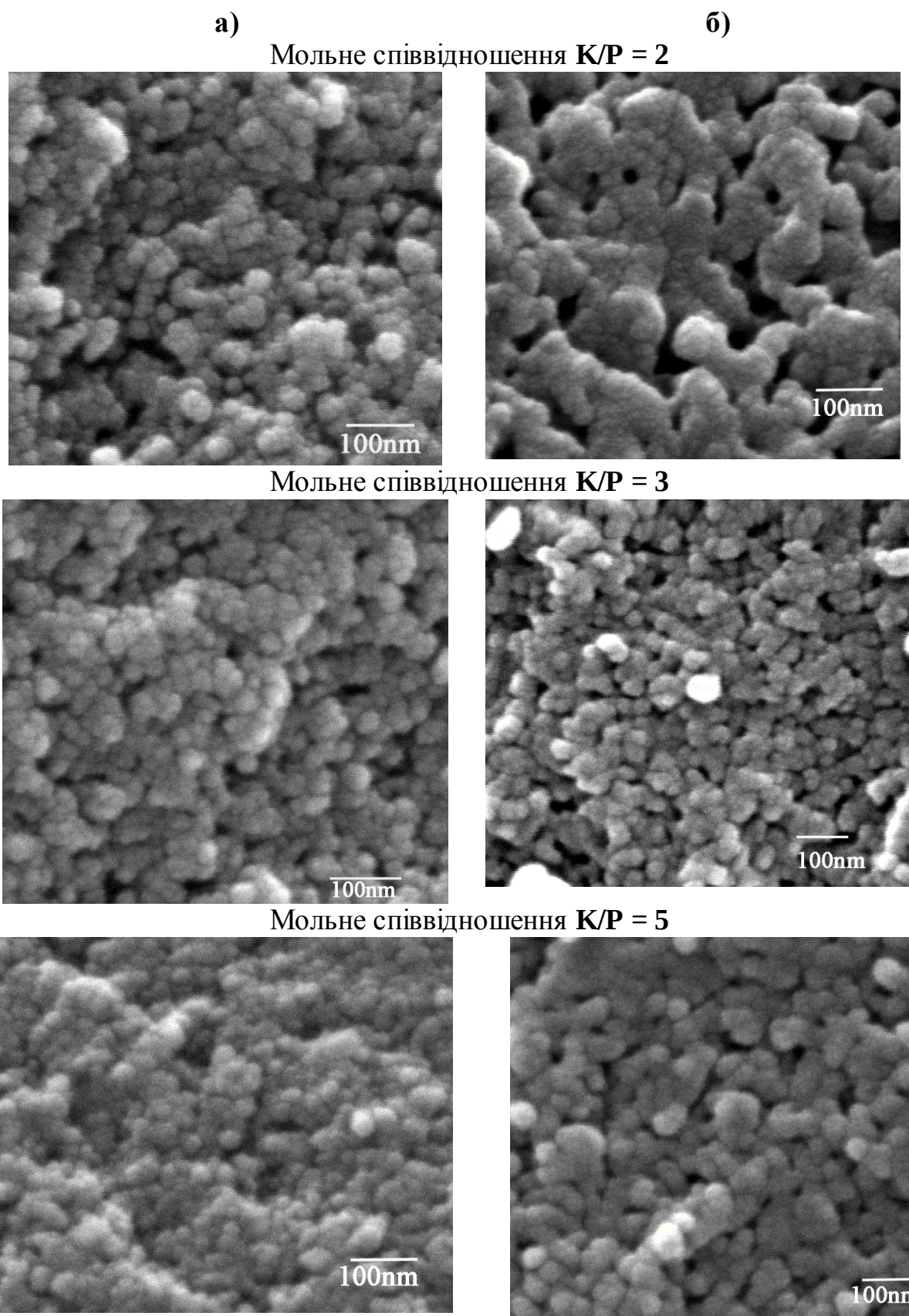


Рис. 7.18. Мікрофотографії наночасточок синтезованих у системі K^+ - Ca^{2+} - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} (мольні співвідношення $Ca/P = 1,67$, $CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 1,0$ і різні значення K/P) та нагрітих до температури $400^\circ C$ (а) та $700^\circ C$ (б).

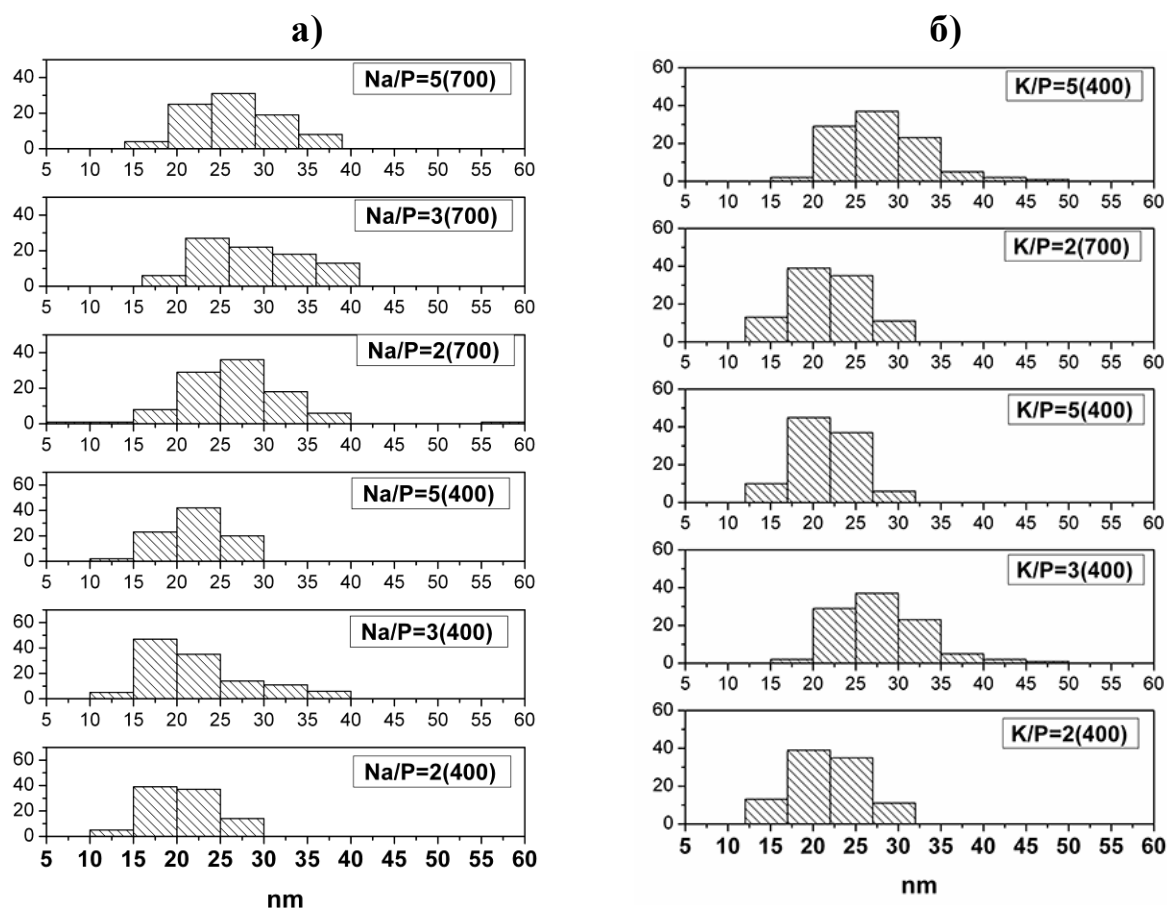


Рис. 7.19. Статистичний розподіл частинок по розмірах за даними СЕМ для наночасточок кальцій фосфатів синтезованих у присутності натрію (а) та калію (б) нагрітих до 400 та 700 °С.

Таблиця 7.21.

Результати елементного аналізу для зразків одержаних у розчинах

системи $M^+ - Ca^{2+} - NO_3^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-}$

Мольне співвідношення M^+/P у розчині	Вміст, мас%		
	Ca	M^I	C
$Na^+ - Ca^{2+} - NO_3^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-}$			
2,0	37,75	<0,2	1,29
3,0	39,50	<0,2	1,40
5,0	37,70	<0,2	1,33
$K^+ - Ca^{2+} - NO_3^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-}$			
2,0	36,75	<0,1	3,15
3,0	39,80	<0,1	3,36
5,0	39,30	<0,1	3,16

Отже, використання фосфатів лужних металів дозволяє синтезувати кальцій фосфати з вищим вмістом катіонів лужних металів. При внесенні лужних металів у вихідний розчин у вигляді нітрату лужного металу вміст останнього є меншим межі його визначення методом атомної адсорбції. При цьому відмічено вплив природи лужного металу на ступінь заміщення в аніонній підґратці та підвищення стійкості частинок до агрегації зі збереженням нанорозмірів при їх нагріванні до 700°C.

7.1.5 Перспективи практичного використання синтезованих $(\text{Na}^+/\text{K}^+), \text{CO}_3^{2-}$ - вмісних кальцій фосфатів.

З огляду на особливі механічні, термічні, фізико-хімічні властивості, а також особливості структури кальцій фосфатів апатитового типу стає зрозумілим такі значні можливості їх практичного застосування. Найважливішою сферою їх використання є медицина, а саме – створення функціональних матеріалів на їх основі для імплантатів при зубопротезуванні або заміні кісткової тканини, при операціях з відновлення цілісності ушкодженої кістки [321, 329-330]. Перспективним напрямком застосування біокерамік на основі апатитів також є їх використання для транспортування лікарських препаратів, в якості носіїв біоактивних мікроелементів.

Широкого застосування також знайшли біокерамічні покриття з ортофосфатів кальцію, нанесені на поверхню імплантуючих матеріалів. При цьому металевий імплантат "відповідальний" за механічну міцність всієї конструкції, а зовнішній шар біокераміки забезпечує хорошу біосумісність. Встановлено, що біокерамічні покриття на основі ортофосфатів кальцію в якості системи фіксації тазостегнових суглобів не виходять з ладу протягом короткого (8 років) та середнього (17 років) часу після імплантації пацієнтам. На сьогодні застосовується цілий ряд методів нанесення покриття на металічні імпланти.

Не менш важливим напрямком дослідження апатитів є створення матеріалів для ЕПР дозиметрії. Це зумовлено стійкістю радіаційно-активованих радикалів в матриці апатиту, а також їх концентраційною залежністю від дози опромінення [331].

Крім зазначеного синтетичні кальцій фосфати розглядаються, як перспективні сорбенти для концентрування біологічно активних мікроелементів чи матриці для фіксації радіоактивних ізотопів [332-342]. Важливим залишається з'ясування питання впливу катіонного та аніонного заміщення в кальцій фосфатах на їх сорбційні властивості.

З огляду на вище зазначене, в даному підрозділі представлено результати дослідження особливостей формування радіаційно-активованих радикальних центрів (РЦ) у синтезованих $(\text{Na}^+/\text{K}^+), \text{CO}_3^{2-}$ - вмісних кальцій фосфатів методом ЕПР, а також сорбційні властивості $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ - вмісних кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового типів щодо іонів Zn^{2+} та Cu^{2+} . Крім цього синтезований натрійвмісний кальцій фосфат був нанесений на титанову пластину методом детонаційного напилення, досліджено основні характеристики одержаного покриття та оцінено перспективи використання даного підходу для надання біосумісності матеріалам з титану.

7.1.5.1 Дослідження особливостей формування радіаційно-активованих радикальних центрів у синтезованих $(\text{Na}^+/\text{K}^+), \text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів методом ЕПР.

Особливістю карбонат-іону CO_3^{2-} , що є одним з найбільш поширених замісників у аніонній підґратці матриці апатитового типу є його вплив на її властивості, а також є попередником ряду радикальних центрів [343-344]. Для каркасів апатитового типу зафіксовано утворення ряду різних радикалів CO_2^- [345-346], CO_3^{3-} [347], O^- [348] чи NO_3^{2-} [349-351]. Також відомо, що радіаційно-індуковані радикали в апатиті є досить стабільними і їх

концентрація залежить від дози опромінення в широкому діапазоні. Зазначене є основою методів ЕПР дозиметрії.

Для синтезованих кальцій фосфатів встановлено як аніонне заміщення фосфату карбонатом, так і катіонне атомів кальцію катіонами натрію чи калію. В даному випадку важливо було з'ясувати можливий вплив природи лужного металу на особливості формування радіаційно–індукованих дефектів на основі карбонату та встановити кореляцій між складом складнозаміщених кальцій фосфатів та їх властивостями. Це є важливим при створенні нових матеріалів у тому числі і для ЕПР-дозиметрії.

Для дослідження було використано зразки, що синтезовані з ортофосфатів натрію та калію при співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$. Загальною особливістю усіх неопромінених зразків є відсутність сигналів в їх ЕПР-спектрах, в той час як після γ -опромінення всі зразки демонструють їх появу. Отримані спектри ЕПР мають складний характер при чому їх форма залежить від природи допантів в кальцій фосфатах, а також від температури їх попереднього нагрівання.

Детальний аналіз ЕПР спектрів для Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів виявив, присутність трьох типів ЕПР сигналів з наведеними параметрами [351]:

- 1) $g_{||}=1.9970$, $g_{\perp}=2.0027$ – аксіальний CO_2^- (ax) радикал;
- 2) $g_x=2.0017$, $g_y=1.9972$, $g_z=2.0031$ – орторомбічний CO_2^- (rh) радикал;
- 3) $g_{||}=2.0017$, $g_{\perp}=2.0058$, $A_{||}=6.8$ мТ, $A_{\perp}=3.45$ мТ – NO_3^{2-} радикал.

Приклад експериментального ЕПР спектру та формуючих його індивідуальних складових представлений на рисунку 7.20 та у нашій роботі [352].

Особливістю ЕПР спектрів для радіаційно-опромінених Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів висушених при 80°C та відпалених при температурах нижче 150°C є присутність синглетної асиметричної смуги спричиненою наявністю CO_2^- центрів. Обрахунок одержаних результатів

показав, що сигнали в більшій мірі, близько 80%, зумовлені орторомбічними радикалами $\text{CO}_2^-(\text{rh})$.

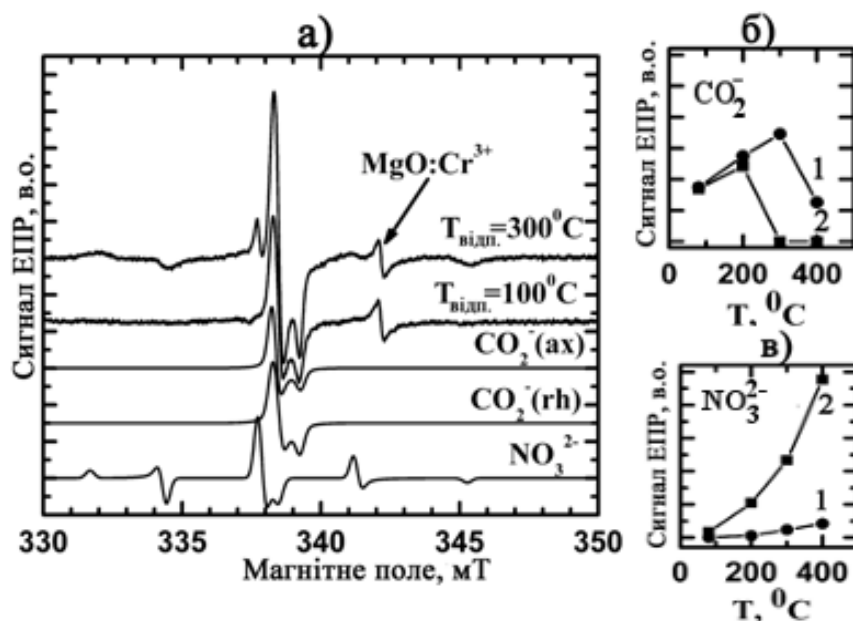


Рис. 7.20. ЕПР спектр γ -опроміненого зразка $\text{Na}_3\text{2B}$, відпаленого при різних температурах з розрахованими його окремими складовими компонентами (а) (стрілкою показаний сигнал від репера) та залежності концентрації радикалів CO_2^- (б) і NO_3^{2-} (в) від температури нагрівання зразку.

Відомо з [353-354], що аксіальні (ax) CO_2^- центри характеризуються значно коротшим часом релаксації в порівнянні з відповідними орторомбічними (rh) CO_2^- центрами. Враховуючи це при реєстрації спектрів ЕПР при різних значеннях НВЧ потужностей відносний внесок CO_2^- (ax) і CO_2^- (rh) в сумарний сигнал ЕПР буде різним. Високий рівень потужності НВЧ сприяє зростанню відносного вкладу від (ax) CO_2^- центрів. Саме це зумовлює зміну форми спостережуваного сигналу ЕПР в досліджених зразках при варіюванні потужності НВЧ.

При відпалюванні зразків за різних температур змінюється співвідношення аксіальних і орторомбічних центрів, а відповідно і їх вклад в загальний сигнал, що також зумовлює відмінність форми сигналу ЕПР. Відомо, що аніонні групи, що є попередниками центрів CO_2^- (ax) і CO_2^- (rh) характеризуються відмінним локальним оточенням в матриці апатиту [355].

При чому менш стійким при нагріванні є оточення орторомбічного центру. Враховуючи це, цілком очевидним є, що при опроміненні відносна кількість саме аксіальних центрів для відпалених зразків буде більшою. Це, в свою чергу, відображається в різній формі сигналу в ЕПР спектрі для зразків, відпалених при різних температурах.

Слід відмітити, що інтенсивність ЕПР сигналу центрів CO_2^- в більшій мірі залежить від температури відпалу зразків (рис. 7.20, а), ніж від вмісту карбонат-іону, максимальне кількість якого зафіксовано для фосфату Na_3P синтезованого при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 2$.

Отже, відпал зразків сприяє збільшенню кількості $\text{CO}_2^-(\text{rh})$ центрів, і, відповідно, їх вкладу в загальний вигляд ЕПР спектру. Слід відмітити, що цей вклад підвищується зі збільшенням температури попереднього нагрівання зразків перед опроміненням. Оскільки центри $\text{CO}_2^-(\text{rh})$ відрізняються від $\text{CO}_2^-(\text{ax})$ присутністю дефекта біля радикалу, тому збільшення кількості таких центрів вказує на безпосередній вплив нагрівання структуризації синтезованих кальцій фосфатів. Це, очевидно, пов'язано з вилученням сорбованої води при їх нагріванні як це було відмічено у підрозділі 7.1. Слід відмітити, що залежність загальної кількості CO_2^- центрів від температури попереднього нагрівання є немонотонною (рис. 7.20, б) і має подібний характер, як і спостережувані раніше [356].

Таким чином, аналіз ЕПР спектрів для висушених при 80°C та нагрітих до 400°C Na^+ , CO_3^{2-} вмісних кальцій фосфатів показав значне домінування індукованих NO_3^{2-} та CO_2^- парамагнітних центрів. Під час попереднього відпалу зразків вище 400°C відбувається перебудова дефектної підструктури з утворенням ряду інших радіоактивних центрів. Це слід пов'язувати з наявністю значної кількості сорбованої води у висушеному при 80°C складнозаміщеному кальцій фосфаті, що вилучається при його нагріванні до певної температури.

Для синтезованих K^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів виявлено відмінний вигляд ЕПР-спектрів (рис. 7.21). При їх реєстрації за різних умов - потужностях НВЧ вдалося виділити кілька окремих компонентів, що мають внески в загальний вигляд радіаційно-індукованого спектру ЕПР.

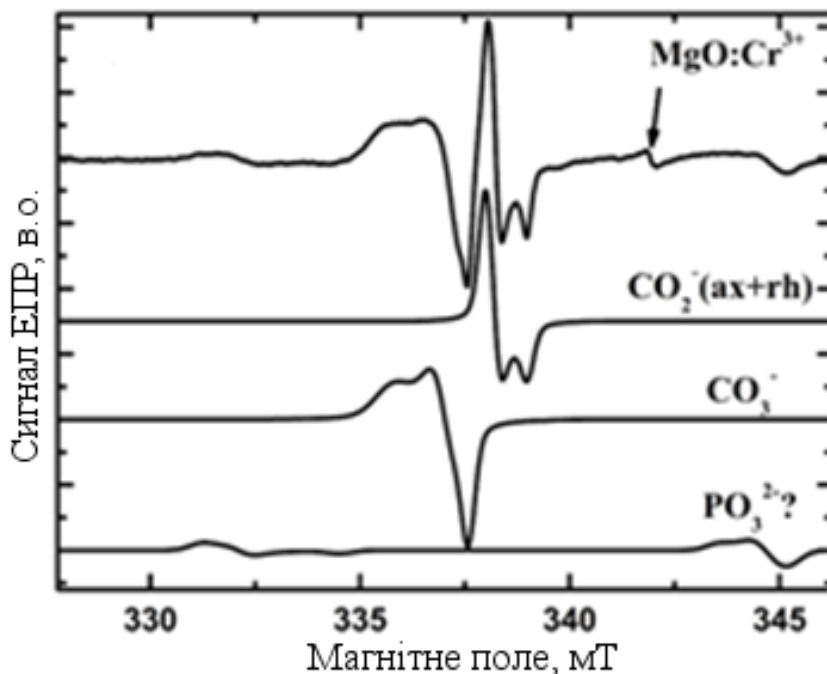


Рис. 7.21. ЕПР спектр γ -опроміненого та відпаленого при 300 °С зразку K_31B з розрахованими окремими ЕПР складовими компонентами (стрілкою показаний сигнал від репера).

В діапазоні полей 338-339 мТ знаходиться центральна лінія спектра, що спостерігається з різним відносним внеском у всіх досліджених зразках. Форма цієї лінії змінювалася залежно від потужності НВЧ і температури попереднього відпалу зразків, що свідчить про дещо складний характер цієї лінії. При моделюванні її форми для різних зразків з використанням програми "SimFonia" (пакет "WinEPR") встановлено, що вона сформована двома ЕПР-сигналами з параметрами:

$$g_{\parallel} = 1.9970, g_{\perp} = 2.0027,$$

$$g_x = 2.0017, g_y = 1.9972, g_z = 2.0031.$$

Аналіз одержаних результатів дозволяє однозначно віднести зазначені сигнали з радикалами CO_2^- , що формують в кальцій фосфаті аксіальні CO_2^- (ax) і орторомбічні CO_2^- (rh) парамагнітні центри.

Асиметрична смуга в діапазоні полей 335-338 мТ описується параметрами $g_x=2.0090$, $g_y=2.0165$, $g_z=2.0055$. Аналіз літературних даних показав, що сигнал з близькими параметрами $g_x=2.0086$, $g_y=2.0170$, $g_z=2.0060$ раніше реєструвався для синтетичних кристалічних кальцій фосфатів апатитового типу. Такий сигнал авторами був ідентифікований з центром CO_3^- , що розташований на поверхні кристалів [357]. Базуючись на зазначеному спостережуваній сигнал в діапазоні полей 335-338 мТ слід пов'язувати з парамагнітним центром CO_3^- .

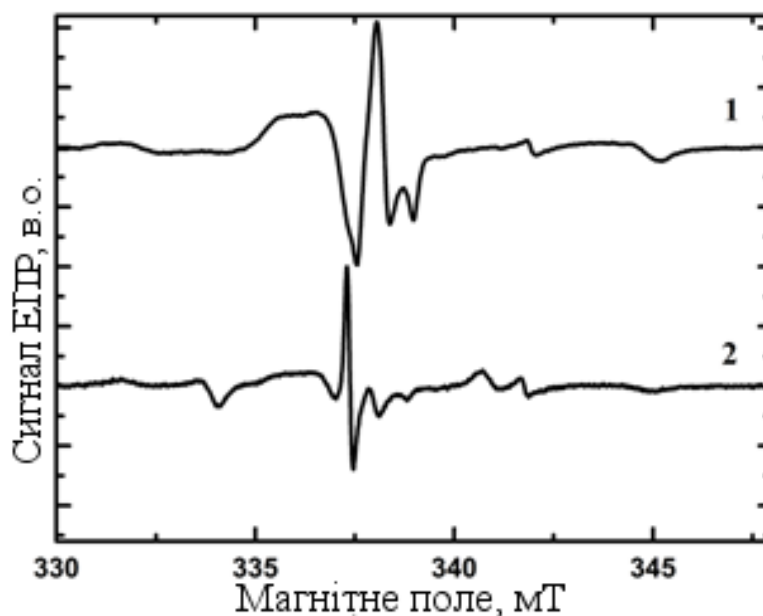


Рис. 7.22. ЕПР спектри кальцій фосфату $\text{K}_3\text{1Б}$, нагрітого до температури 200 °С (1) та 400 °С (2).

Особливістю ЕПР спектрів для зразків, що до опромінення відпалювали при температурах нижче 300 °С, є присутність сигналу, що складається з двох асиметричних ліній в магнітних полях $\sim 331\text{-}334$ і $\sim 343\text{-}346$ мТ, відповідно. Слід відмітити, що інтенсивність даного сигналу зростає із збільшенням потужності НВЧ до 100 мВт.

Для аналізу сигналу використовувався спін-гамільтоніан, що включає електронну Зеемановську і надтонку взаємодії:

$$H = \beta \mathbf{g} \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}} \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}},$$

де β – магнетон Бора, $\mathbf{B}$ – зовнішнє магнітне поле, $\mathbf{g}$ – тензор радіоспектроскопічного розщеплення, $\mathbf{A}$ – тензор надтонкої взаємодії (НТВ), $\hat{\mathbf{S}}$ і $\hat{\mathbf{I}}$ – квантово-механічні спінові оператори електрону і ядра, відповідно.

Розрахунок модельних спектрів проводили за допомогою програми "SimFonia" з урахуванням другого порядку теорії збурень. При найточнішому описі форми експериментальних ліній отримано параметри спін-гамільтоніана: $S=1/2$, $I=1/2$, $g_x \sim 1.996$, $g_y \sim 2.000$, $g_z \sim 2.001$, $A_x \sim 250$ МГц, $A_y \sim 350$ МГц, $A_z \sim 390$ МГц. Аналізуючи ці результати можна відмітити деякі особливості цього парамагнітного центру: очевидно, складається з неспареного електрона, що взаємодіє з одним ядром, а досить високі значення констант НТВ є свідченням, що ядро безпосередньо входить до складу центру. Крім того, воно повинно мати такі властивості:

- ядерний спін – $1/2$;
- належати хімічному елементу, що має один ізотоп.

Серед усіх атомів, що входять до складу синтезованих кальцій фосфатів, а також тих, що можуть «входити» як неконтрольована домішка в процесі співосадження, зазначеним вимогам задовольняють гідроген і фосфор. В апатитах раніше спостерігалися радикали, пов'язані з гідрогеном і фосфором [358-359]. Спостережуваний в нашому випадку новий центр по g -фактору є найбільш близький до центру PO_3^{2-} , який раніше був виявлений в природних апатитах з параметрами $g_x=1.998$, $g_y=2.001$, $g_z=2.0027$, $A_x=529$ МГц, $A_y=540$ МГц, $A_z=784$ МГц [359]. На основі зазначеного, зроблений висновок, що спостережуваний сигнал зумовлений присутністю PO_3^{2-} . Дещо менші значення констант НТВ слід пов'язувати з присутністю біля даного дефекту іншого непарамагнітного комплексу, що зменшує спінову щільність неспареного електрона на ядрі Р і призводить до зменшення констант НТВ.

Для K^+ , CO_3^{2-} -вмісного кальцій фосфату, відпаленого до опромінення при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7.21) встановлено присутність сигналу, що описується параметрами $g_{||} = 2.0017$, $g_{\perp} = 2.0058$, $A_{||} = 190\text{ МГц}$, $A_{\perp} = 97\text{ МГц}$. Подібний сигнал ЕПР також раніше спостерігався в синтетичних апатитах і ідентифікований як NO_3^{2-} [356, 360].

Таким чином, після γ -опромінення синтезованих M^+ , CO_3^{2-} вмісних кальцій фосфатів в спекті ЕПР домінують сигнали парамагнітних центрів: CO_2^- (аксіальних і орторомбічних), CO_3^- і вперше зареєстрованих центрів PO_3^{2-} (у випадку калійвмісних фосфатів).

При відпалі зразків при $200\text{ }^\circ\text{C}$, відбувається видалення сорбованої води, і зростання інтенсивності зазначених сигналів, однак подальше збільшення температури відпалу призводить до зменшення їх інтенсивності. Це може бути спричинено видаленням груп-носіїв центрів спостережуваних дефектів. При підвищенні температури відпалу зразку до 400°C в спектрі починає домінувати сигнал від центрів NO_3^{2-} . Нітрат-аніон є неконтрольованою домішкою, що досить часто «захоплюється» до складу кальцій фосфатів при їх утворенні в умовах співосадження. Зазвичай, кількість таких допантів є надзвичайно малою і може фіксуватися лише методом ЕПР.

Аналізуючи одержані результати дослідження особливостей формування радіаційно-активованих центрів при γ -опроміненні для синтезованих наночасточок (Na^+ чи K^+ , CO_3^{2-})-вмісних кальцій фосфатів слід відмітити подібний характер їх утворення, як і для раніше досліджених радіаційних дефектів в кристалічній структурі карбонатвмісного апатиту. Також було встановлено вплив природи лужного металу, а саме у присутності більших за розмірами катіонів калію відбувається стабілізація нового типу дефекту на основі фосфатного аніону.

7.1.5.2 Легування Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів йонами Zn^{2+} та Cu^{2+} .

З літературних даних відомо, що одним із шляхів покращення властивостей кальцій фосфатів є їх легування додатковими йонами в процесі їх утворення або ж сорбції йонів з розчинів, на поверхню попередньо синтезованих зразків. Зокрема, відомо, що цинк сприяє росту кісток, інгібує їх резорбцію, а також виявляє антимікробну дію та значно покращує функціональність імплантатів [361-364]. *In-vitro* цитотоксичність остеобластів виявлена при масовій концентрації 1,2 мас.% для ZnO [365]. Встановлено, що сприятливою для росту кісток є його концентрація 0,3 мас.%. Однак, навіть така концентрація Zn після 60 тижнів може спричиняти резорбцію кісток [366].

Відомо також і значну необхідність в організмі йонів купруму, при нестачі якого в хондро- і остеобластах суттєво зменшується активність ферментних систем і сповільнюється білковий обмін. Як результат такого впливу порушується ріст кісткової тканини. Слід також відмітити конкурентний взаємовплив йонів цинку та купруму в біологічних середовищах, а саме надлишок одного з цих йонів може спричиняти нестачу іншого.

Відповідно, для створення сучасних матеріалів медичного призначення необхідно розробляти методики по направленому легуванні кальцій фосфатів необхідними мікроелементами. Враховуючи, що синтезовані наночастинки характеризуються високою питомою поверхнею для дослідження можливостей їх подальшого дозованого легування йонами купруму та цинку застосовано підхід сорбції цих йонів з водних розчинів. Перевагою даного підходу є рівномірний розподіл необхідних допантів.

Для вивчення сорбційних властивостей використано натрійвмісні кальцій фосфати, що були синтезовані з використанням ортофосфату натрію. Враховуючи розглянуті вище результати, а саме різний елементний склад

одержаних зразків в залежності від умов їх отримання, що в подальшому визначало формування вітлокітових та апатитових фаз, а також літературних даних щодо перспектив застосування і вітлокітових фаз для транспортування лікарських засобів чи мікроелементів для дослідження використано фосфати: $\text{Ca}_{10,33}\text{Na}_{0,22}(\text{PO}_4)_{6,9}(\text{CO}_3)_{0,1} (\text{Na}_3\text{OB})$ і $\text{Ca}_{9,25}\text{Na}_{0,27}(\text{PO}_4)_{5,66}(\text{CO}_3)_{0,34}\text{O}_{0,55} (\text{Na}_3\text{IB})$. Важливим також було встановити вплив попередньої термообробки при 400 °С, яка практично не впливає на характеристики наночасточок і кристалічність зразків в цілому, однак дозволяє вилучати значну кількість сорбованої води. Дослідження проводили для йонів Zn^{2+} та Cu^{2+} , а одержані результати розглянуто в [367]. Методика проведення експерименту описана у підрозділах 2.2.3 та 2.2.4.

На першому етапі проведено кінетичні дослідження швидкості встановлення рівноваги між твердою фазою складнозаміщеного кальцій фосфату та розчином, що містив хлорид цинку або купруму у нейтральному та слабколужному середовищах у статичному режимі адсорбції (рис. 7.23).

Вихідні концентрації були у діапазонах 2-200 мг/л для Zn^{2+} та 4-240 мг/л для Cu^{2+} , об'єм розчинів складав 25 мл на 0,1 г сорбенту.

Для побудови залежності ступеня адсорбції (R , %) від часу контакту розчину зі зразками, R розраховували як відношення маси сорбованих катіонів металу до її початкового значення шляхом фотометричного визначення залишкових концентрацій катіонів за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100\%,$$

де m_0 – маса катіону металу у вихідному розчині, m_{ads} – маса сорбованого катіону металу, m – маса солі металу у рівноважному розчині після адсорбції, яку розраховували як $m = C \cdot V$, де C – рівноважна концентрація іону металу та V – об'єм розчину.

З графіку залежності ступеня адсорбції (R , %) від часу контакту (рис. 7.23) синтезованих кальцій фосфатів з розчином, що містив йони Cu^{2+} встановлено, що для зразку Na_3IB при $\text{pH} = 8$ (аміачно-ацетатний буфер – йони купруму у розчині знаходиться у вигляді аміачного комплексного

катіону $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) адсорбційна рівновага встановлюється за 10 хв (ступінь вилучення йонів становить близько 80%) рис. 7.23 (а,4). У випадку дослідження сорбції з розчину при нейтральному середовищі (купрум знаходиться у вигляді аква- та аквагідроксокомплексів складу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$) максимум вилучення Cu^{2+} (близько 68%) досягається протягом 60 хв. Таким чином, варіюючи кислотність середовища розчину при легуванні кальцій фосфатів йонами Cu^{2+} можна контролювати ступінь такого легування.

Суттєво відмінні результати отримано у випадку кальцій фосфату, що містив у своєму складі незначну кількість карбонатних груп $\text{Ca}_{10,33}\text{Na}_{0,22}(\text{PO}_4)_{6,9}(\text{CO}_3)_{0,1}$ (Na_3OB). Так, при дослідженні сорбції Cu^{2+} з розчинів при $\text{pH} = 7$ та 8 після 10 хв контакту зафіксовано вилучення йону менше 10 %, а максимум складає менше 60% при тривалості сорбції 60 хв (рис. 7.23, а,1,2). Такі результати вказують на можливості підвищення ступені легування кальцій фосфатів йонами купруму при попередньому їх модифікуванні карбонат-йонами.

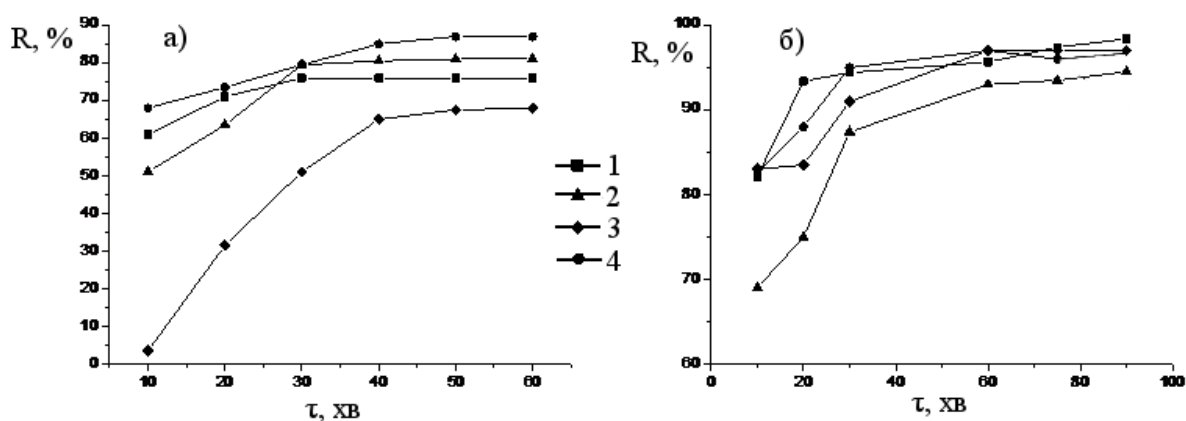


Рис. 7.23. Залежність ступеня адсорбції йонів Cu^{2+} (а) та Zn^{2+} (б) від часу контакту у статичному режимі при адсорбції при $\text{pH}=7$ для зразків Na_3OB (1) і Na_3IB (3) та $\text{pH}=8$ (аміачно-ацетатний буфера) для Na_3OB (2) і Na_3IB (4).

Таким чином, відмічено вплив форми катіону купруму, що безпосередньо залежить від значення рН розчину з якого вилучаються йони, а також складу складнозаміщеного кальцій фосфату на ступінь його легування Cu^{2+} в процесі сорбції з розчину.

У випадку дослідження особливостей встановлення адсорбційної рівноваги між розчином, що містив йони Zn^{2+} та синтезованими кальцій фосфатами також встановлено кореляції між складом фосфату, рН середовища та ступенем його легування.

Для фосфату $\text{Ca}_{10,33}\text{Na}_{0,22}(\text{PO}_4)_{6,9}(\text{CO}_3)_{0,1}$ ($\text{Na}_3\text{0Б}$) незалежно від рН середовища відмічено подібний характер сорбції: максимум вилучення йонів Zn^{2+} з розчину понад 90 % досягається через годину контакту. Для фосфату $\text{Ca}_{9,25}\text{Na}_{0,27}(\text{PO}_4)_{5,66}(\text{CO}_3)_{0,34}\text{O}_{0,55}$ ($\text{Na}_3\text{1Б}$) у нейтральному середовищі (йони цинку знаходяться у формі аквакомплексу $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) адсорбційна рівновага також встановлюється через 60 хв контакту зі ступенем вилучення йонів понад 90% (рис. 7.23, б,1,2,3). У випадку використання аміачно-ацетатного буферу (рН = 8, йони Zn^{2+} знаходяться у формі комплексу складу $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) для даного фосфату ($\text{Na}_3\text{1Б}$) встановлено, що рівновага з максимумом ступеня адсорбції 97% досягається через 30 хвилин його контакту з розчином у статичному режимі.

Залежності адсорбції (А), від рівноважної концентрації йонів у розчині (ізотерми адсорбції) для Cu^{2+} для фосфатів $\text{Na}_3\text{0Б}$ (а, в) і $\text{Na}_3\text{1Б}$ (б, г), висушених при 80 °С (а, б) та відпалених при 400 °С (в, г), у нейтральному (1) та слабколужному середовищах (2) наведено на рисунку 7.24. Аналіз одержаних результатів показав, що найвищий ступінь легування (0,63 ммоль/г або 40 мг/г) встановлено для невідпаленого фосфату $\text{Na}_3\text{1Б}$ в умовах сорбції з розчину при рН = 7 (рис. 7.24, б1). У випадку підвищення лужності розчину (рН = 8 – аміачно-ацетатний буфер) спостерігається тенденція до зниження ступеня легування до 0,55 ммоль/г (35 мг/г) (рис. 7.24, б2).

Для фосфату $\text{Ca}_{10,33}\text{Na}_{0,22}(\text{PO}_4)_{6,9}(\text{CO}_3)_{0,1}$ ($\text{Na}_3\text{0Б}$), що був синтезований з розчину без додаванням карбонату незалежно від кислотності середовища в

момент сорбції купруму (II) відмічено нижчу адсорбційну ємність на порядок, ніж це встановлено для фосфату $\text{Ca}_{9,25}\text{Na}_{0,27}(\text{PO}_4)_{5,66}(\text{CO}_3)_{0,34}\text{O}_{0,55}$ ($\text{Na}_3\text{IБ}$), що містив у своєму складі більшу кількість карбонатних груп (рис. 7.24, а).

Дослідження адсорбційної здатності відпалених при 400 °С зразків щодо Cu^{2+} у слабколужному та нейтральному середовищах показали практично однакові значення близько 0,8 ммоль/г (рис. 7.24, в,г).

Найвищу адсорбційну ємність (0,3 ммоль/г або 20 мг/г) щодо йонів Zn^{2+} встановлено для фосфату $\text{Ca}_{10,33}\text{Na}_{0,22}(\text{PO}_4)_{6,9}(\text{CO}_3)_{0,1}$ ($\text{Na}_3\text{ОБ}$) при їх адсорбції з нейтрального середовища, що перевищує таку для апатитів за подібних умов адсорбції (рис. 7.25, а1). У всіх інших випадках легування синтезованих невідпалених наночасточок складно заміщених кальцій фосфатів йонами Zn^{2+} відбувається до 0,12 ммоль/г (8 мг/г) (рис. 7.25, а,2,3,4), а у випадку нагрітих до 400 °С зразків вона зростає до 0,15 ммоль/г (10 мг/г) (рис. 7.25, б).

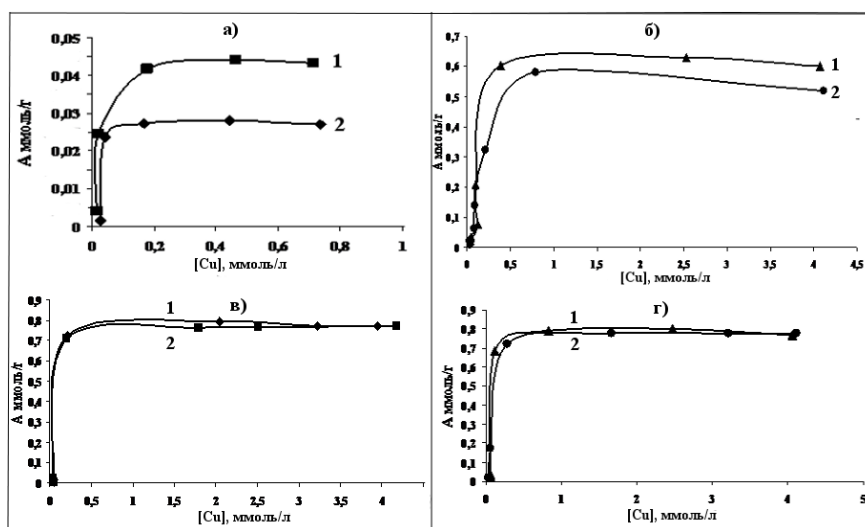


Рис. 7.24. Ізотерми адсорбції іонів Cu^{2+} для зразків $\text{Na}_3\text{ОБ}$ (а, в) і $\text{Na}_3\text{IБ}$ (б, г), висушених при 80 °С (а, б) та відпалених при 400 °С (в, г), у нейтральному (1) та слабколужному середовищах (2).

Таким чином, аналіз результатів дослідження сорбцій йонів Zn^{2+} та Cu^{2+} для синтезованих наночастинок кальцій фосфатів виявив можливості дозованого введення цих допантів на необхідному концентраційному рівні

шляхом варіювання складу кальцій фосфатів чи рН розчину при сорбції. Встановлені найбільші концентрації допантів в складі синтезованих наночасточок кальцій фосфатів наведені у табл. 7.22.

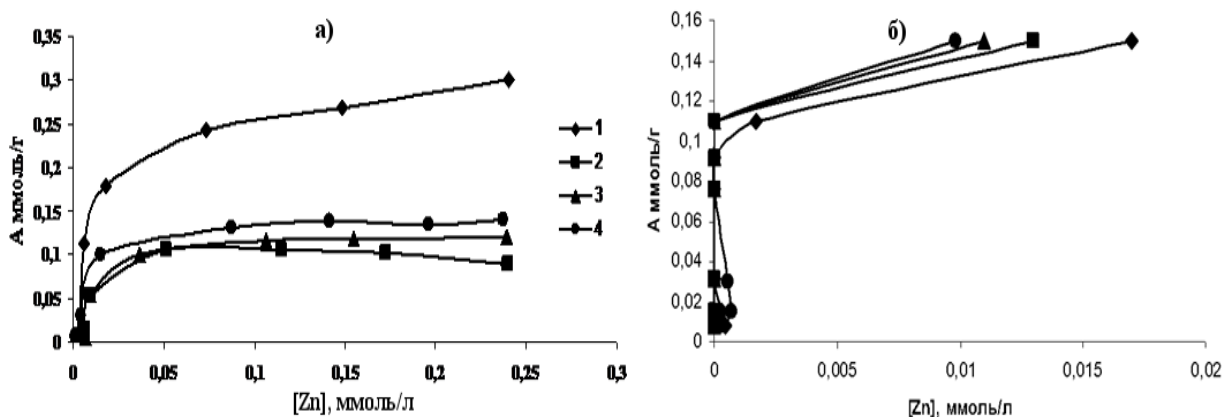


Рис. 7.25. Ізотерми адсорбції іонів Zn^{2+} для зразків $Na_3OБ$ (1,2) і $Na_3ІБ$ (3,4), висушених при $80\text{ }^{\circ}C$ (а) та відпалених при $400\text{ }^{\circ}C$ (б), у нейтральному (1,3) та слабколужному середовищах (2,4).

Таблиця 7.22.

Кількості сорбованих йонів металів [мг/г] синтезованими зразками у нейтральному та слабколужному середовищах (відносно 1г фосфату).

Синтезований кальцій фосфат	Zn^{2+}		Cu^{2+}	
	pH ~ 7	pH = 8	pH ~ 7	pH = 8
$Na_3OБ$	20	8	3	3
$Na_3ІБ$	8	8	40	35
$Na_3OБ$ ($400\text{ }^{\circ}C$)	10	10	51	51
$Na_3ІБ$ ($400\text{ }^{\circ}C$)	10	10	51	51

Рентгенофазовий аналіз для складно заміщених кальцій фосфатів після сорбції виявив ідентичний як і у випадку вихідних кальцій фосфатів, вигляд рентгенограм з набором уширених рефлексів. Це свідчить про відсутність формування домішкових фаз, а також деструкції синтезованих кальцій фосфатів при дослідженні їх сорбційних властивостей щодо йонів цинку та купруму.

7.1.5.3 Нанесення натрійвмісного кальцій фосфату на титанову пластину та дослідження основних характеристик одержаного покриття.

Відомо, що матеріали з титану широко застосовуються в ортопедії та стоматології. Однак, досить часто відмічають появу негативної реакції організму на матеріал або його руйнування в біологічному середовищі [368]. Для уникнення таких недоліків Ті імпланти покривають шаром біосумісної кераміки, в якості якої часто використовують складнозаміщені кальцій фосфати у тому числі і апатитового типу [369]. Такий підхід дозволяє значно покращити процес адаптації живих тканин до імплантату і підвищити тривалість його «роботи».

Для нанесення фосфатної кераміки на Ті пластину було застосовано метод детонаційного напилення. Враховуючи можливості зміни фазового складу, структури і інших характеристик фосфату в процесі його нанесення, важливим було дослідити такі зміни та встановити кореляції між складом вихідного фосфату, умовами нанесення його та характеристиками кінцевого покриття. Це дозволить в подальшому розробити методики нанесення фосфатних керамік на металічну поверхню з подальшою оцінкою можливості застосування одержаних матеріалів. Одержані результати розглянуто в [370].

Відомо, що між кристалічністю кальцій фосфатів та температурою їх одержання є кореляція. Вищі температури сприяють формуванню зразків з вищим ступенем кристалічності. З метою врахування такої залежності та виявлення її впливу на характеристики покриттів, вихідні кальцій фосфати були синтезовані з ортофосфату натрію (при співвідношеннях $\text{Ca/P} = 1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$) за кімнатної температури чи при 80°C . За даними порошкової рентгенографії та елементного аналізу встановлено формування монофазних зразків складу $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_2$. Уширення рефлексів на рентгенограмі зразку одержаного за кімнатної температури є в більшій мірі, ніж того що при 80°C та свідчить про різну ступінь їх кристалічності (рис. 7.26). Відповідно такі зразки позначено через P1 (25°C) та P2 (80°C).

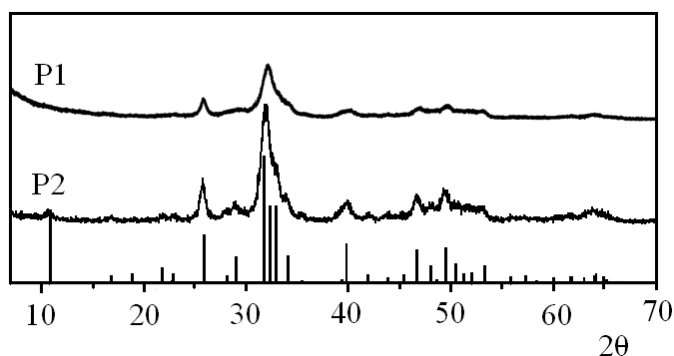


Рис. 7.26. Порошкові рентгенограми зразків синтезованих при 25°C (P1) чи 80 °C (P2). Положення рефлексів характерних гідроксиапатиту показано вертикальними рисками.

Морфологія частинок синтезованих кальцій фосфатів досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Встановлено, що синтезовані порошки містять сферичні частинки розмірів 5-10 нм для P1 та 20-30 нм для P2, що свідчить про вплив температури формування кальцій фосфатів на їх гранулометричні характеристики. СЕМ фото для зразку P1 показано на рис. 7.27.

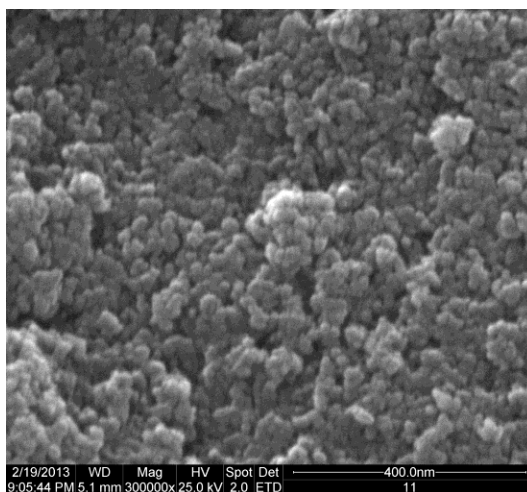


Рис. 7.27. СЕМ фото для зразку P1.

В подальшому зазначені зразки було нанесені на титанову пластину методом детонаційного напилення, що детально описано у розділі 2. При цьому досліджено вплив відстані між місцем вибуху суміші до титанової пластини. Так, в результаті отримано чотири зразки титанових пластин з нанесеним кальцій фосфатом, що відрізнялися вихідним ступенем

кристалічності (P1 та P2) використаного кальцій фосфату та умовами нанесення (різні відстані між місцем вибуху суміші до Ті пластини). Опис зразків приведено у табл. 7.23.

Таблиця 7.23.

Опис умов отримання використаних кальцій фосфатів, та умов їх нанесення на Ті пластини.

Код зразку	Досліджені зразки
P1	Кальцій фосфат синтезований при 25°C
P2	Кальцій фосфат синтезований при 80°C
T1	Покриття зразку P2 на Ті пластину на відстані 150 мм
T2	Покриття зразку P2 на Ті пластину на відстані 200 мм
T3	Покриття зразку P1 на Ті пластину на відстані 150 мм
T4	Покриття зразку P1 на Ті пластину на відстані 200 мм

Аналіз результатів порошкової рентгенографії для одержаних покриттів, а також їх порівняння з відповідними для вихідних зразків (P1 та P2) показав, підвищення кристалічності зразків та появу додаткових рефлексів, що відповідають домішковій фазі. Детальний рентгенофазовий аналіз підтвердив формування тетракальційоксифосфату ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ – рис. 7.28). За даними скануючої електронної мікроскопії остання фаза локалізується на щільній поверхні з апатиту (рис. 7.29).

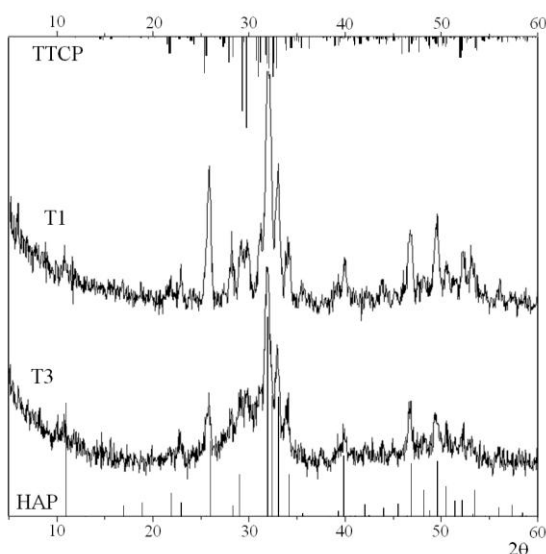


Рис. 7.28. Порошкові рентгенограми для зразків T1 та T3 і положення рефлексів, що відповідають фосфатам апатиту та тетракальційоксифосфату.

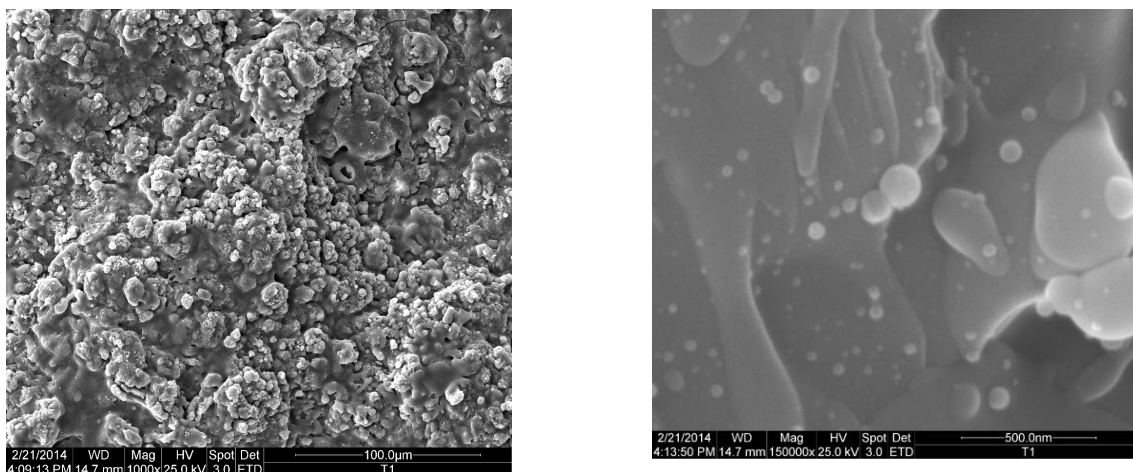


Рис. 7.29. Мікрофотографії зразку нанесеного на титанову пластину Т1.

Таким чином, одержані результати вказують, що в процесі нанесення складнозаміщених кальцій фосфатів на підложку відбувається підвищення ступеня їх кристалічності та формування домішкової фази. Однак, відмічено, що кристалічність покриття є вищою у випадку застосування вихідного зразку вищої кристалічності. Подібний принцип формування домішкової фази тетракальцій оксифосфату ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) спостерігався і у випадку вище розглянутих натрійвмісних кальцій фосфатів при їх нагріванні до 700°C , однак отриманих з безкарбонатних розчинів. Очевидно, такий подібний характер впливу нагрівання при 700°C і нанесення на поверхню, обумовлений високою температурою, яка досягається в процесі нанесення.

Порівнюючи ці результати з вище розглянутими щодо впливу термічного нагрівання на характеристики кристалічних апатитів (підрозділ 7.1), та порівняння з нашими результатами показав певну відмінність. Кристалічні зразки CO_3 -вмісні апатити Б-типу є стабільними, а при нагріванні до 750°C частково втрачають CO_2 з утворенням CaO . Для них лише нагрівання до 1250°C призводить до утворення тетракальцій оксифосфату, в результаті взаємодії апатиту з утвореним CaO згідно схеми:



А нагрівання фосфату до 1300°C призводить до його розкладу згідно схеми:



За даними порошкової рентгенографії, розраховано параметри комірок апатитових фаз покриття (табл. 7.24). Аналіз одержаних результатів показав, менші значення параметру a , ніж відповідні значення для карбонатвмісного апатиту Б-типу заміщення ($a = 9.432 \text{ \AA}$) чи стехіометричного апатиту, який не містить карбонату ($9.4176 \text{ \AA}$). Це може додатково підтверджувати часткову втрату карбонату в процесі нанесення фосфату на підложку.

Слід відмітити, що розраховані параметри комірки для тетракальційоксифосфату для усіх зразків показали одні й ті ж значення: (моноклинна сингонія, пр. гр. $P2_1$, $a = 7.023 \text{ \AA}$, $b = 11.986 \text{ \AA}$, та $c = 9.473 \text{ \AA}$, $\beta = 90.9^\circ$).

Таблиця 7.24.

Розраховані параметри комірок для кальцій фосфатів апатитового типу, що формують покриття

Зразок	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
T1	9.405(2)	6.902(2)
T2	9.400(3)	6.903(2)
T3	9.413(4)	6.905(4)
T4	9.406(3)	6.904(3)

Для дослідження змін в локальному оточенні атомів в апатитовій структурі під час нанесення фосфату на титанову підложку застосовано метод ЕПР. Для вихідних зразків не спостерігали спектрів ЕПР, в той час, як для покриттів сигнали мали складний вигляд і містили 2 або 3 (як у випадку зразку T1 – рис. 7.30) компоненти, що відповідали різним парамагнітним центрам.

В експериментальних спектрах покриттів T2, T3, T4 спостерігаються два сигнали. Перший описується параметрами $g_x = 2.0022$, $g_y = 2.0169$, $g_z = 2.0108$, які є близькими до відповідних для центру O_3^- в гідроксиапатиті локалізованого між двома вакантними гідроксильними позиціями ($g_x = 2.0029$, $g_y = 2.0176$, $g_z = 2.0105$) [371]. Незначні відмінності у параметрах вказують на деяку різницю в локальному оточенні даного центру. Другий сигнал є ізотропною лінією з параметром $g_{iso} = 2.0026$. Подібний сигнал

раніше спостерігався в модифікованих ГАП і є позначений як V_O^- центр – електрон локалізований на оксигеновій вакансії [372].

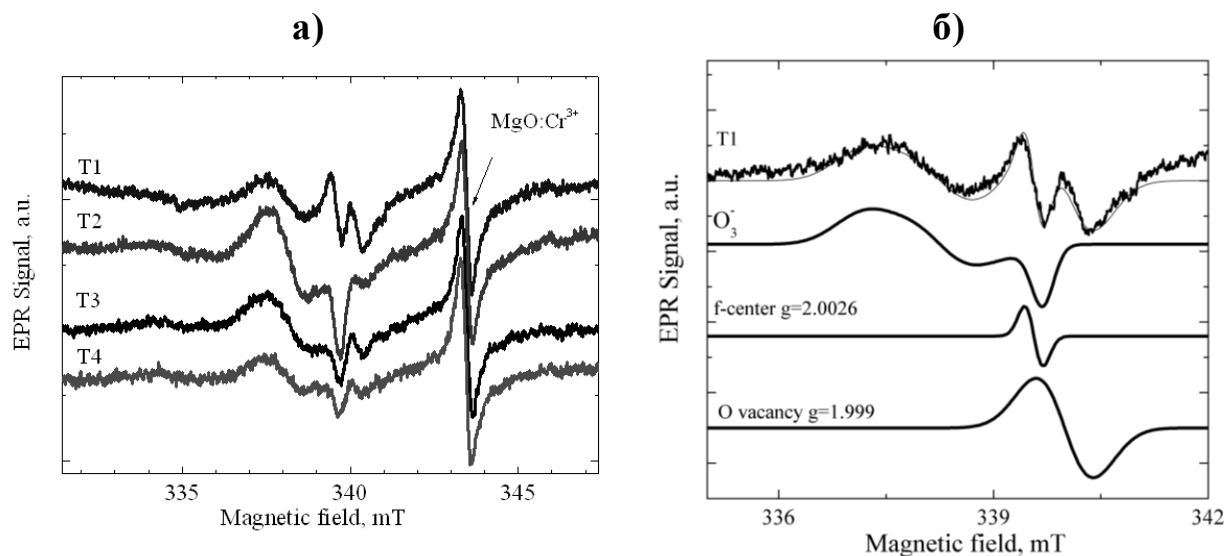


Рис. 7.30. Експериментальні ЕПР спектри усіх отриманих покриттів (а) та виділення окремих компонентів на прикладі зразку Т1.

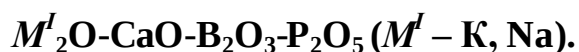
Для опису спектру для зразку Т1 окрім лінії з параметрами $g_{iso} = 2.0026$ необхідною є ще ізотропна лінія в межах 2.002–2.003, яка раніше спостерігалась у випадку відпалених чи механічно оброблених ГАП ($g = 2.0019$ (F-центр – електрон локалізований на вакансії гідроксильної групи) [373], $g = 2.002$ (невідомий центр) [374], $g = 2.0029$ (невідомий центр) [373], $g = 2.0032$ (невідомий центр) [375]. Ймовірно автори цих робіт мали справу з одним і тим же центром, однак незначні відмінності його параметрів зумовлені незначною різницею в його найближчому оточенні. На нашу думку, це є F-центр. На рис. 7.30 показано приклад моделювання експериментального ЕПР спектру для покриття Т1 з врахуванням усіх вище розглянутих компонентів.

Таким чином, результати дослідження характеристик покриттів з карбонатвмісних апатитів, отриманих методом детонаційного напилення показали, що ступінь їх кристалічності залежить від кристалічності вихідного фосфату. Фазовий аналіз показав формування під час нанесення домішки тетракальційоксифосфату. Зазначений фосфат може в подальшому

виступати прекурсором для формування біосумісних сполук. Найбільші зміни в структурі ГАП відбуваються з атомами, що знаходяться на осі 6 порядку, а також в їх найближчому оточенні. В результаті чого формуються парамагнітні дефекти, такі як окиснові та гідроксильної групи вакансії, а також O_3^- . Вказані зміни зумовлені дією різних факторів, таких як термічне нагрівання та в результаті удару розігрітих частинок об металеву підложку.

Таким чином, детальний аналіз характеристик покриття з складнозаміщених кальцій фосфатів одержаного в результаті детонаційного напилення вказують на перспективи застосування даного методу для надання біосумісності виробам з титану при створенні матеріалів медичного призначення.

7.2 Синтез та дослідження фосфатів у системі



Не менш перспективним напрямком є дослідження заміщення в аніонній підгратці апатиту фосфату боратом. Так, у роботах [148-149] синтезовано натрійвмісні борато-фосфати апатитового типу $M''_{9+y}Na_x(PO_4)_6B_{x+2y}O_2$, де M'' – Ca, Sr, та показано вплив заміщення на їх мікропористість і стійкість до води, що має тенденцію до підвищення зі збільшення кількості борату. Відомо, що бор може входити в структуру апатиту, як і карбон, в дві позиції: фосфору у вигляді BO_3^{3-} -групи та в позицію гідроксильної групи у вигляді лінійної BO_2 -групи [151]. Враховуючи зазначене, нами із застосуванням різних методів (твердофазний синтез чи взаємодія у сольових розплавах) було досліджено можливість формування фосфато-боратів апатитового типу з одночасною реалізацією різних типів заміщення, результати яких наведено нижче та у нашій роботі [376].

Твердофазний синтез борвмісних фаз складу: $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(BO_3)_{0,5}(BO_2)_2$ та $Ca_{10}(PO_4)_{5,2}(BO_3)_{0,8}(BO_2)_2$ проведено з використанням в якості вихідних компонентів: карбонату кальцію, борну кислоту та гідрофосфат амонію.

Одержані результати порошкової рентгенографії для синтезованих зразків свідчать про формування монофазних апатитів без утворення домішок. Розраховані параметри елементарних комірок наведено у таблиці 7.25, які синхронно зменшуються зі збільшенням кількості борату в складі кальцій фосфату.

Таблиця 7.25.

Параметри елементарних комірок для твердих розчинів апатитового типу.

Фосфато-борат	Параметри комірки	
	a, Å	c, Å
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{BO}_3)_{0,5}(\text{BO}_2)_2$	9,364(7)	6,926(4)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,2}(\text{BO}_3)_{0,8}(\text{BO}_2)_2$	9,342(5)	6,913(4)

ІЧ-спектри синтезованих зразків наведено на рис. 7.31. Коливальні моди в частотній області 975-1100 cm^{-1} відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні 520-690 cm^{-1} належать відповідним деформаційним коливанням. Інтенсивні смуги в області 1200-1300 cm^{-1} та група коливань в області 680-800 cm^{-1} відповідають коливанням групи BO_3^{3-} . Особливістю одержаних спектрів є наявність смуг при 2016 та 1948 cm^{-1} , що згідно літературних даних відносяться до асиметричних коливань лінійної $[\text{}^{10}\text{BO}_2]^-$ та $[\text{}^{11}\text{BO}_2]^-$ групи (ізотопне співвідношення бору: 19,9% - ^{10}B та 80,1% - ^{11}B), що добре корелює зі співвідношеннями інтенсивностей коливальних мод, що їм відповідають.

Для синтезу боратвмісних апатитів також було застосовано метод взаємодії попередньо синтезованих наночасточок кальцій фосфату з борною кислотою. В даному випадку використано зразки, що синтезовано у натрій чи калійвмісній системі $\text{Ca}^{2+}\text{-M}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3^-$, за значень мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$, $M^I/P = 5$ (одновалентний метал вносили у вигляді нітрату) та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$) при кімнатній температурі.

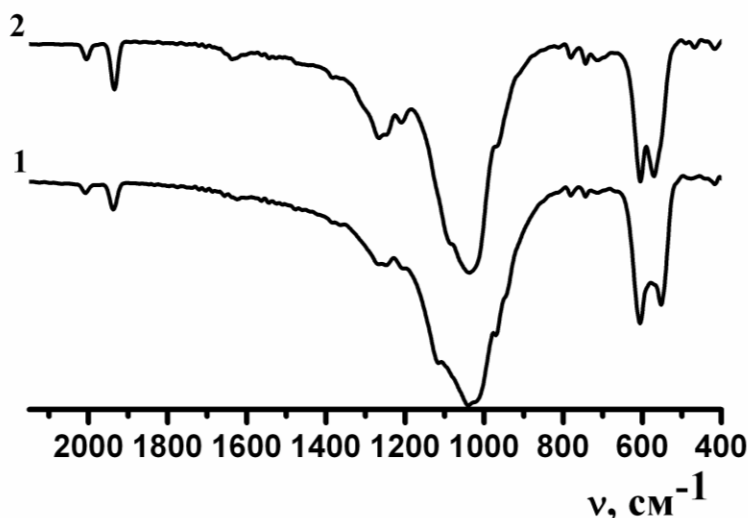


Рис. 7.31. ІЧ-спектри сполук: 1 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{BO}_3)_{0,5}\text{BO}_2$, 2 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,2}(\text{BO}_3)_{0,8}\text{BO}_2$.

Детально характеристизацію даних зразків розглянуто у підрозділі 7.2. Особливістю зазначених зразків є відсутність у їх складі йонів одновалентних металів та в двічі більший вміст карбонату в зразку синтезованому у присутності калію, а також висока стійкість частинок до агрегації при їх нагріванні.

Результати гравіметричного аналізу для цих зразків показали, що нагрівання до 400°C призводить до однакової втрати маси зразками (4%) незалежно від природи лужного металу, що був присутній у вихідному розчині, та може бути пов'язаною з видаленням сорбованої води (табл. 7.26.). Однак, при подальшому нагріванні до 700°C відбувається зменшення маси на 6% і 12 % для зразків синтезованих у присутності натрію чи калію, відповідно. Як було зазначено вище, хоча лужний метал не входить до складу зразків, однак, сприяє аніонному заміщенню в матриці. Тому, відмінні значення втрати маси зразками, що були синтезовані у присутності натрію чи калію, а відповідно містили різні кількості карбонату, слід пов'язувати з частковою втратою карбонату. При цьому дані порошкової рентгенографії для нагрітих при 700°C зразків показали відсутній вплив нагрівання на

фазовий склад зразків – формуються кальцій фосфати апатитового типу, але відмічено підвищення ступені кристалічності зразків.

Таблиця 7.26.

Результати гравіметричного аналізу при нагріванні синтезованих зразків при 400 чи 700 °С (зразки I чи II синтезовані у присутності натрію чи калію, відповідно за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$, $M^I/P = 5$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$).

Зразок	$\Delta m, \%$		Зразок	$\Delta m, \%$	
	400 °С	700 °С		400 °С	700 °С
I	4	6	I + H_3BO_3	20,7	2,4
II	4	12	II + H_3BO_3	15,9	1,8

В подальшому синтезовані зразки було використано для дослідження їх взаємодії з борною кислотою при температурах 400 та 700°С. Методика проведення дослідження передбачала ретельне перетирання наважки (0,5 г) карбонатвмісного кальцій фосфату з борною кислотою (0,25 г). Суміш поміщали у фарфоровий тигель та повільно (протягом 3 годин) нагрівали до температури 400°С і витримували протягом 2 годин. Після чого припиняли нагрівання і тиглі охолоджували до кімнатної температури і контролювали зміну маси при нагріванні. В подальшому продовжували нагрівання до 700 °С (протягом 8 годин) з витримкою в ізотермічних умовах протягом 3 годин. Одержаний продукт розділяли на дві частини, одну відмивали в дистильованій воді від розчинних солей, висушували та аналізували.

Детальний аналіз ІЧ-спектрів синтезованих зразків та відповідних відмитих у дистильованій воді показав, що відмивання зразків дистильованою водою сприяє вилученню розчинних солей про що свідчить незначна зміна вигляду спектру – більш вузькі коливальні моди, що характерні для боратної групи (частотні діапазони 1350-1500 cm^{-1} та 700-850 cm^{-1}), у випадку відмитих зразків (рис. 7.32). Загальною закономірністю для обох зразків є зменшення відносної інтенсивності коливальних мод карбонатних груп, у порівнянні з відповідними, що спостерігалися у випадку

синтезованих наночасточок карбонатвмісних апатитів. При цьому спостерігаються моди при 2002 см^{-1} і 1932 см^{-1} , що належать асиметричним коливанням лінійної VO_2^- -групи, відносна інтенсивність яких є вищою у випадку, що містив у своєму складі більше карбонату (синтезованого у присутності калію) (рис. 7.32). Крім зазначеного, характерною особливістю спектру цього фосфату є присутність смуг в областях частот $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ та $750\text{--}780\text{ см}^{-1}$, що відповідають асиметричним та симетричним коливанням VO_3^{3-} -груп. Це може свідчити про стабілізацію VO_2^- - та VO_3 -групи в апатитовій матриці.

Додатково досліджено можливість синтезу боратвмісних кальцій фосфатів у сольовому розплаві. Методика експерименту полягала у попередньому приготуванні хлоридного розплаву (евтектична суміш $\text{NaCl}+\text{KCl}$: $T_{\text{пл.}} = 790^\circ\text{C}$) і внесенням в нього стехіометричної суміші вихідних компонентів взятих в розрахованих кількостях на кінцеві склади $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{BO}_3)_{0,5}(\text{VO}_2)_2$ та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,2}(\text{BO}_3)_{0,8}(\text{VO}_2)_2$. При цьому кількість розплаву по відношенню до стехіометричної суміші була у 50 кратному надлишку. Гетерогенну систему витримували в ізотермічних умовах при 790°C протягом 3 годин, з періодичним перемішуванням та фіксуванням утворення кристалічних фаз шляхом відбору проб і їх аналізом оптичною мікроскопією.

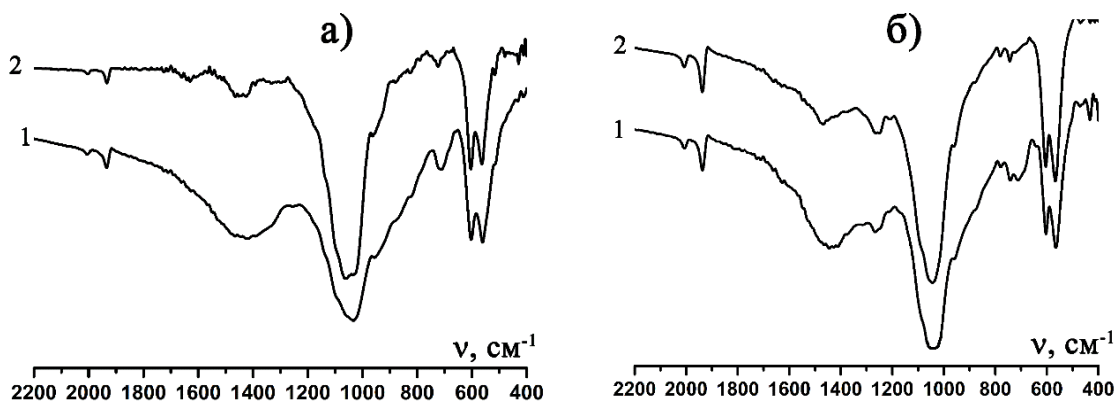


Рис. 7.32. ІЧ-спектри кальцій фосфатів, синтезованих у присутності натрію (а) чи калію (б) та нагрітих з H_3BO_3 (криві 1) та відповідних відмитих у воді (крива 2).

В якості вихідного компоненту, як джерела кальцію використовували метафосфат кальцію чи оксид кальцію, але принципового впливу на склад продуктів взаємодії це не мало.

ІЧ-спектри для одержаних фаз наведено на рис. 7.33. Положення та інтенсивність смуг в спектрах є близькими та свідчать про наявність ортофосфатного типу аніону та BO_3 – груп у складі продуктів, а саме присутні смуги в частотній області $980\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, що відповідають симетричним та асиметричним коливанням тетраедру PO_4 та смуги при 1253 , 1210 см^{-1} і в області $780\text{--}755\text{ см}^{-1}$ – асиметричні і симетричні коливання BO_3 -груп. Слід відмітити, в ІЧ-спектрах прослідковується кореляція між кількостями борату у розплаві та у складі кристалічних продуктів, а саме різна відносна інтенсивність смуг у області $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, що відповідають коливанням BO_3 -групи, в той же час незначно зменшується інтенсивність коливальних мод при 2000 см^{-1} і 1932 см^{-1} , що відповідають асиметричним коливанням лінійної BO_2^- групи. Результати порошкової рентгенографії, для обох зразків свідчать про формування апатитових фаз.

Таким чином, в результаті проведених досліджень із застосуванням різних методів оптимізовано умови одержання складних фосфатів апатитового типу, що містять у своєму складі BO_3 - та BO_2 -групи.

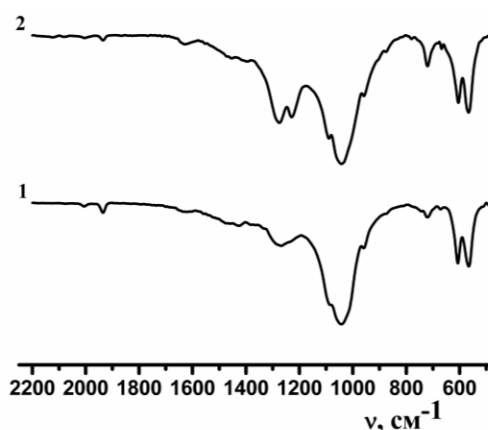


Рис. 7.33. ІЧ-спектри зразків одержаних з стехіометричної суміші розрахованої на кінцевий склад: 1 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{BO}_3)_{0,5}(\text{BO}_2)_2$, 3 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,2}(\text{BO}_3)_{0,8}(\text{BO}_2)_2$.

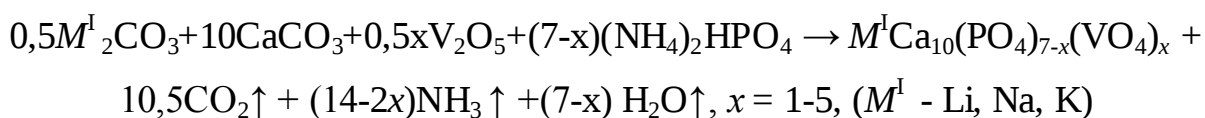
7.3 Заміщення в катіонній та аніонній підгратках кальцій фосфату вітлокітового типу.

Перспективність застосування кальцій фосфатів вітлокітового типу в лазерній техніці зумовлює проведення дослідження по впливу на їх властивості шляхом ізо- чи гетеровалентного заміщення, як в катіонній, так і аніонній підгратках або ж комбінованим. На сьогодні епізодично досліджено заміщення в аніонній підгратці кальцій фосфату вітлокітового типу фосфату на ванадат та встановлено його вплив на механічні властивості синтезованих продуктів та можливість реалізації повного заміщення [377-380]. Одним із представників ванадатних сполук є фази складу $ACa_9(VO_4)_7$ ($A - PЗЕ$ чи Bi^{3+}), що розглядаються як нелінійно-оптичні матеріали [381]. Значення магнітуди сигналу другої гармоніки для РЗЕ-вмісних сполук даного типу відповідає характеристикам відомого нелінійно-оптичного матеріалу KH_2PO_4 , а для Bi -вмісної фази - перевищує у три рази. Перспективність застосування зазначених сполук зумовлює проведення оптимізації умов одержання різного складу аналогів та їх дослідження. Нижче наведено результати по синтезу та характеристиці кальцій фосфатів вітлокітового типу одержаних в результаті реалізації одночасного гетеровалентного в катіонній та ізовалентного в аніонній підгратках типів:

- 1) $Ca^{2+} + \square + PO_4^{3-} \rightarrow 2M^I + VO_4^{3-}$ ($\square$ - вакансії, $M^I - Li, Na, K$)
- 2) $3Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow 2Y^{3+} + \square + VO_4^{3-}$ ($\square$ - вакансії)

7.3.1 Взаємодія у системі $M'_2O-CaO-P_2O_5-V_2O_5$ ($M' - Li, Na, K$).

Заміщення кальцію одновалентним металом при одночасному заміщенні фосфату ванадатом досліджували за участю літію, натрію чи калію. Останні вносили у формі карбонатів. Взаємодію у системі відображає схема:



Наважки перетирали та спікали при температурах 600-1000°C. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що продуктом взаємодії є монофазні зразки (гексагональна сингонія, пр. гр. R-3с), а розраховані параметри їх елементарних комірок наведено у табл. 7.27. У таблиці також зазначені параметри комірок для відповідних незаміщених фосфатів, взятих з літератури. Аналіз наведених даних та одержаних результатів показав, що при заміщенні фосфату ванадатом незалежно від природи M^I відбувається збільшення обох параметрів комірки, у порівнянні з вихідним фосфатом $M^ICa_{10}(PO_4)_7$, а також зі збільшенням розмірів катіону лужного металу.

Таблиця 7.27.

Розраховані параметри комірок для $M^ICa_{10}(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$ та літературних даних для відповідних фосфатів $M^ICa_{10}(PO_4)_7$ (M^I - Li, Na, K) (гексагональної сингонія, пр. гр. R-3с).

Фосфато-ванадат	M^I	Параметри елементарних комірок	
		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$M^ICa_{10}(PO_4)_7$	<i>Li</i>	10,4203	37,3890
	<i>Na</i>	10,4391	37,3895
	<i>K</i>	10,4729	37,2787
$M^ICa_{10}(PO_4)_6(VO_4)$	<i>Li</i>	10,4246	37,3901
	<i>Na</i>	10,4401	37,3901
	<i>K</i>	10,4768	37,2814
$M^ICa_{10}(PO_4)_5(VO_4)_2$	<i>Li</i>	10,4295	37,3965
	<i>Na</i>	10,4458	37,3945
	<i>K</i>	10,4793	37,2883
$M^ICa_{10}(PO_4)_4(VO_4)_3$	<i>Li</i>	10,4301	37,3982
	<i>Na</i>	10,4496	37,3987
	<i>K</i>	10,4812	37,2917
$M^ICa_{10}(PO_4)_2(VO_4)_5$	<i>Li</i>	10,4925	37,4105
	<i>Na</i>	10,4503	37,4045
	<i>K</i>	10,4894	37,3148

У всіх ІЧ-спектрах синтезованої серії зразків присутній подібний, за інтенсивністю та положенням, набір коливальних мод, що є характерними

для фосфатного та ванадатного типу аніонів. Зокрема, коливальні смуги в частотній області $1120\text{--}900\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним коливанням тетраедра PO_4 . Широка смуга в області $880\text{--}700\text{ см}^{-1}$ характерна коливанням VO_4 -тетраедру. Смуги нижче 600 см^{-1} належать деформаційним коливанням зв'язків P-O та M – O (додаток 7.3).

Таким чином, розроблено умови формування фосфато-ванадів вітлокітового типу з різними ступенями заміщення в аніонній підґратці, а також катіонів кальцію катіонами різних лужних металів.

З метою оцінки можливості застосування синтезованих фаз вітлокітового типу в якості фотокаталізаторів здатних розщеплювати воду на водень та кисень під дією сонячного світла розраховано та проаналізовано одержані значення ширини забороненої зони з спектрів поглинання. Ширину забороненої зони розраховували екстраполяцією лінійної частини смуги поглинання на вісь абсцис. Відповідні значення довжин початку поглинання УФ/видимого випромінювання і ширина заборонених зон наведено у таблиці 7.28.

Таблиця 7.28.

Довжини початку поглинання УФ/видимого випромінювання і ширина заборонених зон синтезованих $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ (M^I - Li, Na, K).

Фосфато-ванадат	λ , нм	E_g , eV
$\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{VO}_4)$	344	3,60
$\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$	362	3,42
$\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_3$	357	3,47
$\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$	355	3,49
$\text{LiCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$	402	3,08
$\text{KCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$	372	3,33

Аналіз одержаних результатів показав, що для $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ ширна забороненої зони зменшується при збільшенні ступеня заміщення фосфату ванадатом: від 3,60 eV для $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{VO}_4)$ до 3,47 для $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_3$ (табл. 7.28). З рисунку 3.5. видно, що ширина забороненої зони також залежить від розмірів катіонів лужних металів, що частково

заміщають катіони кальцію за умови однакового ступеня заміщення в аніонній підгратці. При заміщенні меншими за розмірами катіонами літію чи більшими – калію розраховані значення E_g становлять 3,08eВ для $\text{LiCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$ та 3,33eВ для $\text{KCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$, що є дещо меншими, ніж у випадку заміщення катіонів кальцію співрозмірним катіоном натрію (3,42eВ для $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$). Ці результати свідчать про можливості впливу на ширину забороненої зони (від 3,08 eВ до 3,6 eВ) для фаз вітлокітового типу шляхом модифікування катіонної та аніонної підґраток матриці. Таким чином, синтезовані фосфато-ванадати мають перспективи застосування в якості фотокаталізаторів в області УФ/видимого випромінювання.

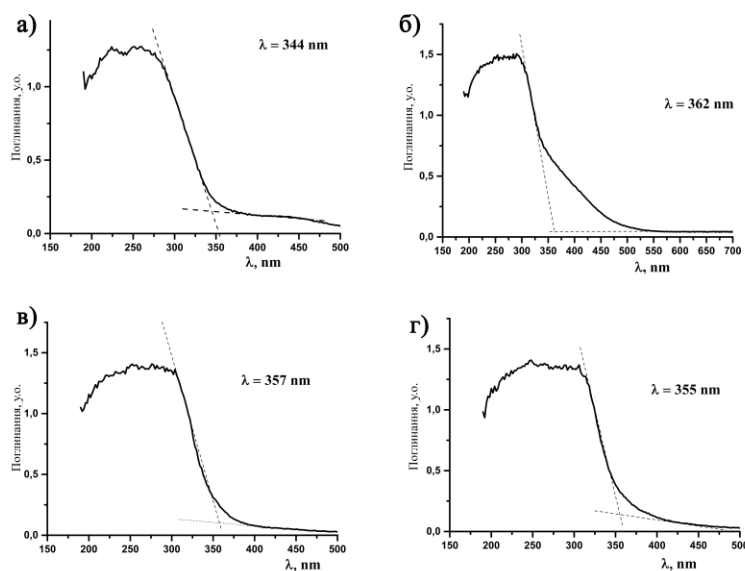


Рис. 3.4. Спектри поглинання фосфато-ванадатів $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 1,0$ (а), $2,0$ (б), $3,0$ (в), $5,0$ (г)) в УФ/видимій області.

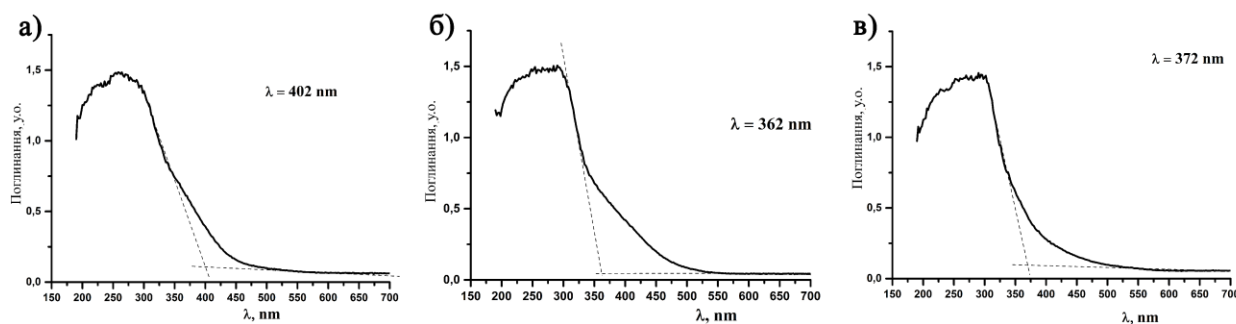
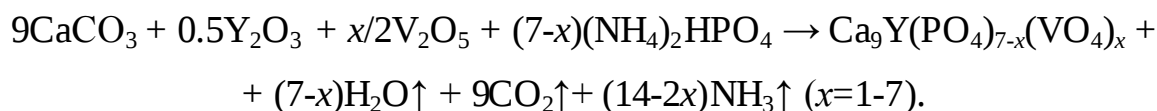


Рис. 3.5. Спектри поглинання фосфато-ванадатів $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ (M^I - Li (а), Na (б), K(в)) в УФ/видимій області.

7.3.2 Одержання керамічних зразків та вирощування монокристалів у системі $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ і їх дослідження.

З урахуванням літературних даних щодо впливу заміщення фосфату ванадатом на механічні властивості та з метою з'ясування впливу заміщення кальцію тривалентним металом на оптичні властивості, нами було проведено синтез серії твердих розчинів з гетеровалентним заміщенням кальцію ітрієм та фосфату ванадатом, а одержані результати розглянуто у роботі [382]. Синтез зразків здійснено методом твердофазної взаємодії з використанням в якості вихідних компонентів: карбонату кальцію, оксиду ітрію і ванадію (V) та гідрофосфату амонію. Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали та ступінчасто нагрівали в інтервалі температур 500-1100 °C з кроком 50 °C та витримкою не менше 10 годин на кожній стадії. Проміжні продукти взаємодії перешихтовували після кожної стадії нагрівання та аналізували з використанням методів порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

Взаємодія у системі відбувалась згідно схеми:



Аналіз даних порошкової рентгенографії показав, що в результаті взаємодії утворюються монофазні зразки, що належать до гексагональної сингонії (пр. гр. $R\text{-}3c$), а розраховані параметри елементарних комірок зростають по мірі збільшення ступеня заміщення x (табл. 7.29, рис. 7.36). Дана закономірність корелює із заміщенням фосфату більшим за розміром ванадат-аніоном.

В ІЧ-спектрах синтезованих зразків спостерігається широка смуга в частотній області 890-800 cm^{-1} , що відповідає ν_{as} та ν_{s} коливанням ванадатного аніону та група коливальних мод в області 1120-900 cm^{-1} – ν_{s} та ν_{as} коливань тетраедру PO_4 (додаток 7.4). Відносна інтенсивність

коливальних мод корелює зі ступенем заміщення, а саме при зростанні x зростає відносна інтенсивність смуг, що відповідають коливанням VO_4 -тетраедрів на фоні зменшення інтенсивності відповідних для PO_4 -тетраедрів. В частотному діапазоні $650\text{--}520\text{ см}^{-1}$ знаходяться смуги, що відповідають деформаційним коливанням зв'язку Р-О.

У випадку порошку $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_3$ експериментально розрахована ширина забороненої зони складає $3,37\text{ еВ}$ (рис. 7.36б), є практично такою ж, як і у випадку фосфато-ванадату з частково заміщеними катіонами кальцію на катіони калію $3,33\text{ еВ}$ для $\text{KCa}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$.

Таблиця 7.29.

Параметри комірок для монокристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$.

Фосфато-ванадат	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	10.8463(3)	38.0152(12)
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$	10.7901(2)	37.8556(11)
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_4(\text{PO}_4)_3$	10.6675(2)	37.5930(10)
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$	10.6025(4)	37.4905(15)

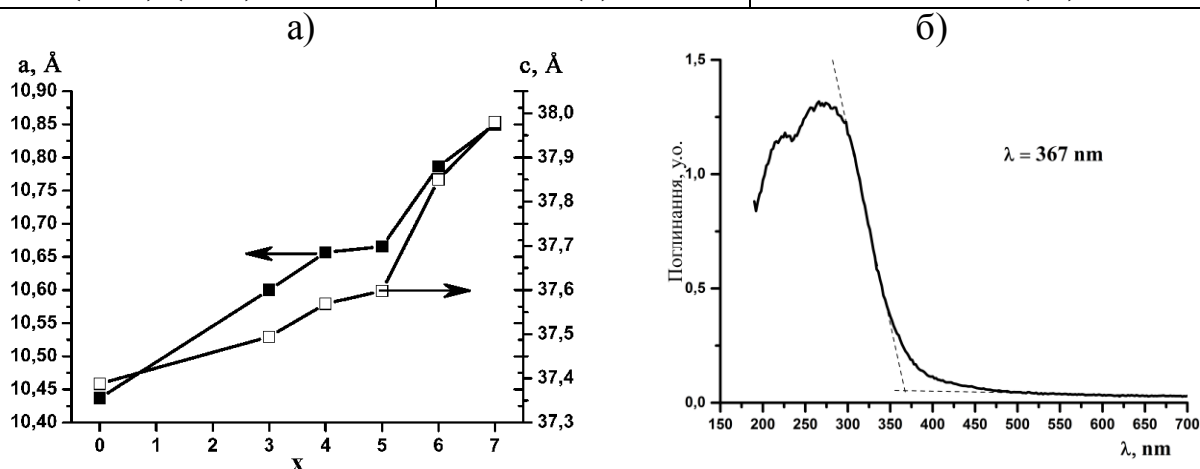


Рис. 7.36. Зміна параметрів комірки для твердих розчинів ряду $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$, $x=1\text{--}7$ (гексагональна сингонія, пр. гр. R-3c) – (а) та УФ/видимий спектр поглинання для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_3$ – (б).

Для вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.0, 3.0, 4.0$), як вихідні компоненти використано $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$. Кристали були вирощені методом Чохральського з використанням автоматичного обладнання "Crystal 3" при фіксованому

градієнті температури та швидкості обертання. Всі кристали твердих розчинів мали діаметр 15 мм і довжину 60 мм.

За результатами електронної мікроскопії для одержаних монокристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.0, 3.0, 4.0$) встановлено однорідність хімічного складу по всьому об'ємі (табл. 7.30).

Таблиця 7.30.

Елементний склад монокристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$

Фосфато-ванадат	Ca, мас.%	Y, мас.%	V, мас.%	P, мас.%
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$	29,56	7,63	23,01	3,44
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_4(\text{PO}_4)_3$	29,66	7,06	13,93	9,35
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$	30,63	6,52	9,35	14,04

Для одержаних монокристалів записано спектри пропускання в УФ та видимій ділянці (рис. 7.37). Встановлено, що край поглинання фундаментальної смуги для всіх досліджених фосфато-ванадатів є практично однаковим та знаходиться в межах 350-360 нм. Слід відмітити, що в області 500-1100 нм пропускання $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ близько на 10% нижче, ніж для інших твердих-розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 1.0, 3.0, 4.0$), що вказує на можливості впливу на оптичні властивості віглокітових фаз шляхом модифікування їх аніонної підґратки.

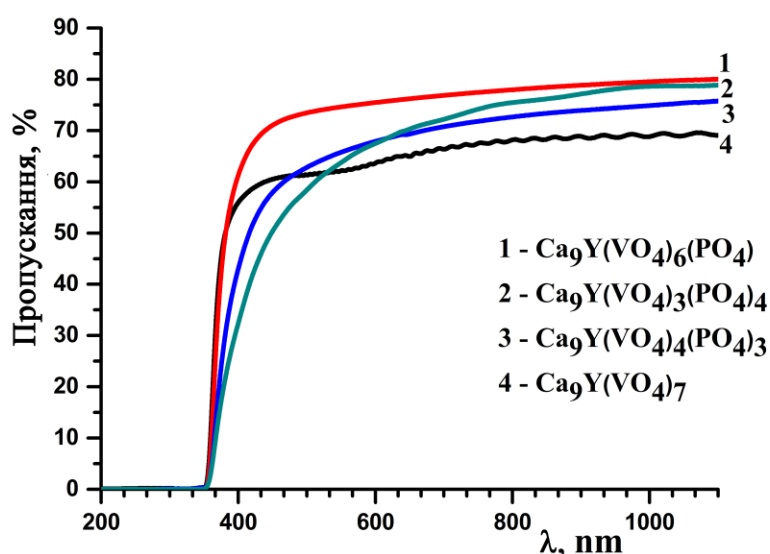


Рис. 7.37. Спектри пропускання для монокристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$.

Мікротвердість H_v та тріщиностійкість K_{1c} твердих розчинів було досліджено для монокристалів вздовж напрямку (001). Встановлено, що значення мікротвердості зменшується при незначних ступенях заміщення фосфату ванадатом, однак має тенденцію до збільшення при подальшому зростанні співвідношенні фосфат/ванадат. В той час, як заміщення ванадату фосфатом сприяє підвищенню тріщиностійкості вирощених монокристалів (табл. 7.31).

Таблиця 7.31.

Механічні характеристики для монокристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$

	H_v , GPa	K_{1c} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	5,03	0,34
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$	4,38	0,34
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_4(\text{PO}_4)_3$	4,67	0,40
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$	4,67	0,53

7.3.3 Взаємодія у системі $\text{CaO}-M^{\text{III}}_2\text{O}_3(M^{\text{I}}_2\text{O})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}$; $M^{\text{III}} - \text{Y, Fe}$).

Для вітлокітового типу ортофосфату кальцію також досліджено гетеровалентне заміщення в катіонній та аніонній підгратці типів:

- 1) $\text{Ca}^{2+} + \square + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2M^{\text{I}} + \text{BO}_3^{3-}$ ($\square$ - вакансії, $M^{\text{I}} - \text{Na, K}$)
- 2) $3\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2M^{\text{III}} + \square + \text{BO}_3^{3-}$ ($\square$ - вакансії, $M^{\text{III}} - \text{Fe, Y}$)

На першому етапі з'ясовували можливість формування вітлакитової фази в результаті взаємодії суміші $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ та CaO у сольовому розплаві NaCl-KCl . При внесенні стехіометричної суміші $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ та CaO у розрахунку на склад $\text{Ca}_{10,5}(\text{PO}_4)_7$, утворення кристалітів спостерігалось вже через 30 хвилин при нагріванні в ізотермічних умовах при 790°C , що було зафіксовано методом оптичної мікроскопії шляхом аналізу твердого залишку, отриманого після відмивання проби у дистильованій воді. Однак, помічено також і певну кількість вихідних компонентів. Розплав нагрівали ще

протягом 3 годин при температурі 790 °С, а потім відмивали кристалічні продукти від залишків плаву дистильованою водою.

Аналіз результатів порошкової рентгенографії показав відсутність вихідних компонентів, а продуктом взаємодії є монофазний зразок – хлорапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, а розраховані параметри елементарної комірки: $a = 9,625$ та $c = 6,768$ Å, добре корелюють з відповідними наведеними у літературі (ICDD №00-027-0074) та свідчать про відсутність заміщення в катіонній чи аніонній підгратках вихідної матриці. Додатково відсутність борату в складі синтезованого кристалічного продукту підтверджують коливальні моди у його ІЧ-спектрі: смуги в області 900-1100 cm^{-1} , що належать симетричним і асиметричним коливанням тетраедру PO_4 та деформаційні коливання зв'язків Р-О у діапазоні 580-620 cm^{-1} .

Таким чином, при взаємодії стехіометричної суміші складу $\text{Ca}_{10,5}(\text{PO}_4)_7$ у розплаві NaCl-KCl відбувається формування хлорапатитової фази, що передбачає часткову втрату фосфатної компоненти та переходу кальцію у розплав.

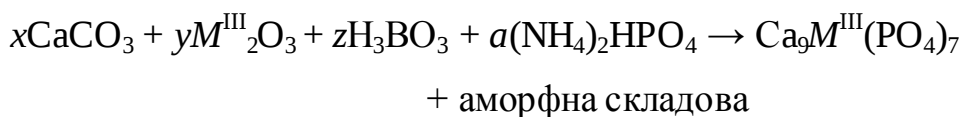
На наступному етапі було досліджено можливість формування твердих розчинів складів $\text{Ca}_9M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{BO}_3)_x$ ($x=1, 2, 3$ та $M^{\text{III}} - \text{Y, Fe}$) та $M^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{BO}_3)_x$ ($x = 1, 2$ та $M^{\text{I}} - \text{K, Na}$).

Положення та інтенсивності смуг поглинань в ІЧ-спектрах одержаного ряду ітрієвмісних чи ферумвмісних зразків є близькими між собою. Смуги в області частот 1150-900 cm^{-1} відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні 520-690 cm^{-1} належать відповідним деформаційним коливанням. Відсутність інтенсивних смуг поглинань в частотній області 800-700 cm^{-1} та вище 1200 cm^{-1} однозначно свідчить про відсутність конденсованих типів фосфатних аніонів у складі синтезованих сполук, а також боратних груп.

Аналіз даних порошкової рентгенографії показав, що у всіх випадках, незалежно від кількості бору у системі, формується аморфна компонента та однаковий кристалічний продукт - $\text{Ca}_9M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{\text{III}} - \text{Y, Fe}$), а розраховані

параметри елементарних комірок: $a = 10,4442 \text{ \AA}$, $c = 37,324 \text{ \AA}$ – для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ та $a = 10,3863 \text{ \AA}$, $c = 37,157 \text{ \AA}$ – для $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ добре корелюють з відповідними, що наведено у літературі.

Таким чином, в результаті дослідження встановлено, що застосування змішаного хлоридного розплаву дозволяє синтезувати фосфати вітлокітового типу з реалізацією лише катіонного заміщення атомів кальцію тривалентним металом. Отже, взаємодія у дослідженій системі відбувається згідно схеми:



Враховуючи одержані результати для вищерозглянутих систем, що містили тривалентний метал, можливості формування вітлакітових фосфатоборатів за участю кальцію та одновалентного металу (натрію чи калію) досліджено з використанням методу твердофазної взаємодії для наступних складів: $\text{M}^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{BO}_3)_x$ ($x = 1, 2$) ($\text{M}^{\text{I}} - \text{K, Na}$). В якості вихідних компонентів використовували карбонати лужних металів і кальцію, борну кислоту і гідрофосфат амонію. Вихідні компоненти перетирали і спікали у температурному режимі 500-1000 °C. Результати порошкової рентгенографії показали присутність аморфної компоненти та формування апатитових фаз, розраховані параметри комірок для яких змінюються в межах значень: $a = 9,36\text{-}9,42 \text{ \AA}$ та $c = 6,89\text{-}6,91 \text{ \AA}$.

ІЧ-спектри для одержаних зразків є подібними, зокрема для двох зразків наведено на рис. 7.38: коливальні моди в частотній області 975-1100 cm^{-1} відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні 520-690 cm^{-1} належать відповідним деформаційним коливанням. Інтенсивні смуги в частотній області 1200-1300 cm^{-1} та група коливань в області 680-800 cm^{-1} відповідають коливанням групи BO_3^{3-} в апатитовій матриці.

Таким чином, аналіз одержаних результатів показав що заміщення фосфату боратом дестабілізує структуру вітлокітового типу та сприяє формуванню апатитового каркасу. Це свідчить про більшу жорсткість

каркасу вітлокітового типу, для якого наявність оксигенових вакансій у аніонній підгратці в групі VO_3 замість PO_4 є неприпустимою.

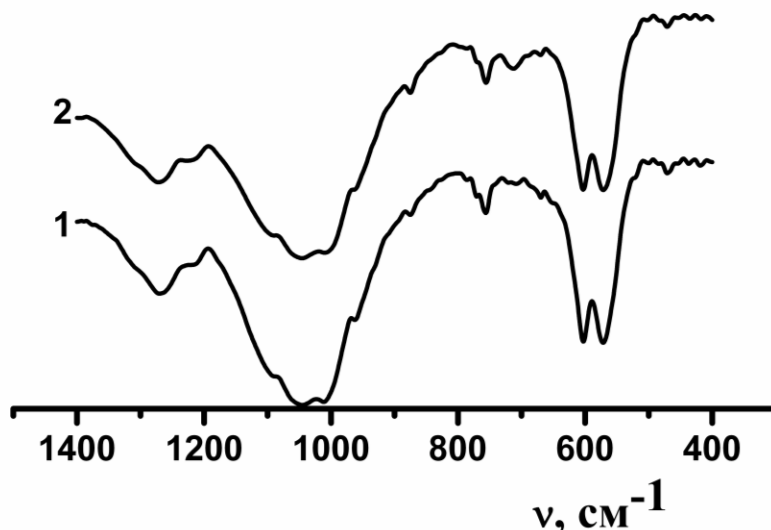


Рис. 7.38. ІЧ-спектри зразків загальної формули: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{-}_x(\text{BO}_3)_x(\text{BO}_2)_x$, що були одержані у присутності 1- натрію, 2 – калію.

7.4 Короткі висновки.

1. Досліджено закономірності формування складнозаміщених кальцій фосфатів у водних розчинах систем $M^I\text{-Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ ($\text{Ca/P}=1,67$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0, 1, 2, 3$, $M^I = \text{Na}, \text{K}$ та встановлено кореляції між умовами синтезу та фазовим, хімічним та гранулометричним складом фосфатів:

- повільне осадження кальцій фосфатів сприяє заміщенню кальцію натрієм, а для розчинів з $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} > 2$ – формуванню фази CaCO_3 ;
- у відсутності карбонату в розчині формуються кальцій фосфати вітлокітового типу з вищим ступенем заміщення кальцію катіонами натрію, ніж калію;
- збільшення кількості карбонату у вихідному розчині сприяє аніонному (фосфату-карбонатом) та катіонному (кальцію катіоном лужного металу) заміщенню зі стабілізацією апатитового типу структури;

- показано можливості підвищення агрегаційної стійкості наночастинок карбонатвмісних кальцій фосфатів при їх нагріванні до 700 °C без суттєвої зміни їх катіонного складу шляхом додавання у вихідний розчин нітрату лужного металу.

2. Аналіз результатів дослідження синтезованих K^+ , CO_3^{2-} - та Na^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів виявив вплив природи катіонного допantu (натрію чи калію) на характеристики кальцій фосфатів:

- підвищення стійкості частинок щодо агрегування при їх легуванні катіонами калію;

- стабілізація карбонатних груп в матриці при одночасному її допуванні катіонами натрію.

- ЕПР дослідження γ -індукованих радикальних центрів, окрім стабільних дефектних центрів: $CO_2^{\cdot-}$, CO_3^{3-} , NO_3^{2-} , концентрації яких залежать від дози опромінення, для K^+ , CO_3^{2-} вмісних кальцій фосфатів додатково виявили формування нового типу радикалу – PO_3^{2-} .

3. Встановлено, що зміною кількості карбонату в складі Na^+ , CO_3^{2-} - вмісних кальцій фосфатів та варіюванням рН середовища можна дозовано легувати синтезовані фосфати йонами Zn^{2+} та Cu^{2+} , що є важливим при одержанні нових біоматеріалів з антибактеріальними властивостями.

4. Показано, що з використанням методу детонаційного напилення синтезовані складнозаміщені фосфати можуть бути нанесені на пластини з титану, без суттєвих змін фазового складу для надання їй біосумісності, а утворений в незначних кількостях тетраоксифосфат кальцію може виступати прекурсором для формування неорганічних сполук на межі імплант-кістка.

5. Встановлено, що аніонне заміщення в матриці апатиту: фосфату карбонатом можна реалізувати в умовах співосадження з водних розчинів, а фосфату боратом – в умовах твердофазної взаємодії чи у сольових розплавах.

6. Запропоновано новий підхід щодо одержання борат та карбонатвмісних кальцій фосфатів апатитового типу в умовах взаємодії попередньо одержаних карбонатвмісних кальцій фосфатів з борною

кислотою. Показано, що борат заміщує, як карбонатні групи у позиціях фосфату, так і ОН-групи з стабілізацією лінійної VO_2 -групи. Оптимізовані умови формування таких комбіновано-заміщених апатитів можуть бути використані для одержання ефективних біоматеріалів з необхідною резорбцією.

7. Показано, що для синтезованих $M^I\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ (M^I – Li, Na, K) (вігловітий структурний тип: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ширина забороненої зони залежить від природи катіону лужного металу та ступеня заміщення в аніонній підґратці:

-при заміщенні $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ (чи K^+) розраховані значення E_g є дещо меншими, ніж у випадку заміщення кальцію співрозмірним катіоном натрію;

-для $\text{NaCa}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ встановлено зменшення ширини забороненої зони при збільшенні ступеня заміщення фосфату ванадатом. Синтезовані фосфато-ванадати характеризуються значеннями E_g від 3,08 до 3,60 еВ і мають перспективи використання в якості фотокаталізаторів в області УФ/видимого випромінювання.

8. Встановлено, що ізовалентне заміщення фосфату ванадатом у матриці $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ дозволяє підвищувати мікротвердість монокристалів твердих розчинів.

9. Виявлено, що часткове заміщення фосфату боратом в кальцій фосфаті вігловітвого типу дестабілізує його структуру та сприяє формуванню каркасу апатитового типу.

РОЗДІЛ 8.

СОЛЬОВІ РОЗПЛАВИ (ХЛОРИДИ, НІТРАТИ), ЯК СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ СИНТЕЗУ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ.

Як вже було розглянуто в попередніх розділах застосування методів кристалізації високотемпературних багатоконпонентних розчин-розплавів, розплавного методу, твердофазної взаємодії, співосадження з водних розчинів дозволяють одержувати складні фосфати різних складів та будови у формі монокристалів, кераміки, скло-кераміки та наночастинок. Слід відмітити, що досить часто значний вплив на властивості сполук має саме їх форма, тому значну увагу приділяють оптимізації умов одержання сполук – основ ефективних матеріалів. З огляду на це проведено дослідження можливості одержання складних фосфатів із застосуванням розплавів нітратів чи хлоридів лужних металів результати яких наведено нижче.

8.1 Взаємодія суміші $M^I\text{PO}_3 + M^{II}\text{O}$ у сольових розплавах ($M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Zn, Cu, Ca}$).

Взаємодія у розплавах нітратів лужних металів. Особливості взаємодії у системах $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{II}\text{O-M}^I\text{NO}_3$ ($M^I - \text{Li, Na, K}$; $M^{II} - \text{Fe, Co, Ni, Mg, Zn}$) досліджено за мольних співвідношень $P/M^{II} = 1, 2$ і 3 та фіксованому (семикратному) масовому надлишку розплаву $M^I\text{NO}_3$ по відношенню до вихідної суміші $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{II}\text{O}$ за температури 400°C . Фазовий аналіз продуктів взаємодії показав, що їх склад залежить як від співвідношень вихідних компонентів, так і природи лужного та двовалентного металів (табл. 8.1). Більш детально одержані результати розглянуто у наших роботах [383-385].

У випадку систем $\text{LiPO}_3\text{-}M^{II}\text{O-LiNO}_3$ одержано суміші кристалічних фаз (табл. 8.1). За даними порошкової рентгенографії основним продуктом взаємодії є $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ та незначні кількості $\text{LiM}^{II}\text{PO}_4$ і вихідного $M^{II}\text{O}$ ($M^{II} - \text{Co,}$

Ni, Mg, Zn, Cu). Розраховані параметри елементарної комірки для $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ корелюють з відповідними, що наведені у літературі (табл. 8.2). У випадку розплавів, що містили оксид двовалентного феруму також зафіксовано формування дрібних кристалів ортофосфату літію у суміші з гематитовою модифікацією Fe_2O_3 . Отже, при взаємодії у літійвмісній системі відбувається деполімеризація аніону в LiPO_3 з утворенням стабільної модифікації $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ без суттєвого впливу присутності двовалентного металу на фазоформування.

Таблиця 8.1.

Фазовий склад продуктів взаємодії, одержаних у системах $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{II}\text{O-M}^I\text{NO}_3$ за температури 400 °C

M^I	P/M^{II}	FeO	CoO	NiO	MgO	ZnO
Li	1	Li_3PO_4 + Fe_2O_3	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \text{Li}M^{II}\text{PO}_4 + M^{II}\text{O}$			
	2					
	3					
Na	1	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ + CoO	$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ + NiO	$\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{MgO}$	NaZnPO ₄
	2		$\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$	$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	
	3		скло	скло	скло	
K	1	$\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	KCoPO ₄	$\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7 + \text{NiO}$	$\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7 + \text{MgO}$	KZnPO ₄
	2			$\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$	
	3		скло	скло	скло	

Для систем $\text{NaPO}_3\text{-}M^{II}\text{O-NaNO}_3$ (M^{II} - Co, Ni, Mg) встановлено, що фазовий склад продуктів взаємодії залежить від співвідношення P/M^{II} у вихідній суміші (табл. 8.1). Зростання кількості фосфату до значення $P/M^{II} = 2$ сприяє розчиненню $M^{II}\text{O}$ та формуванню монофазних сполук: $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ та змішаноаніонних фосфатів $\text{Na}_4M^{II}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{II} – Ni, Mg) (табл. 8.1). При співвідношенні $P/M^{II} = 3$ для цих систем спостерігалось склування.

Утворення подвійних фосфатів NaZnPO_4 та $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ незалежно від співвідношення P/M^{II} у вихідній суміші вказує на різні механізми розчинення оксидів цинку і феруму та вище розглянутих оксидів кобальту, нікелю і магнію у нітратно-фосфатних системах. Для розчинення оксиду цинку

достатньою виявляється еквімолярна кількість поліфосфату натрію, а у випадку оксиду феруму формуванню монофазного продукту, очевидно, сприяє окиснення феруму.

У калійвмісних системах одержано складні ортофосфати та дифосфати в залежності від природи двовалентного металу (табл. 8.1). Подвійні ортофосфати $KM^{II}PO_4$ синтезовано у випадку кобальту та цинку, а для нікелю та магнію характерним є утворення дифосфатів $K_2M^{II}P_2O_7$. Формування ж $K_3Fe_2(PO_4)_3$ (моноклинна сингонія, пр. гр. $C2/c$: $a = 16,304(7) \text{ \AA}$, $b = 9,465(1) \text{ \AA}$, $c = 16,681(7) \text{ \AA}$, $\beta = 118,4^\circ$) відбувається незалежно від кількості фосфату у системі при окисненні феруму (табл. 8.1).

Розраховані параметри елементарних комірок для синтезованих фосфатів корелюють з відповідними літературними даними та є наведені у таблиці 8.2.

Таблиця 8.2.

Розраховані параметри елементарних комірок для синтезованих фосфатів
та їх порівняння з /літературними даними/

Фосфат	Сингонія (пр. гр.)	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$	Літ.
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	Орторомбічна ($Pm\bar{n}b$)	6,114(9) /6,111(1)	10,479(8) /10,461(2)	4,922(9) /4,920(1)	-	386
NaZnPO_4	Моноклинна ($P2_1/n$)	5,219(8) /5,221(7)/	10,023(5) /10,019(2)	7,358(6) /7,365(1)	90,23 /90,25	387
KZnPO_4	Гексагональна ($P6_3$)	18,154(3) /18,155	18,154(3) /18,155	8,502(3) /8,504	-	388
$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	Орторомбічна ($Pn2_1a$)	18,013(6) /18,013(1)	10,412(1) /10,411(2)	6,489(2) /6,496(1)	-	293
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	Моноклинна ($C2/c$)	9,063(7)	5,028(1)	13,858(1)	91,44	389
$\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	Моноклинна ($P2_1$)	9,231(2) /9,230(2)	17,539(8) /17,540(8)	8,323(5) /8,319(9)	91,42 /91,44(2)	390

Положення та відносна інтенсивність коливальних мод в ІЧ спектрах синтезованих фосфатів підтверджують наявність різних типів аніонів у їх складі. В спектрах $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ і $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ (додаток 8.1.) смуга в області

1150-900 cm^{-1} , що відповідає симетричним і асиметричним валентним коливанням зв'язків P–O свідчить про присутність ортофосфатного типу аніону. Для сполук $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{II} – Mg, Ni) (наприклад, для $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ наведено у додатку 8.1) найбільш характеристичними є симетричні $\nu_s(\text{POP})$ і асиметричні $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ коливання містка POP в частотних областях 700-720 та 900-920 cm^{-1} , відповідно. Смуги в області 1200-1070 і 1020-980 cm^{-1} належать асиметричним і симетричним валентним коливанням груп PO_3 , а в діапазоні 400-600 cm^{-1} – відповідним деформаційним коливанням.

Складний характер ІЧ-спектрів для сполук $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{II} – Ni, Mg) обумовлений присутністю в їх складі, як ізольованих PO_4 , так і конденсованих P_2O_7 груп (спектр для синтезованого $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ наведено у додатку 8.1). Смуга близько 900 cm^{-1} відноситься до $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, а при 720 cm^{-1} – $\nu_s(\text{POP})$ P_2O_7 -групи. Моди в частотному діапазоні 400-630 cm^{-1} відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{OP})\text{PO}_3$ та PO_4 .

При порівнянні результатів одержаних у натрій- та калійвмісних системах прослідковується подібний характер стабілізації дифосфатних типів аніонів у присутності йонів нікелю і магнію у складі сполук $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$, окиснення двовалентного феруму, формування $\text{M}^{\text{I}}\text{ZnPO}_4$ та склування при збільшенні кількості поліфосфату (співвідношення $\text{P}/\text{M}^{\text{II}} = 3$). Крім того, одержані результати вказують, що розчинення більшості оксидів двовалентних металів у фосфатно-нітратних системах відбувається в результаті їх взаємодії з фосфатом лужного металу.

Дослідження впливу тривалості ізотермічного нагрівання на розміри одержаних кристалітів складних фосфатів виявило збільшення їх розмірів при зростанні експозиції термообробки, що може свідчити про поступову перекристалізацію та, відповідно, певну розчинність складних фосфатів у нітратних розплавах. Мікрофотографії кристалів фосфатів $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$, одержаних при восьмигодинному нагріванні в ізотермічних умовах наведено на рисунку 8.1.

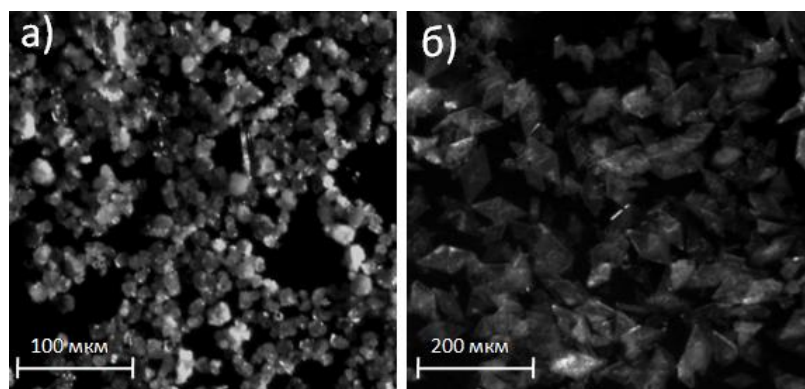


Рис. 8.1. Мікрофотографії синтезованих фосфатів: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – (а); $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ – (б).

Взаємодія у розплавах хлоридів лужних металів. Особливості взаємодії у системах $M^I\text{PO}_3$ - $M^{II}\text{O}$ - $M^I\text{Cl}$ (M^I – Li, Na, K; M^{II} – Fe, Co, Ni, Mg, Zn) досліджено при мольних співвідношеннях $P/M^{II} = 1$ і 2 та $M^I\text{Cl}/P = 50$ в інтервалі температур 650-800 °С. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що склад кристалічних фаз не залежить від мольного співвідношення P/M^{II} , а визначається природою лужного та двовалентного металу (табл. 8.3).

Таблиця 8.3.

Фазовий склад продуктів взаємодії, одержаних у системах $M^I\text{PO}_3$ - $M^{II}\text{O}$ - $M^I\text{Cl}$ за температур 650-800 °С

M^I	P/M^{II}	FeO	CoO	NiO	MgO	ZnO
Li	1; 2	Li_3PO_4 + Fe_2O_3	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4 + M^{II}\text{O}$			
Na	1; 2	NaFePO_4	NaCoPO_4	$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	NaMgPO_4	NaZnPO_4
K	1; 2	аморфна складова + Fe_2O_3	KCoPO_4	KNiPO_4	KMgPO_4	KZnPO_4

Для систем LiPO_3 - $M^{II}\text{O}$ - LiCl характерним є формування суміші кристалічних фаз: основний компонент $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ та домішкова кількість (менше 10%) $M^{II}\text{O}$. У випадку ферумвмісної системи вже через годину нагрівання при температурі 650 °С спостерігалось утворення безбарвних

кристалів, а подальше їх нагрівання призводило до збільшення розмірів цих кристалів та появи на їх поверхні голчастих кристалів темно-сірого кольору. З використанням оптичної мікроскопії виявлено формування суміші безбарвних кристалів та подібних, що мали включення темно-сірих кристалів (рис. 8.2).

За даними порошкової рентгенографії встановлено, що продуктами взаємодії є суміш $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ та Fe_2O_3 (додаток 8.2). Так, у хлоридвмісних системах, як і в нітратвмісних відбувається окиснення Fe^{II} та кристалізація гематитової модифікації Fe_2O_3 . У даному випадку розміри кристалів $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ є значно більшими, а встановлені умови співкристалізації фаз з відмінними характеристиками можуть бути використані при одержанні матеріалу з комбінованими магнітними та йонопровідними властивостями.

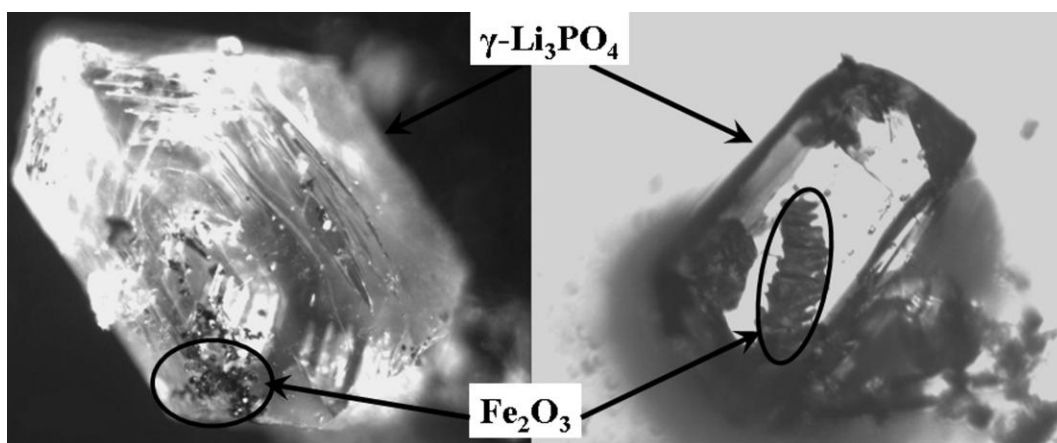


Рис. 8.2. Монокристали $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ з включеними кристалами Fe_2O_3 .

Подібний характер взаємодії в системах $M^{\text{I}}\text{PO}_3\text{-}M^{\text{II}}\text{O-M}^{\text{I}}\text{Cl}$ зафіксовано для калій- та натрійвмісних систем, що проявляється у формуванні фосфатів загального складу $M^{\text{I}}M^{\text{II}}\text{PO}_4$. Слід відмітити, що фазовий склад продуктів взаємодії одержаних в хлоридних системах значно відрізняється від відповідних для нітратних систем, що, очевидно, слід пов'язувати з підвищенням температури у випадку даних систем. Особливо це проявляється у випадку систем з калієм та нікелем чи магнієм, для яких у розплаві хлориду калію одержано ортофосфати. Слід зазначити, що складні

фосфати складу $M^I M^{II} PO_4$ є перспективними катодними матеріалами для портативних джерел струму [107] і сорбентами, а присутність полівалентного металу, здатного перебувати у різних ступенях окиснення та координаційних оточеннях, передбачає наявність у них каталітичних властивостей.

Відмінною виявилась натрій та нікельвмісна система, для якої, як і у випадку нітратів, має місце формування змішаноаніонного фосфату $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$.

Вплив типу сольового розплаву на склад продуктів взаємодії також було виявлено у випадку системи $NaPO_3-FeO$, для якої відмічено стабілізацію двовалентного феруму у матриці подвійного ортофосфату натрію та феруму (II) (табл. 8.3).

При внесенні суміші KPO_3 та FeO у калій хлоридний розплав при $800^\circ C$ відмічається формування темно-сірих кристалів голчастої форми. При подальшому його ізотермічному нагріванні протягом 3 годин спостерігалось збільшення розмірів цих кристалів. На дифрактограмах для одержаних продуктів присутнє широке гало у діапазоні $2\theta = 10-35^\circ$, що свідчить про наявність аморфної компоненти, та набір рефлексів, що відповідають, як і у випадку літійвмісних систем, гематитовій модифікації Fe_2O_3 (ICDD №00-073-2234) (додаток 8.2). Слід відмітити, що вміст аморфної компоненти зростає зі збільшенням кількості фосфату у вихідній суміші.

ІЧ спектри синтезованих подвійних ортофосфатів $M^I M^{II} PO_4$ (M^{II} – Mg, Co, Zn) наведено в додатку 8.3. Спостережувані коливальні моди підтверджують присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону: смуги симетричних і асиметричних валентних коливань зв'язків P–O в області $1150-900\text{ см}^{-1}$.

Розраховані параметри комірки для синтезованих $M^I M^{II} PO_4$ корелюють з відповідними літературними даними (табл. 8.4).

Варто зазначити, що фосфати, які синтезовані з хлоридних розплавів, мають у декілька разів більші розміри кристалів до 20-30 мкм, ніж ті, що

отримані з нітратних розплавів за однакової тривалості ізотермічного нагрівання.

Таблиця 8.4.

Розраховані параметри елементарних комірок для синтезованих фосфатів

$M^I M^{II} PO_4$ /літературні дані/

Фосфат	Сингонія (пр. гр.)	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	Лім.
$NaFePO_4$	Орторомбічна ($Pnma$)	8,981(1) /8,9773(3)/	6,865(8) /6,8679(2)/	5,050(2) /5,0434(2)/	-	391
$NaCoPO_4$	Орторомбічна ($Pnma$)	8,875(8) /8,871(3)/	6,790(5) /6,780(3)/	5,029(6) /5,023(1)/	-	392
$NaMgPO_4$	Орторомбічна ($P2_12_12_1$)	8,831(3) /8,828(2)/	6,832(3) /6,821(2)/	15,248(3) /15,250(4)/	-	393
$KCoPO_4$	Гексагональна ($P6_3$)	18,207(6) /18,206(1)/	18,207(6) /18,206(1)/	8,530(2) /8,5135(8)/	-	394
$KMgPO_4$	Моноклинна ($P2_1/c$)	8,548(7) /8,549/	5,100(2) /5,078/	18,988(5) /18,996/	91,68	96
$KNiPO_4$	Орторомбічна ($Pna2_1$)	8,632(2) /8,6333(5)/	9,256(7) /9,2565(5)/	4,906(7) /4,9064(9)/	-	395

Таким чином, дослідження взаємодії суміші поліфосфату лужного металу та оксиду двовалентного металу в розплавах хлоридів (нітратів) лужних металів виявило можливості синтезу подвійних фосфатів складів: $Na_4 M^{II}_3 (PO_4)_2 P_2 O_7$, $M^I M^{II} PO_4$ та $K_2 M^{II} P_2 O_7$ важливих для практичного використання за суттєво короткий час (впродовж 6-8 годин).

8.2 Синтез фосфатів у системах $M^I PO_3 - M^{III}_2 O_3 - M^I NO_3$ ($M^I Cl$)

($M^I - Li, Na, K$; $M^{III} - Al, Fe, Y, Bi$).

Системи $M^I PO_3 - M^{III}_2 O_3 - M^I NO_3$. Особливості взаємодії у системах $M^I PO_3 - M^{III}_2 O_3 - M^I NO_3$ ($M^I - Li, Na, K$; $M^{III} - Al, Fe, Y, Bi$) досліджено за мольних співвідношень $P/M^{II} = 1$ і 3 та семикратному масовому надлишку $M^I NO_3$ по відношенню до вихідної стехіометричної суміші $M^I PO_3 - M^{III}_2 O_3$ за температур 400-450 °С. У випадку систем $M^I PO_3 - M^{III}_2 O_3 - M^I Cl$ дослідження

проводили в інтервалі температур 650-800°C за мольних співвідношень $P/M^{III} = 1$ і 3 та $M^I Cl/P = 50$. Одержані результати більш детально розглянуто у нашій роботі [396].

Результати фазового аналізу продуктів взаємодії, одержаних у системах $M^I PO_3-M^{III}_2O_3-M^I NO_3$ наведено у таблиці 8.5.

Таблиця 8.5.

Фазовий склад продуктів взаємодії, одержаних у системах

$M^I PO_3-M^{III}_2O_3-M^I NO_3$ за температур 400-450 °C

M^I	P/M^{III}	Al_2O_3	Fe_2O_3	Y_2O_3	Bi_2O_3
Na	1	$Na_3Al_2(PO_4)_3$ Al_2O_3	$Na_3Fe(PO_4)_2$ Fe_2O_3	$Na_3Y_2(PO_4)_3$, YPO_4 , Y_2O_3	$Na_3Bi(PO_4)_2$ Bi_2O_3
	3	$Na_3Al_2(PO_4)_3$	$Na_3Fe(PO_4)_2$	$Na_3Y_2(PO_4)_2$, YPO_4	$Na_3Bi(PO_4)_2$
K	1	$K_3Al_2(PO_4)_3$ Al_2O_3	$K_3Fe_2(PO_4)_3$ Fe_2O_3	$K_3Y(PO_4)_2$ Y_2O_3	$K_3Bi_2(PO_4)_3$ $BiPO_4$, Bi_2O_3
	3	$K_3Al_2(PO_4)_3$	$K_3Fe_2(PO_4)_3$	$K_3Y(PO_4)_2$	$K_3Bi_2(PO_4)_3$, $BiPO_4$

Встановлено, що продуктами взаємодії у системах $LiPO_3-M^{III}_2O_3-LiNO_3$ є суміш фаз: $\gamma-Li_3PO_4$ та $M^{III}_2O_3$, що також спостерігалось і у випадку систем $LiPO_3-M^{II}O-LiNO_3$ (див. підрозділ 8.1). Одержані результати вказують, що присутність оксиду дво- чи тривалентного металу у літійвмісних системах не впливає на характер взаємодії, а відбувається лише взаємодія між $LiPO_3$ та хлоридом чи нітратом літію з формуванням стійкого $\gamma-Li_3PO_4$.

Для систем $NaPO_3-M^{III}_2O_3-NaNO_3$ (M^{III} – Al, Fe, Y, Bi) встановлено вплив співвідношення P/M^{III} у вихідній суміші на фазовий склад продуктів взаємодії. При мольному співвідношенні $P/M^{III} = 1$ спостерігається утворення складного ортофосфату на основі лужного та тривалентного металу (табл. 8.5) та залишається незначна кількість вихідного $M^{III}_2O_3$. А збільшення кількості фосфату у вихідній суміші (співвідношення $P/M^{II} = 3$) сприяє повному розчиненню оксиду тривалентного металу та формуванню

монофазних $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_3M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (M^{III} – Fe, Bi). Рентгенограми синтезованих фосфатів наведено в додатку 8.4.

Слід відмітити, що фосфат $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ є ефективним фотокаталізатором окиснення органічних барвників [397], а $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ – перспективними йонопровідним матеріалом [389]. Знайдені умови їх формування у розплавах нітратів лужних металів дозволяють одержувати такі матеріали за відносно короткий проміжок часу (2-3 години) і низьких температур (450-500 °C) у порівнянні з традиційним методом твердофазних реакцій.

У ітрійвмісних системах зафіксовано утворення суміші кристалів ортофосфатів $\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ та YPO_4 . В даному випадку слід відмітити, суттєвий вплив нітратного розплаву на процес фазоформування складних ітрійвмісних ортофосфатів. Зазвичай, в умовах твердофазної взаємодії чи розчин-розплавної кристалізації, утворюється лише стійка монацитова фаза YPO_4 . В нашому випадку спостерігається її часткове руйнування з формуванням складного ортофосфату. Останній, як і стійка монацитова фаза YPO_4 , є перспективною матрицею для люмінофорів, що може бути використано при створенні різноманітних композитних матеріалів з люмінесцентними властивостями.

Результати, отримані для калійвмісних нітратних систем є подібними до тих, що і для натрійвмісних, а саме: при мольному співвідношенні $\text{P}/M^{\text{III}} = 1$ одержано суміші (складний ортофосфат, що містить залишки вихідного оксиду $M^{\text{III}}_2\text{O}_3$), а при $\text{P}/M^{\text{III}} = 3$ оксиди тривалентних металів повністю розчиняються з утворенням монофазних $\text{K}_3M^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al, Fe). Відмінністю для досліджених натрій- чи калійвмісних систем є відсутність монацитової фази у випадку ітрію та формування монофазного $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$. У бісмутвмісній системі одержано суміш ортофосфатів $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_3$ та BiPO_4 .

Таким чином, для досліджених натрій чи калійвмісних нітратних систем виявлено умови формування монофазних складних ортофосфатів: $M^{\text{I}}_3M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ чи $M^{\text{I}}_3M^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ в залежності від природи M^{I} та M^{III} .

Системи $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{III}_2\text{O}_3\text{-}M^I\text{Cl}$. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що у випадку Y-вмісних систем природа сольового розплаву не впливає на характер взаємодії у розплавах, про що свідчить формування однакових кристалічних фаз у випадку нітратних та хлоридних систем. А для Fe- та Bi-вмісних систем використання хлоридного розплаву сприяє розчиненню оксидів вже при співвідношенні $P/M^{III} = 1$ з утворенням монофазних фосфатів (табл. 8.6).

Таблиця 8.6.

Фазовий склад продуктів взаємодії, одержаних у системах $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{III}_2\text{O}_3\text{-}M^I\text{Cl}$ за температур 650-800 °C

M^I	P/M^{III}	Al_2O_3	Fe_2O_3	Y_2O_3	Bi_2O_3
Na	1	$\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ + Al_2O_3	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$, YPO_4 , Y_2O_3	$\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
	3	$\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$		$\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_2$, YPO_4	
K	1	$\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ Al_2O_3	$\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ Y_2O_3	BiPO_4
	3	$\text{K}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$		$\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ YPO_4	

При взаємодії NaPO_3 з Al_2O_3 у еквімольних кількостях ($P/M^{III} = 1$) у розплаві хлориду натрію зафіксовано формування $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ та залишається вихідний оксид. Однак, підвищення кількості фосфатної компоненти сприяє розчиненню оксиду і формуванню подвійного фосфату у чистому вигляді (табл. 8.6).

Розраховані параметри елементарних комірок одержаних фосфатів корелюють з відповідними літературними даними (табл. 8.7).

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ наведено у додатку 8.5.

Слід відмітити, що кристали, синтезовані з хлоридних розплавів (0,5-1мм) мають близько у 100 разів більші розміри, ніж ті, що отримані з нітратних (5-10мкм). Для прикладу на рисунку 8.3 наведено фотографії та

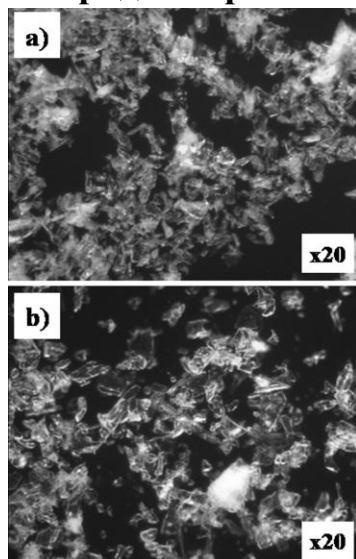
мікрофотографії кристалів фосфатів $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Така різниця в розмірах може бути зумовлена вищою температурою взаємодії у випадку хлоридних систем, що призводить до часткової втрати флюксу і концентруванням розплавів, що сприяє росту кристалів. Зокрема, це може бути використано при одержанні ефективних бісмутвмісних каталізаторів. У нітратних розплавах при 400-450 °С утворювались кристали менших розмірів (рис. 8.3), що є спільною рисою для усіх досліджених систем.

Таблиця 8.7.

Розраховані параметри елементарних комірок для синтезованих фосфатів /літературні дані/

Фосфат	Сингонія (пр. гр.)	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	Лім.
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	Моноклинна ($C2/c$)	9,063(9)	5,029(8)	13,868(9)	91,47	389
$\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$	Моноклинна ($P2_1/c$)	19,870(1) /19,86(1)/	5,360(5) /5,353(6)/	13,898(2) /13,96(3)/	110,58 /110,67(7)/	398
$\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$	Моноклинна ($P2_1/m$)	9,360(8) /9,355(8)/	5,608(5) /5,607(5)/	7,389(5) /7,388(2)/	90,92 /90,87/	399

Хлоридний розплав



Нітратний розплав

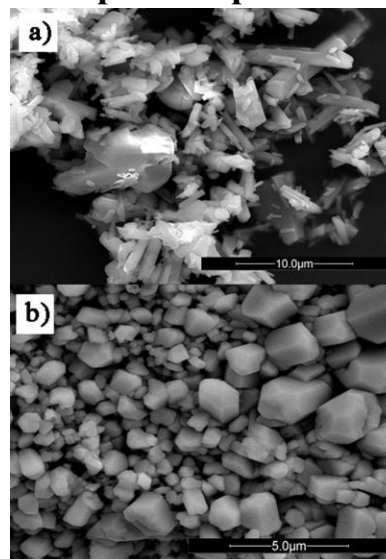
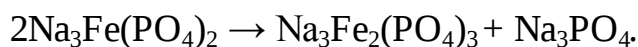


Рис. 8.3. Мікрофотографії синтезованих $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ – (а) та $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ – (б) в сольових розплавах різної природи.

Для синтезованих $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ досліджено термічну поведінку. Термограму фосфату $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ наведено на рисунку 8.4а. Два ендоефекти спостерігаються на кривій нагрівання при 780 та 809 °С. Згідно даних порошкової рентгенографії для продуктів нагрівання $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ до 805 °С формується суміш кристалічних фаз: $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICDD, #00-070-3613) та Na_3PO_4 (ICDD, #00-084-0195). Базуючись на ці результати можна відмітити, що перший ефект на кривій нагрівання, а відповідно температура при якій він реалізується, є пов'язаним з розкладом фосфату $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ згідно схеми:



Другий ефект зумовлений плавленням $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. При цьому екзотермічний ефект на кривій охолодження при 802 °С слід відносити до кристалізації $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Зміна маси при нагріванні до 1050 °С складає лише 2,35%, що може бути обумовленою втратою сорбованої води.

Синтезований $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ плавиться при 793 °С, кристалізація відбувається при 771 °С. Зміна його маси при нагріванні до 1050 °С складає 1,14% (рис. 8.4б). Згідно даних порошкової рентгенографії для продукту плавлення фосфату встановлено його конгруентне плавлення.

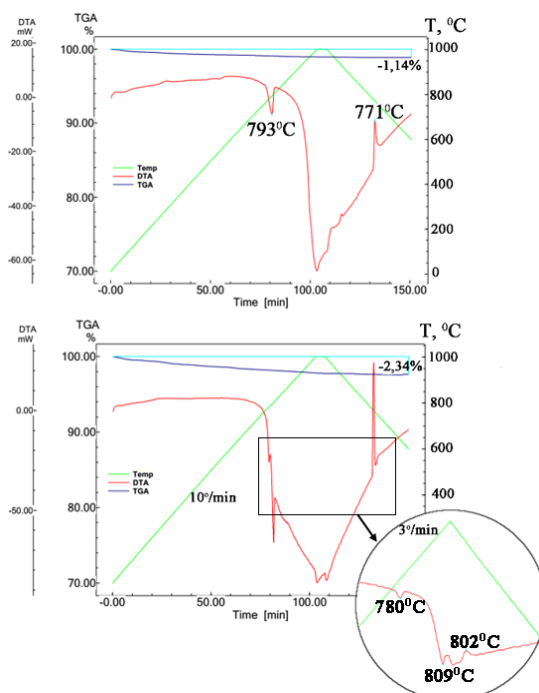


Рис. 8.4. ТГ-ДТА для $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ – (а) та $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ – (б).

Таким чином, для досліджених систем також встановлено вплив природи тривалентного металу на закономірності формування складних фосфатів, що пов'язано з різними механізмами розчинення оксидів у таких розплавах. Так, для алюмінійвмісних систем, розчинення оксиду відбувається лише за рахунок його взаємодії з фосфатною компонентою, що підтверджується наявністю нерозчинного вихідного оксиду у системі при $P/M^{III} = 1$. Це співвідношення не дозволяє досягти необхідного значення $P/Al = 3/2$ для формування $M^I_3Al_2(PO_4)_3$, а підвищення $P/Al = 3$ призводить до утворення монофазного продукту. Подібний механізм розчинення оксиду реалізується і у випадку ітрію, але відмічено певну відмінність. Перша стадія взаємодії між фосфатом та оксидом при $P/M^{III} = 1$ може бути представлена схемою:



Одночасно з цим процесом реалізується і інший – взаємодія утвореного YPO_4 з $M^I PO_3$ згідно схем:



Ступінь такого перетворення є надзвичайно низькою, що підтверджується формуванням незначних кількостей (до 8% мас.) фосфатів $Na_3Y_2(PO_4)_3$ чи $K_3Y(PO_4)_2$ в одержаних сумішах. Подальше збільшення кількості фосфату $P/Y = 3$ у вихідній суміші практично не впливає на особливості взаємодії.

Для фосфатів $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ (M^{III} – Fe, Bi) мольне співвідношення P/M^{III} становить 2, що є дещо вищим, ніж значення $P/M^{III} = 1$ у вихідній суміші, однак було отримано монофазні продукти. Це свідчить, що розчинення цих оксидів відбувається під дією, як фосфату, так і сольового розплаву.

8.3 Взаємодія фосфатів двовалентних металів з розплавами хлоридів (нітратів) лужних металів.

В роботі також було досліджено можливість застосування сольових розплавів для синтезу подвійних фосфатів важливих для практичного застосування використовуючи прості фосфати полівалентних металів, основні результати наведено у наших роботах [400-401].

Дослідження системи $M^{II}_2P_4O_{12}-M^I Cl$, (M^I – Li, Na, K; M^{II} – Co, Ni, Mg) проводили при масовому співвідношенні компонентів $M^{II}_2P_4O_{12}:M^I Cl = 1:10$ та 20 і нагріванні в ізотермічних умовах (650-800°C) протягом 2 і 5 годин. Для систем $M^{II}_2P_4O_{12}-M^I NO_3$ (M^I – Li, Na, K; M^{II} – Co, Ni, Mg) масове співвідношення вихідних компонентів $M^{II}_2P_4O_{12} : M^I NO_3$ становило 1 : 7, а тривалість ізотермічного витримання (400°C) – 8 годин. Різниця в масових співвідношеннях вихідних компонентів пов'язана з більшою летючістю хлоридів, а різниця в тривалості ізотермічного витримання – різними температурами плавлення відповідних солей лужних металів.

Для досліджених літійовмісних хлоридних систем встановлено, що склад продуктів взаємодії не залежить від природи двовалентного металу та співвідношення вихідних продуктів, а у всіх випадках утворюється γ - Li_3PO_4 та аморфна компонента (табл. 8.8).

Таблиця 8.8.

Фосфати, синтезовані у системах $M^{II}_2P_4O_{12}-M^I Cl$,
(M^I – Li, Na, K; M^{II} – Co, Ni, Mg)

Система $M^{II}_2P_4O_{12}-M^I Cl$	Мас. співвідношення 10 : 1, час витримки – 2 год	Мас. співвідношення 20 : 1, час витримки – 5 год
LiCl	Li_3PO_4 + аморфна компонента	
NaCl	$NaM^{II}PO_4$ + $Na_4M^{II}_3(PO_4)_2P_2O_7$	$NaM^{II}PO_4$
KCl	$KM^{II}PO_4$	

При дослідженні взаємодії $M^{II}_2P_4O_{12}$ з розплавом хлориду натрію встановлено, що склад продуктів залежить від співвідношення компонентів в системі та часу ізотермічного нагріву. При десятикратному надлишку хлоридного розплаву та ізотермічному нагріванні протягом 2 годин спостерігалось формування кристалів двох типів. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що продуктами взаємодії є суміш $M^I M^{II} PO_4$ і $Na_4 M^{II}_3 (PO_4)_2 P_2 O_7$ у приблизно рівних кількостях. Збільшення часу нагрівання суміші до 5 годин призводить до зменшення кількості змішаноаніонного фосфату. Формування останнього не спостерігалось у випадку двадцятикратного надлишку хлориду натрію в системі. Це свідчить про те, що при взаємодії $M^{II}_2P_4O_{12}$ з хлоридом натрію інтеркаляція лужного металу в кристалічний каркас $M^{II}_2P_4O_{12}$, деполімеризація фосфатного ланцюга і формування каркасу з ізольованими PO_4 -тетраедрами відбувається більш повільно, ніж для калію. У разі недостатньої кількості лужного металу для повної деполімеризації фосфатного ланцюга в $M^{II}_2P_4O_{12}$ відбувається формування суміші продуктів, основним компонентом якої є $M^I M^{II} PO_4$, а домішкою - фосфат, який містить одночасно PO_4 - та P_2O_7 -групи.

У нітратвмісних системах зафіксовано вплив природи двовалентного та лужного металу на тип утвореного фосфату (табл. 8.9). У розплавах нітрату літію, так само, як і в хлоридному розплаві, формується $\gamma\text{-Li}_3PO_4$.

Таблиця 8.9.

Фазовий склад продуктів, отриманих у системах $M^{II}_2P_4O_{12}\text{-}M^I NO_3$,
(M^I – Li, Na, K; M^{II} – Co, Ni, Mg) при 400 °С.

M^I	$Co_2P_4O_{12}$	$Ni_2P_4O_{12}$	$Mg_2P_4O_{12}$
Li	$\gamma\text{-Li}_3PO_4 + M^{II}O$		
Na	$Na_9Co_3(PO_4)_5$	$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$	$NaMgPO_4$
K	$KCoPO_4$	$KNiPO_4$	$KMgPO_4$

При нагріванні суміші $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ з нітратом натрію при 400°C вже через 2 години спостерігалася зміна забарвлення фосфату кобальту з світло-рожевого до темно-фіолетового. В ІЧ спектрі отриманої фази присутні коливальні моди в частотному діапазоні $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$, які належать до симетричних та асиметричних (ν_s і ν_{as}) коливань тетраедра PO_4 , а в діапазоні $690\text{--}520\text{ см}^{-1}$ - відповідним деформаційним коливанням (додаток 8.6, крива 2). Відсутність смуг в частотній області $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ і вище 1200 см^{-1} свідчить про відсутність конденсованих типів фосфатних аніонів в його складі. За даними порошкової рентгенографії встановлено формування монофазного подвійного ортофосфату $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ (ICDD № 00-032-1072).

В результаті взаємодії $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (M^{II} – Mg, Ni) з нітратом натрію у випадку нікелю утворюється змішаноаніоний фосфат $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, а для магнію характерне формування NaMgPO_4 , як і у випадку хлоридних розплавів.

В калійвмісних системах реалізується перетворення $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ в KCoPO_4 . Згідно з результатами наведеними в [402] структура $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ побудована з CoO_6 -октаедрів, які об'єднані між собою спільними ребрами в ланцюги вздовж осі b (рис. 8.5). Такі ланцюги поєднані P_4O_{12} -циклами з фосфатних тетраедрів в тривимірний каркас (рис. 8.5). Довжини зв'язків $\text{Co}\text{--}\text{O}$ в двох типах CoO_6 -поліедрів знаходяться в межах значень від 2.01 до 2.15 Å. Фосфати нікелю та магнію $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ є ізоструктурним з $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ і належить до тієї ж пр. гр. $C2/c$.

При взаємодії $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ з хлоридними розплавами лужних металів відбувається формування подвійних ортофосфатів $M^I M^{II}\text{PO}_4$. Аніонна підгратка каркасу KCoPO_4 побудована з CoO_4 - і PO_4 -тетраедрів (рис. 8.5) [394]. Довжини зв'язку $\text{Co}\text{--}\text{O}$ в CoO_4 -тетраедрі близькі і змінюються в межах від 1,89 до 1,96 Å. Три CoO_4 -, чергуючись з трьома PO_4 -тетраедрами, зв'язуються спільними оксигеновими вершинами в гексагональні цикли. Такі цикли пов'язані з іншими $[\text{Co}_3\text{P}_3\text{O}_{18}]$ -циклами в тривимірну аніонну

підґратку, заряд якої нейтралізують катіони К, що знаходяться в порожнинах каркасу (рис. 8.5).

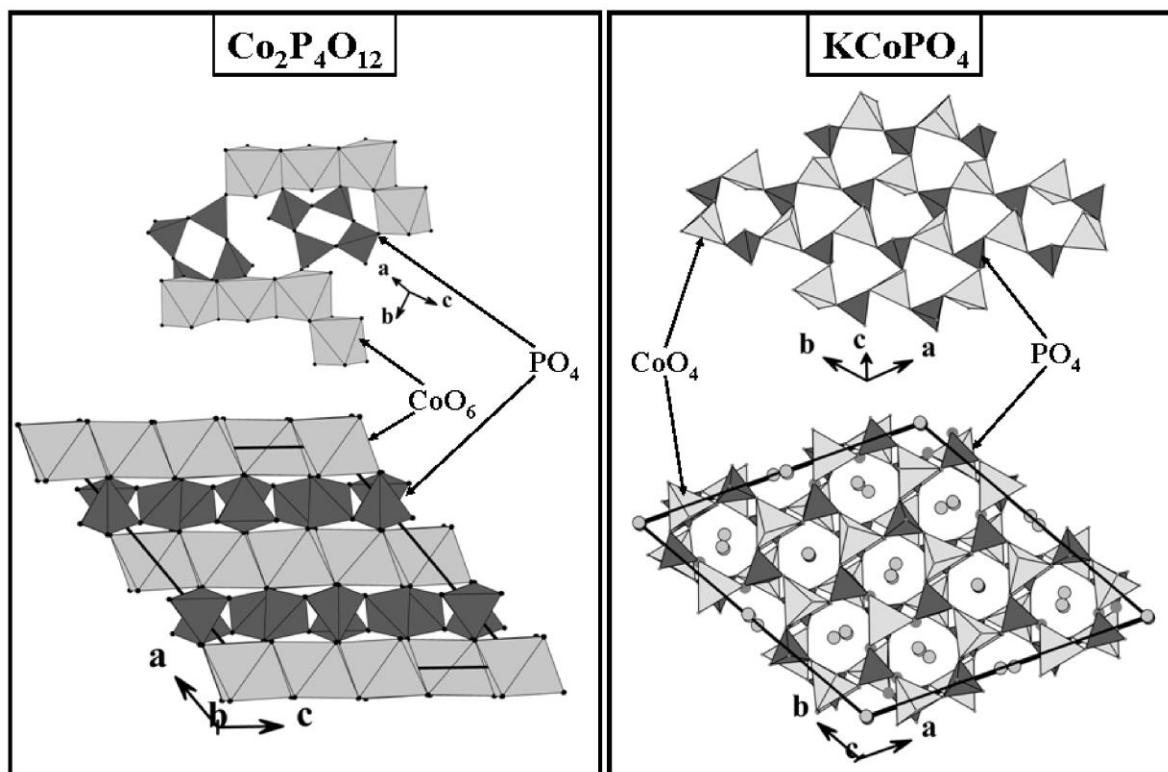


Рис. 8.5. Принципи формування тривимірних каркасів для $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [402] і KCoPO_4 [394].

Про присутність циклічних груп у складі синтезованого фосфату $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ свідчать дані ІЧ спектроскопії (додаток 8.6. крива 1). Смути в частотних областях: $1120\text{-}980$ і $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$ відносяться до асиметричних (ν_{as}) і симетричних (ν_{s}) коливань Р-О-Р містка, а в області $1340\text{-}1270$ і $1120\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ - асиметричних (ν_{as}) і симетричних (ν_{s}) коливань ОРО зв'язку. Наявність двох інтенсивних смуг симетричного валентного коливання містка Р-О-Р (740 і 710 см^{-1}) є характерною особливістю ІЧ спектрів для фосфатів з циклічним типом аніону [403].

Смути в ІЧ спектрі KCoPO_4 (додаток 8.6. крива 3) мають аналогічне віднесення: коливальні моди в області $1150\text{-}900\text{ см}^{-1}$ належать симетричним та асиметричним (ν_{s} і ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а в діапазоні $690\text{-}520\text{ см}^{-1}$ - відповідним деформаційним коливанням.

Спектри комбінаційного розсіювання для $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ показано на рис. 8.6, крива 2. Для полегшення їх інтерпретації було використано той факт, що аніон $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ містить PO_2 -радикал і P-O-P місток з різними довжинами зв'язків. Асиметричні і симетричні коливальні моди PO_2 -радикалу, як правило, спостерігаються в областях $1340\text{--}1260$ і $1160\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, відповідно. Смути при 1340 , 1295 і 1260 см^{-1} відносяться до асиметричних коливальних мод PO_2 -радикалу, а смути при 1170 , 1145 , 1088 і 1060 см^{-1} - до симетричних коливань PO_2 -радикалу. P-O-P місток має свої асиметричні і симетричні коливальні моди при $1020\text{--}870$ і $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, відповідно. Слабкі смути (930 і 1040 см^{-1}) і (690 і 812 см^{-1}) належать асиметричним і симетричним валентним коливанням P-O-P містка [403].

Водночас у Раман спектрі KCoPO_4 (рис. 8.6, крива 1) найінтенсивніша смуга в області $980\text{--}985\text{ см}^{-1}$ відноситься до асиметричних коливань PO_4^{3-} аніону, а смути в діапазоні $570\text{--}420\text{ см}^{-1}$ належать його деформаційним коливанням.

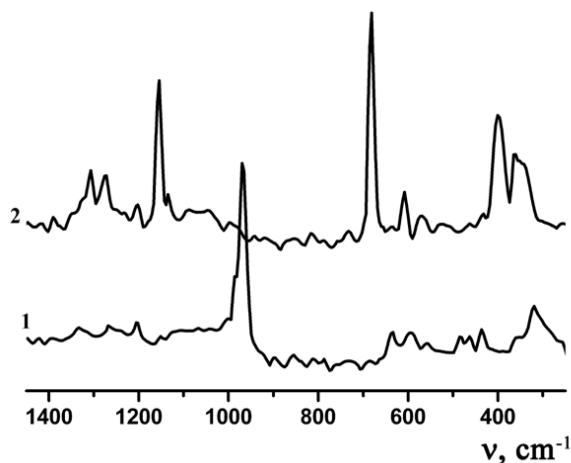


Рис. 8.6. Спектри комбінаційного розсіювання для синтезованих фосфатів: $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ – 1, KCoPO_4 – 2.

В електронному спектрі для одержаного фосфату $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ спостерігається широка асиметрична смуга в діапазоні $15000\text{--}25000\text{ см}^{-1}$ з максимумом $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$, що свідчить про октаедричне оксигенове оточення

кобальту (рис. 8.7, крива 1). Згідно з літературних даних для Co^{2+} в октаедричному полі передбачається три дозволених по спіну $d-d$ -переходи:

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} \text{ (8000-10000 см}^{-1}\text{),}$$

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g},$$

$${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) \text{ (}\sim 20000 \text{ см}^{-1}\text{)}.$$

Другий перехід є двоелектронним, а оскільки його інтенсивність дуже низька і частота близька до третього переходу, то він, як правило, в спектрах не спостерігається. У видимій області спектра спостерігається тільки одна смуга, яка відповідає третьому переходу, і, як правило, обумовлює рожеве забарвлення сполук, в яких присутній кобальт в октаедричному оксигеновому оточенні, що й спостерігалось у випадку $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (рис. 8.7, крива 1). Плече з'являється в результаті спин-орбітальної взаємодії у збудженому стані ${}^4T_{1g}(P)$, що знімає виродження.

В електронному спектрі дифузного відбиття синтезованого KCoPO_4 спостерігається широка смуга в області 17000-25000 см^{-1} з максимумом $\sim 18000 \text{ см}^{-1}$ незначної інтенсивності (рис. 8.7, крива 2). Для $\text{Co}^{2+} (d^7)$ в тетраедричному оксигеновому оточенні теоретично дозволені три переходи:

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 \text{ (3000-4500 см}^{-1}\text{)}$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (F) \text{ (5000-7000 см}^{-1}\text{)}$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (P) \text{ (}\sim 18000 \text{ см}^{-1}\text{)}$$

Перші два з них лежать в області, яка не охоплюється більшістю спектрометрів, а тонка структура третьої смуги пов'язана зі спин-орбітальною взаємодією триплетного стану - ${}^4T_1 (P)$.

Оскільки енергія розщеплення d -орбіталей в тетраедричному оксигеновому оточенні кобальту майже вдвічі менша, ніж в октаедричному, то перші два переходи зміщуються в ближню ІЧ область, а у видимій області спектру можна спостерігати лише третій перехід. В електронному спектрі $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ смуга поглинання має вищу інтенсивність порівняно з відповідною для KCoPO_4 .

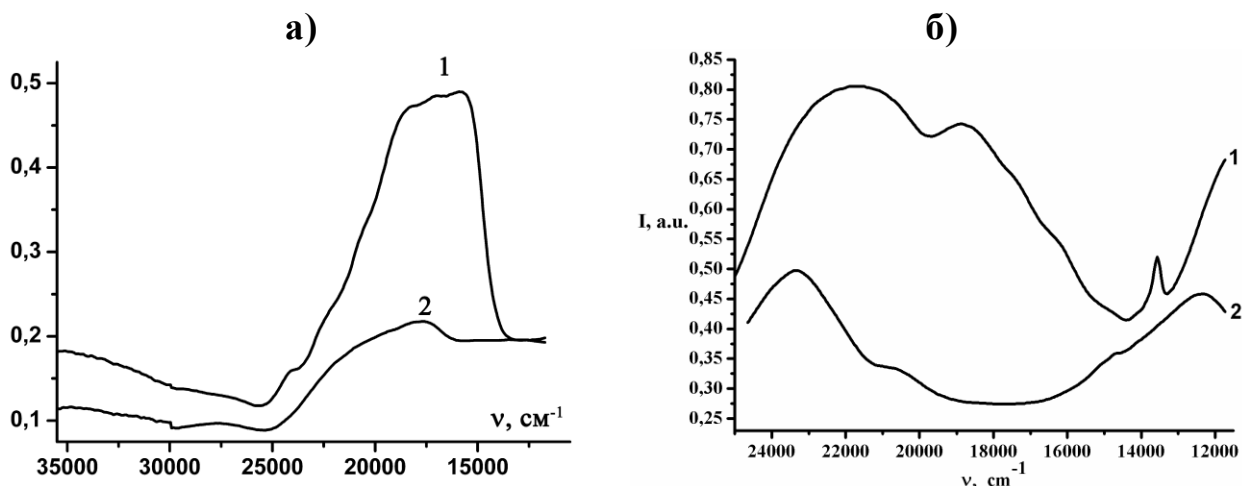


Рис. 8.7. Електронні спектри дифузного відбиття синтезованих кобальтвмісних фосфатів (а) ($\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ – крива 1 та KCoPO_4 – крива 2) та нікельвмісних (б) (KNiPO_4 – крива 1 та $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ – крива 2).

Дві смуги з максимумом при 23200 та 12400 cm^{-1} в електронному спектрі дифузному відбиття $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ належать до ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ і ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ переходів відповідно і свідчать про октаедричне оточення $\text{Ni}(\text{II})$ (рис. 8.7, крива 2). В той самий час отриманий KNiPO_4 містить у своїй структурі п'ятикоординований атом нікелю (NiO_5 – поліедр) [395]. Цей факт добре корелює з результатами електронної спектроскопії. Так, три піки з центрами при 21500, 18800 і 13500 cm^{-1} відповідають наступним переходам: ${}^3\text{B}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{E}(\text{P})$, ${}^3\text{B}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2(\text{P})$ і вузькому спин-забороненому переходу ${}^3\text{B} \rightarrow {}^1\text{A}_1$, відповідно [404].

Аналіз характеру взаємодії тетрациклофосфатів $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ з нітратними (хлоридними) розплавами показав, що на утворення $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ значний вплив має природа лужного металу. Зокрема, для систем з калієм спостерігається вплив лужного металу на фосфатні фрагменти і локальне оксигенове оточення кобальту в більш м'яких умовах (нітратні розплави при температурі 400 °C). У випадку натрію подібний вплив відбувається при більш високих температурах (800 °C і тривалому нагріванні), а також за умови значного надлишку розплавленої солі. Розгляд особливостей будови сполук $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ і $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ показав, що лужний метал не тільки сприяє руйнуванню циклічних

поліфосфатних фрагментів, а й подальшій їх деполімеризації. Це призводить до зменшення зв'язку $M^{II}-O$ (для $Co_2P_4O_{12}$ - в межах 2.01-2.15 Å, для $KCoPO_4$ - в межах 1.89-1.96 Å), що, в свою чергу, відбивається на зміні оксигенового оточення $CoO_6 \rightarrow CoO_4$.

Морфологія і розміри кристалітів вихідного $Co_2P_4O_{12}$ і отриманого $KCoPO_4$ були досліджені за допомогою скануючого електронного мікроскопа (рис. 8.8). Встановлено значну зміну морфології кристалітів при перетворенні $Co_2P_4O_{12}$ в $KCoPO_4$ від пластинчастої форми в кубічну з розмірами до 1-5 мкм. При цьому природа розплаву впливає на розміри кристалітів. У випадку хлоридних розплавів утворюються більші за розміром кристали, які знаходяться в об'ємі плавню, що обумовлено поступовим випаровуванням хлоридів і концентруванням розплаву. А в нітратних системах спостерігалось формування дрібних кристалів на дні тигля.

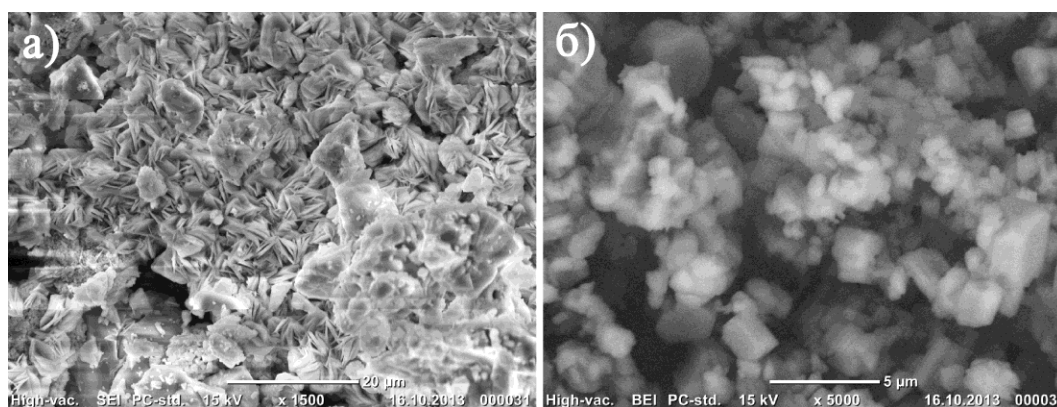


Рис. 8.8. Мікрофотографії отриманих зразків: а) – $Co_2P_4O_{12}$, б) – $KCoPO_4$.

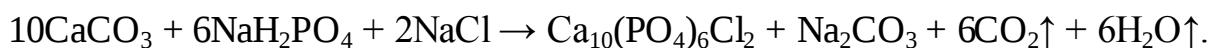
Взаємодія в кальційвмісних системах. Дослідження взаємодії кальцій фосфатів з розплавами нітратів (хлоридів) лужних металів показало суттєво відмінні результати у порівнянні з вище розглянутими, тому їх розгляд наведено окремо нижче. Для даних систем встановлено, що склад одержаних кристалічних продуктів залежить від типу сольового розплаву, природи лужного металу та типу кальцій фосфату (табл. 8.10) [405].

Таблиця 8.10.

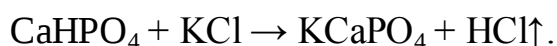
Фазовий аналіз одержаних кристалічних фаз за різних умов.

Сольовий розплав (Т, °С)	Вихідні компоненти	Мольне співвідношення Р/Са	Фазовий склад одержаних продуктів
NaCl 810 °С	CaCO ₃ + NaH ₂ PO ₄	1	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
		2	
	CaHPO ₄	1	
	Ca(PO ₃) ₂	2	
KCl 810 °С	CaCO ₃ + KH ₂ PO ₄	1	KCaPO ₄
		2	K ₂ CaP ₂ O ₇
	CaHPO ₄	1	KCaPO ₄
	Ca(PO ₃) ₂	2	K ₂ CaP ₂ O ₇
CaCl ₂ 810 °С	CaHPO ₄	1	Ca ₂ PO ₄ Cl
	Ca(PO ₃) ₂	2	
NaNO ₃ 450 °С	CaHPO ₄	1	NaCaPO ₄
	Ca(PO ₃) ₂	2	Na ₂ CaP ₂ O ₇
KNO ₃ 450 °С	CaHPO ₄	1	Ca ₂ P ₂ O ₇
	Ca(PO ₃) ₂	2	K ₂ CaP ₂ O ₇
Ca(NO ₃) ₂ 600 °С	CaHPO ₄	1	Ca ₂ P ₂ O ₇
	Ca(PO ₃) ₂	2	

Розплавлені хлоридвмісні системи. Згідно даних порошкової рентгенографії незалежно від типу кальцій фосфату та мольного співвідношення Р/Са у вихідній суміші в розплавах NaCl формується хлорапатит Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ (гексагональна сингонія, пр.гр. *P63/m*: $a = 9.640(8)$, $c = 6.772(1)$ Å) (додаток 8.7, рис. 8.9. та табл. 8.10). А взаємодія у системах реалізується згідно схем:



В той час, як у калій хлоридних розплавах відмічено вплив мольного співвідношення Р/Са на тип одержаних фаз (табл. 8.10). У випадку систем CaHPO₄-KCl чи CaCO₃-KH₂PO₄-KCl (при співвідношенні Р/Са = 1) одержано подвійний ортофосфат KCaPO₄. При цьому в першому випадку KCl відіграє роль, як середовища синтезу, так і вихідного компоненту:



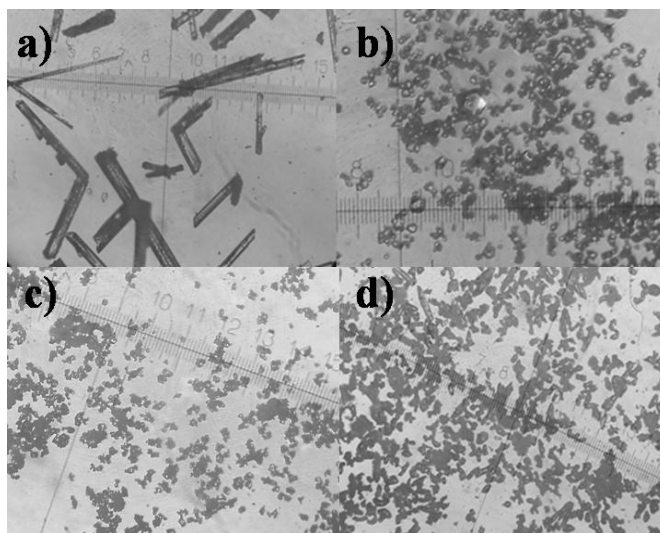


Рис. 8.9. Мікрофотографії синтезованих фосфатів: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ – (а), $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ – (б), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – (с), KCaPO_4 – (д) (Збільшення в 10 разів).

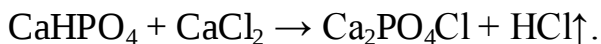
У випадку взаємодії $\text{CaCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ хлорид калію виступає лише як середовище взаємодії:



Інший тип кристалічної фази $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (моноклинна сингонія, пр.гр. $P2_1/n$) одержано у системах $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-KCl}$ чи $\text{CaCO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl}$ (при мольному співвідношенні $\text{P/Ca} = 2$) (табл. 8.10):

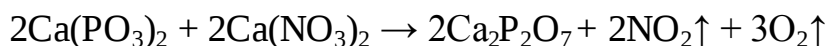


У змішаних фосфатно-хлоридних кальцієвих системах ($\text{CaHPO}_4\text{-CaCl}_2$ та $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-CaCl}_2$) при нагріванні при температурі 810°C протягом 4 годин формується монофазний $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ (орторомбічна сингонія, пр.гр. $Pbcm$: $a = 6.186(2)$, $b = 6.982(5)$ та $c = 10.815(7)$ Å) згідно схеми:



Розплавлені нітратвмісні системи. При взаємодії CaHPO_4 чи $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ з розплавленим $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при температурі 600°C протягом 5 годин утворюється $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При цьому в першому випадку реалізується розклад CaHPO_4 , а в другій схемі відбувається деполімеризація фосфатного ланцюгу в поліфосфаті з утворенням дифосфату кальцію.





Різні механізми формування фосфатів також відмічено і у випадку $M^I\text{NO}_3$ - CaHPO_4 -вмісних систем: формування NaCaPO_4 та $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ у натрій- та калій-нітратних розплавах, відповідно:



В той час, як взаємодія $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ з нітратними розплавами лужних металів результується у деполімеризації фосфатного аніону з утворенням подвійного дифосфату $M^I_2\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ незалежно від природи лужного металу (табл. 8.10):



ІЧ-спектри синтезованих фосфатів наведено у додатку 8.8. Спектри фосфатів $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ та KCaPO_4 є подібними по відносному положенню спостережуваних смуг, що вказують на присутність у їх складі ізольованих PO_4 -тетраедрів: $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ та $\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$ знаходяться в області 1160–900 cm^{-1} , а відповідні $\delta(\text{P-O})$ – в діапазоні 620–400 cm^{-1} .

В спектрах сполук $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (додаток 8.8) широка смуга в області 1200-920 cm^{-1} є суперпозицією асиметричних та симетричних коливань PO_3 -групи, а при 900 та 720 cm^{-1} знаходяться симетричні та асиметричні коливання ($\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ і $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$) P_2O_7 -групи.

Таким чином, дослідження взаємодії простих фосфатів кальцію з розплавами нітратів (хлоридів) лужних металів, показало нові можливості щодо синтезу простих та подвійних фосфатів кальцію: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $M^I_2\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $M^I\text{CaPO}_4$. Зазначені сполуки мають значні перспективи для практичного застосування як матриць для люмінофорів, каталізаторів та ін. [406-433]. Раніше в усіх випадках ці фосфати було синтезовано методом твердофазної взаємодії при тривалому (більше 50 годин) нагріванні при температурах вище 1000°C. Тому важливим залишалося оптимізація умов їх одержання для скорочення часу синтезу та покращення властивостей, що в ряді випадків залежить від розмірів їх кристалітів. В нашому випадку,

запропонований підхід використання сольових розплавів лужних металів дозволяє реалізувати синтез таких сполук за 2-4 години нагрівання в ізотермічних умовах при суттєво нижчих температурах. Не менш важливою перевагою застосування запропонованого підходу є можливість контролю розмірів кристалів шляхом підбору природи сольового розплаву. При цьому останній відіграє як роль середовища взаємодії, так і вихідного компоненту для формування фосфату.

8.4 Короткі висновки.

1. Аналіз результатів дослідження взаємодії $M^I\text{PO}_3$ і $M^{II}\text{O}$ у розплавах $M^I\text{NO}_3$ чи $M^I\text{Cl}$ (M^I – Li, Na, K; M^{II} – Fe, Co, Ni, Mg, Zn) виявив вплив природи сольового розплаву та двовалентного металу на склад одержаних кристалічних фаз:

- для літійвмісних нітратних систем одержано $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ незалежно від природи двовалентного металу, а для натрій- та калійвмісних систем знайдено умови формування подвійних ортофосфатів $M^I M^{II}\text{PO}_4$, дифосфатів $\text{K}_2 M^{II}\text{P}_2\text{O}_7$ та змішаноаніонних сполук $\text{Na}_4 M^{II}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$;

- застосування хлоридних розплавів передбачає підвищення температури взаємодії до 600-800°C та дозволяє одержувати фосфати $M^I M^{II}\text{PO}_4$, розміри кристалів яких можна регулювати шляхом зміни кількості флюксу в системі чи тривалістю ізотермічного нагрівання. Встановлені умови співкристалізації фаз $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ та Fe_2O_3 (гематитова модифікація) у розплавах хлориду літію можуть бути використані при одержанні матеріалу з комбінованими магнітними та йонопровідними властивостями.

2. При дослідженні взаємодії у системах $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{III}_2\text{O}_3\text{-}M^I\text{NO}_3$ ($M^I\text{Cl}$) з'ясовано, що розчиненню оксидів у нітратних розплавах сприяє підвищення кількості фосфату лужного металу ($\text{P}/M^{III} = 3$), а розчинення Fe_2O_3 та Bi_2O_3 у фосфато-хлоридних системах реалізується під дією як фосфату, так і

сольового розплаву. Знайдено умови одержання подвійних фосфатів: $M^I_3M^{III}(\text{PO}_4)_2$, $M^I_3M^{III}_2(\text{PO}_4)_3$ за суттєво короткий час – 2 години та контрольованим розміром їх кристалітів.

3. Аналіз результатів взаємодії $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ з розплавами нітратів (хлоридів) лужних металів виявив вплив природи лужного металу на склад кристалічних фаз: у літійвмісних системах відбувається руйнування структури простого фосфату двовалентного металу з утворенням стійкого γ - Li_3PO_4 ; у калійвмісних системах перетворення $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ у $M^IM^{II}\text{PO}_4$ відбувається в більш м'яких умовах (нітратний розплав і нижчі температури), а для натрію необхідним є значний його надлишок, високі температури і тривалий час нагрівання.

4. Дослідження взаємодії простих фосфатів кальцію з розплавами нітратів (хлоридів) лужних металів, показало нові можливості щодо синтезу простих та подвійних фосфатів кальцію: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $M^I_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, $M^I\text{CaPO}_4$. Зазначені сполуки можуть бути синтезовані за 2-4 години нагрівання в ізотермічних умовах з сольового (нітратного чи хлоридного) розплаву, який відіграє роль як середовища взаємодії, так і вихідного компонента для формування фосфату.

5. Отримані результати вказують на перспективи використання сольових розплавів лужних металів (нітратів чи хлоридів) для синтезу подвійних орто-, ди- чи змішаноаніонних фосфатів лужних і полівалентних металів важливих для практичного застосування. Хімічний склад та розміри кристалітів для останніх можуть бути регульовані шляхом підбору природи сольового розплаву. Перевагою запропонованого синтетичного підходу у порівнянні з традиційним методом твердофазних реакцій є суттєве скорочення часу одержання матеріалу з високою питомою поверхнею за нижчих температур.

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: $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$ (типу NASICON для натрію і лангбейнітового для рубідію) та $[(Ti/M^n)OPO_4]$ (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: $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$, $[(Ti/M^n)OPO_4]$ і $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$ при комбінуванні певних пар лужних металів для більш широкого ряду дво- та тривалентних металів.

3. Розроблено методики синтезу важливих для практичного застосування подвійних фосфатів: $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]$ типу NASICON визначається йонним радіусом тривалентного металу, а його симетрія в значній мірі зумовлена різницею йонних радіусів різновалентних металів: у випадку M^{II} та M^{III} , розміри яких відрізняються незначно (до 12 %), каркас формують блоки $\{(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3\}$, а при більш суттєвій різниці (від 25 %) відбувається утворення двох типів блоків $\{\text{M}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3\}$ та $\{\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3\}$. Встановлені взаємозв'язки між складом та будовою потрійних фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ NASICON-ового типу є важливими при розподілі M^{II} та M^{III} по кристалографічних позиціях для створення дискретних магнітних або люмінесцентних центрів у матрицях нових матеріалів;
- часткове гетеровалентне заміщення $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}$ в каркасі $[\text{M}^{\text{II}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2]$ 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 $\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}}$ з формуванням $(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_5$ -поліедрів, що є визначальними для утворення сполук з кристалічними ґратками: $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]$ (побудована з $(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_6$ і $(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_5$ -поліедрів) та $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_5]$ (лише з одного типу $(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_5$ -поліедрів). Можливості існування ізоструктурних сполук визначаються природою M^{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 $M^{II} + M^{III}$, 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: $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$, $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$ та $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$; а при різновалентних парах $Ti^{IV}-M^{II}$ та $Ti^{IV}-M^{III}$ впливати на принцип зв'язування структурних блоків $\{(Ti/M^n)_2(PO_4)_3\}$ у каркаси NASICON-ового (для катіонів натрію) чи лангбейнітового (для катіонів К та частково Rb) типів або ж формувати своєрідні упаковки $[(Ti/M^n)OPO_4]$ під впливом катіонів цезію;
- збільшення деформації оксигенових поліедрів різновалентних металів, спричинене подовженням зв'язків $(Ti/M^n)-O$, в каркасах лангбейнітового типу $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$, 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 стійкій кристалічній 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 підгратці 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 $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (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 каркасоформуючих різновалентних металів (M^{II} та M^{III}) та цілеспрямованої деформації кристалічної матриці при хімічному модифікуванні її катіонної складової. Синтезовані фосфато-ванадати $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ та $\text{M}^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ мають перспективи використання як фотокаталізатори.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hong H.Y-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ / H.Y-P. Hong // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11. – P. 173–182.
2. Goodenough J.B. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures / J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong, J.A. Kafalas // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11. – P. 203–220.
3. Иванов Ю.И. Кристаллическая структура Na, Ti-ортофосфата $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / Ю.И. Иванов, Е.Л. Белоконева, Ю.К. Егоров-Тисменко, М.А. Симонов, Н.В.Белов // Докл. Акад. Наук СССР – 1980. – Т. 252, №5. – С. 1122–1126.
4. Taylor B.E. New solid ionic conductors / B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins // Mater. Res. Bull. – 1977. – Vol. 12. – P. 171–181.
5. Ногай А.С. Ионная проводимость и фазовые переходы в системе $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3\text{-NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ / А.С. Ногай // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, №12. – С. 2046–2051.
6. Yue Y. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ / Yong Yue, Wenqin Pang // J. Mater. Scienc letter. – 1992. – Vol. 11. – P. 148-149.
7. Zhao D. Structure determination, electronic and optical properties of $\text{NaGe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Cs}_2\text{GeP}_4\text{O}_{13}$ / D. Zhao, Z. Xie, J.-M. Hu, H. Zhang, W. Zhang, S.-L. Yang, W.-D. Cheng // J. Molec. Struct. – 2009. – Vol. 922, Is. 1–3. – P. 127–134.
8. Krimi S. The Structure of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ / S. Krimi, I. Mansouri, A. El Jazouli, J.P. Chaminade, P. Gravereau, G. Le Flem // J. Solid State Chem. – 1993. – Vol. 105. – P. 561–566.
9. Boilot J.P. Zirconium Deficiency in Nasicon-Type Compounds: Crystal Structure of $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ / J.P. Boilot, G. Collin, R. Comes // J. Solid State Chem. – 1983. – Vol. 50. – P. 91–99.

10. Krimi S. Crystal structure of the new titanium phosphate $\text{Na}_3\text{CaTi}(\text{PO}_4)_3$ / S. Krimi, A. El Jazouli, A. Lachgar // *Acta Cryst.* – 2007. – A63. – s291-s292.
11. Krimi S. Crystal Structure of $\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$ / S. Krimi, A. El Jazouli, A. Lachgar // *Acta Cryst.* – 2009. – A65. – s 199.
12. Mouahid F.E. Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.9$) NASICON series / F. E. Mouahid, M. Bettach, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda // *J. Mater chem.* – 2000. – № 10, –P. 2748-2753.
13. Mouahid F. E. Na–Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study / F. E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, A. Rivera, C. Leon, J. Santamaria // *Mater chem.* – 2001. – № 11. – P. 3258-3263.
14. Bunde A. Transport anomalies in glasses / A. Bunde, P. Maass // *Physica A.* – 1993. – Vol. 200. – P. 80-94.
15. Tomozawa M. Alkali ionic transport in mixed alkali glasses / M. Tomozawa J. // *Non-Cryst. Solids.* – 1993. – Vol. 152. – P 59-69.
16. Асабина Е.А. Синтез и изучение фазообразования в системах $\text{A}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) / Е.А. Асабина, В.И. Петьков, В.С. Куражовская // *Журн. неорг. химии.* – 2005. – Т. 50, №4. – С. 558-564.
17. Frank J. Synthesis and characterisation of Cr^{3+} -containing NASICON-related phases / Frank J. Berry, Nicola Costantini, Lesley E. Smart // *Solid State Ionics.* – 2006. – № 177. – с. 2889–2896.
18. Jazouli A. El. Crystallochemistry and structural study of some NASICON-like phosphates / El Jazouli A., El Bouari A., Fakrane H. // *J. Alloys Compd.* – 1997. – Vol. 262-263. – P. 49-53.
19. Brunet F. Crystallochemistry and structural study of some Nasicon-like phosphates $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ a fast sodium conductor at high pressure / F. Brunet, N. Bagdassarov, R. Miletich // *Solid State Ionics.* – 2003. – № 159. – P. 35-47.

20. Nagpure I.M. Combustion synthesis and luminescence investigation of $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\text{:Re}$ ($\text{Re} = \text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} and Mn^{2+}) phosphor / I.M. Nagpure, K.N. Shinde, Vinay Kumar, O.M. Ntwaeaborwa, S.J. Dhoble, H.C. Swarta // *J. Alloys Compd.* – 2010. – № 492. – P. 384-388.
21. Jian Z. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries / Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen // *Electrochem. Commun.* – 2012. – Vol. 14. – P. 86–89.
22. Zatovsky I.V. NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / I.V. Zatovsky // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2010. – Vol. E66. – P. i12.
23. Delmas C. A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller // *Mater. Res. Bull.* – 1987. – Vol. 22. – P. 631–639.
24. Kabbour H. $\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}$): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases / H. Kabbour, D. Coillot, M. Colmont, C. Masquelier, O. Mentre // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 11900–11903.
25. Ефремов Е. А. Определение кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / Е.А. Ефремов, В.Б. Калинин // *Кристаллография*. 1978. – Т. 23, № 4. – С. 703-708.
26. Лазорьяк Б.М. Кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при 60°C / Б.М. Лазорьяк, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович // *Доклад. АН СССР*. –1980. – Т. 250. – С. 861-864.
27. Атовмян Л.О. Исследование кристаллической структуры суперионного проводника RbAg_4J_5 в температурном интервале -45 + 135°C / Л.О. Атовмян, В.В. Ткачев, В.И. Пономарев // *Журн. Структ. Химии*. – 1979. – Т. 20. – С. 940-943.
28. Стефанович С.Ю. Ионная проводимость сегнетоэлектрика $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / С.Ю. Стефанович, В.Б. Калинин // *Физика твердого тела*. – 1981. – Т.23, №11. – С. 3509-3514.

29. Атовмян Л.О. Структура и проводимость твердого электролита $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / Л.О. Атовмян, Н.Г. Букун, В.И. Коваленко // Электрохимия. – 1983. – Т.19. – С. 933-938.
30. Qui T. D. Relation between and ionic conductivity for $\text{Na}_{3(1+x)}\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ / T. D. Qui, J.J. Capponi, M. Candrand // Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 5. – P. 305-306.
31. Boenm L. Fast ion conductor and phase transitions in various preparations of $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ / L. Boenm, C.J. Delbecq, E. Hutchinson // Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 5. – P. 311-314.
32. Collin G. Disorder of tetrahedra in Nasicon-type structure-I.: $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Structures and ion-ion correlations / G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot // J. Phys. Chem Solids. – 1986. – Vol. 47, №9. – P. 843-854.
33. Шилов Г.В. Рентгеновские исследования фазовых переходов в монокристаллах соединений $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в температурном интервале от 160 до 500 К / Г.В. Шилов, Л.О. Атовмян, В.И. Коваленко // Кристаллография. – 2005. – Том 50, № 1. – С. 122-126.
34. Delbecq C.J. Evidence for a structural phase change in the fast-ion conductor $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ / C.J. Delbecq, S.A. Marshall, S. Susman // Solid State Ionics. – 1980. – Vol. 1. – P. 145-149.
35. Калинин В.Б. Фазовые переходы в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / В.Б. Калинин, Б.И. Лазорьяк, С.Ю. Стефанович // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – С. 264-270.
36. Susman S. Fast-ion transport in the NASICON analog $\text{Na}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$: structure and conductivity / S. Susman, C.J. Delbecq, T.O. Brun, E. Prince // Solid State Ionics. – 1983. – Vol. 9-10. – P. 839-844.
37. Boilot J. P. Phase transition in Nasicon compounds $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{P}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{12}$ // J. P. Boilot, G. Collin, R. Comes // Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 5. – P. 307-309.
38. Итоги науки и техники. Серия химия твердого тела. Том 8 / В. Б. Калинин, С. Ю. Стефанович ВИНТИ, 1992. – 131 с.

39. Lazoryak B. I. Crystal-structure of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ at 60-degrees-C / B. I. Lazoryak, V. B. Kalinin, S. Yu. Stefanovich, V. A. Efremov // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1980. – T. 250. – № 4. – С. 861-865.
40. Ефремов В.А. Определение кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / Ефремов В.А., Калинин В.Б // Кристаллография. – 1978. – Т. 23, №4. – С. 703-708.
41. Okonenko S. A. New $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ferroelectric / S. A. Okonenko, S. Yu. Stefanovich, V. B. Kalinin, Yu. N. Vanevtsev // Fiz. Tverd. Tela. – 1978. – Т. 20, № 9. – С. 2846-2852.
42. Boehm L. Fast ion conduction and phase transitions in various preparations of $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ / L. Boehm, C. J. Delbecq, E. Hutchinson, S. Susman // Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 5. – P. 311-314.
43. Kalinin V. B. Phase-transitions in $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ and in related-compounds with frameworks of $([\text{M}_2(\text{EO}_4)_3]\text{P})_3$ -infinity composition / V. B. Kalinin, B. I. Lazoryak, and S. Yu. Stefanovich // Kristallografiya. – 1983. – Vol. 28. № 2. – P. 264-268.
44. Boilot J.-P. Nasicon : Amorphous to crystalline compounds / J.-P. Boilot, P. Colomban, G. Collin // Solid State Ionics. – 1986. – Vol. 18-19. – P. 974-980.
45. Сигарев С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом $\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12.3a}$: кристаллическая структура и физические свойства / С.Е. Сигарев // Кристаллография. – 1993. – Т. 38, № 3. – С. 203-206.
46. Sorokin N. I. Na^+ Ion Conductivity of Double Phosphate $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ in the Region of the β – γ Transition / N. I. Sorokin // Physics Solid State – 2014. – Vol. 56, №. 4. – P. 678–681.
47. Rochere M. NASICON type materials – $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Sc, Cr, Fe): Na^+ - Na^+ correlations and phase transition / M. De la Rochere, F. D’Yvoire, and G. Collin // Solid State Ionics. – 1983. – Vol. 9–10. – P. 825-828.
48. D’Yvoire F. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: A = Li, Na, Ag, K ; M = Cr, Fe / F. D’Yvoire, M.

- Pintard-Screpel, E. Bretey, M. De la Rochere // Solid State Ionics. – 1983. – Vol. 9-10. – P. 851-857.
49. Lyubutin I.S. Phase transitions in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: An inside view / I.S. Lyubutin, O.K. Melnikov, S.E. Sigaryov, V.G. Terziev // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 31. – P. 197-201.
 50. Sigaryov S. E. Disorder of PO_4 tetrahedra and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ / S. E. Sigaryov and A. B. Vasiliev // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – Vol. 52. Is. 3. – P. 467-471.
 51. Генкина Е.А. Рентгеноструктурное исследование ромбической модификации $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 293, 473 и 573 К / Е.А. Генкина, Б.А. Максимов, С.Е. Сигарев, И.А. Верин // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, №3. – С. 637–641.
 52. Collin G. Nasicon analog $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: Thermal behaviour of the α , β and γ types, structure, correlations and transitions / G. Collin, R. Comes, J.-P. Boilot, Ph. Colomban // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28-30. – P. 437-441.
 53. Zahir M. Crystal chemistry and ionic conductivity in Nasicon-type phases $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{AsO}_4)_3$ with $0 < x < 0.45$ / M. Zahir, R. Olazcuaga, P. Hagemmuller // Mater. Lett. – 1984. – Vol. 2. Is. 3. – P. 234-236.
 54. Сорокин Н.И. Na^+ -ионная проводимость двойного фосфата $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в области $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода / Сорокин Н.И. // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. Вип. 4. – С. 652-654.
 55. Delmas C. Ionic conductivity in a new Nasicon related solid solution: $\text{Na}_{3+y}\text{Cr}_{2-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_3$. An optical characterization of the skeleton covalency / C. Delmas, F. Cherkaoui, and P. Hagemmuller // Mater. Res. Bull. – 1986. – Vol.21, – P. 469-477.
 56. Слободяник Н.С. Направленный синтез двойных фосфатов одно- и поливалентных металлов из расплавленных солей: дис. на соискание степени доктора хим. наук: 02.00.01 / Слободяник Николай Семенович. – К., 1987. – 335с.

57. Zhang H.J. Potassium ditin(IV) tris[phosphate(V)], $\text{KSn}_2(\text{PO}_4)_3$ / H.J. Zhang // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2011. – Vol. E67. – P. i51.
58. Лунежева Е.С. Кристаллическая структура $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / Е.С. Лунежева, Б.А.Максимов, О.К. Мельников // *Кристаллография*. – 1989. – Т. 34, №.5. – С.1119-1122.
59. Šljukić M. The crystal structure of $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / M. Šljukić, B. Matković, B.Prodić, D. Anderson // *Z. Kristallogr.* – 1969. – Vol. 130. – P. 148–161.
60. McMurdie H.F. Standard x-Ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship / H.F. McMurdie M.C. Morris, E.H. Evans, B. Paretzkin, W.N. Wong, Y. Zhang, C.R. Hubbard // *Powder Diffr.* – 1987. – Vol. 2. – P. 41-52.
61. Zhao D. $\text{RbSn}_2(\text{PO}_4)_3$, a NASICON-type Phosphate / D. Zhao, F. Li, S. Qiu, J. Jiao, J. Ren // *Acta Cryst.* – 2011. – Vol. E67, – Part 5. – i32.
62. Duhlev R. $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / R. Duhlev // *Acta Cryst.* – 1994. – C50. – P. 1525-1527.
63. Petkov V. I. Thermodynamic properties of the $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Na, K, Rb or Cs) compounds / V.I. Petkov, K.V. Kiryanov, A.I. Orlova, D.B. Kitaev // *J. Ther. Anal. Calor.* – 2001. – Vol. 65. – P. 381-389.
64. Zemann A. Die Kristallstruktur von Langbeinit, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ / A. Zemann, J. Zemann // *Acta Crystallogr.* – 1957. – Vol. 10. – P. 409-413.
65. Orlova A. I. A Family of Phosphates of Langbeinite Structure. Crystal-Chemical Aspect of Radioactive Waste Immobilization / A. I. Orlova , A. K. Koryttseva, E. E. Loginova // *Radiochemistry* – 2011. – Vol. 53. No.1. – P. 51–62.
66. Kumar S.P. Synthesis and leachability study of a new cesium immobilized langbeinite phosphate: $\text{KCsFeZrP}_3\text{O}_{12}$ / S.P. Kumar, B. Gopal // *J. Alloy Compd.* – 2014. – Vol. 615. – P. 419-423.
67. Zolotova E.S. Phase formation in the $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-A}_2\text{MoO}_4\text{-NiMoO}_4$ (A = K, Rb, Cs) systems, the crystal structure of $\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$, and color characteristics of alkali-metal nickel molybdates / E.S. Zolotova, Z.A.

- Solodovnikova, B.M. Ayupov, S.F. Solodovnikov // Russian J. Inorg. Chem. – 2011. Vol. 56. – P. 1216-1221.
68. Kumar S.P. New rare earth langbeinite phosphosilicates $\text{KBaREEZrP}_2\text{SiO}_{12}$ (REE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) for lanthanide comprising nuclear waste storage / S.P. Kumar, B. Gopal // J. Alloy Compd. – 2016. – Vol. 657. – P. 422-429.
 69. Isasi J. Synthesis, structure and conductivity study of new monovalent phosphates with the langbeinite structure / J. Isasi, A. Daidouh // Solid State Ionics – 2000. – Vol. 133. – P. 303-313.
 70. Masse R. Structure cristalline du monophosphate lacunaire $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Monophosphates lacunaires $\text{NbGe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{M(V)Ti}(\text{PO}_4)_3$ pour $\text{M(V)} = \text{Sb, Nb, Ta}$ / R. Masse, A. Durif, J.C. Guitel, I. Tordjman // Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. – 1972. – Vol. 95. – P. 47-55.
 71. Leclaire A. $\text{K}_{2-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ with $0 \leq x \leq 0.5$: A Mixed-Valence Nonstoichiometric Titanophosphate with the Langbeinite Structure / A. Leclaire, A. Benmoussa, M.M. Borell, A. Grandin, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 1989. – Vol. 78. – P. 227-231.
 72. Kasthuri R. K. New Titanium-Vanadium Phosphates of Nasicon and Langbeinite Structures, and Differences between the Two Structures toward Deintercalation of Alkali Metal / R.K. Kasthuri, J. Gopalakrishnan // J. Solid State Chem, – 1994. – Vol. 109. Is. 1. – P. 116-121.
 73. Norberg S.T. New phosphate langbeinites, $\text{K}_2\text{MTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Er, Yb or Y}$), and an alternative description of the langbeinite framework // Acta Crystallogr., Sect. B.– 2002. – Vol. B58. – P. 743-749.
 74. Складнозаміщені металічно-фосфатні каркасні матриці / Затовський І.В. Дис. док. хім. наук: 02.00.01. К., 2011, 434 с.
 75. Затовский И.В. Синтез сложных фосфатов со структурой лангбейнита из растворов в расплавах / И.В. Затовский, Н.С. Слободяник, Т.И. Ущипивская, И.В. Огородник, А.А. Бабарик // Журн. прикл. химии. – 2006 – Т. 79, № 1 – С. 12-17.

76. Ogorodnyk I.V. Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $K_2Mn_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ and $K_2Co_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ with the langbeinite structure / I.V. Ogorodnyk, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, O.V. Shishkin // J. Solid State Chem. – 2006 – Vol. 179, № 11 – P. 3461-3466.
77. Огородник И.В. Особенности фазообразования сложного фосфата $K_4NiTi_3(PO_4)_6$ в раствор-расплавах системы $K_2O-P_2O_5-TiO_2-NiO$ / И.В. Огородник, И.В. Затовский, Н.С. Слободяник // Журн. неорг. химии. – 2007 – Т. 52, № 1 – С. 127-132.
78. Огородник І. Взаємодія та утворення фосфатів у розплавах системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-CuO$ / І. Огородник, І. Затовський, М. Слободяник // Вісник київського університету. Хімія. – 2006 – Т. 43 – С. 14-16.
79. Огородник І.В. Кристалізація складних фосфатів у розплавах системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$ / І.В. Огородник, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доп. НАН України. – 2007 – № 1 – С. 148-151.
80. Ogorodnyk I.V. Mn^{3+} stabilization in complex phosphate–fluoride fluxes and its incorporation into langbeinite framework / I.V. Ogorodnyk, I.V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin, I.P. Vorona // J. Solid State Chem. – 2007 – Vol. 180, № 10 – P. 2838-2844.
81. Orlova A.I. Synthesis, characterization, and structural study of $K_2FeZrP_3O_{12}$ with the langbeinite structure / A.I. Orlova, I.G. Trubach, V.S. Kurazhkovskaya, P. Pertierra, M.A. Salvadó, S. García-Granda, S.A. Khainakov, J.R. García // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 173. – P. 314-318.
82. Трубоч И.Г. Синтез и исследование новых фосфатов вида $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Ce-Yb, Y$) со структурой лангбейнита / И.Г. Трубоч, А.И. Бескровный, А.И. Орлова, В.А. Орлова, В.С. Куражковская // Кристаллография. – 2004. – Т. 49, № 4. – С. 692-696.
83. Ogorodnyk I.V. Synthesis and crystal structure of langbeinite related mixed-metal phosphates $K_{1.822}Nd_{0.822}Zr_{1.178}(PO_4)_3$ and $K_2LuZr(PO_4)_3$ /

- I.V.Ogorodnyk, I.V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin // *Cryst. Res. Technol.* – 2007 – Vol. 42, № 11 – P. 1076-1081.
84. Орлова А.И. Синтез и структурное исследование фосфатов $K_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $Rb_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ и $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ со структурой минерала лангбейнита / А.И. Орлова, В.А. Орлова, А.И. Бескровный, И.Г. Трубач, В.С. Куражковская // *Кристаллография.* – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 820–826.
 85. Perret R.J. Etudes cristallographiques des monophosphates triples $M_2^I M^{III} M^{IV}(PO_4)_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Cr, Fe, Ga, Rh$; $M^{IV} = Ti, Sn, Zr, Hf$) / R.J. Perret // *J. Less Common Metals.* – 1988. – Vol. 144. Is. 2. – P. 195-200.
 86. Gustafsson J.C.M. The langbeinite type $Rb_2TiY(PO_4)_3$ / J.C.M. Gustafsson, S.T. Norberg, G. Svensson // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2006. – Vol. E62. – P. i160–i162.
 87. Gustafsson J.C.M. Two new phosphate langbeinites, $Rb_2YbTi(PO_4)_3$ and $Rb_2Yb_{0.32}Ti_{1.68}(PO_4)_3$, investigated at 293 and 150 K / J.C.M. Gustafsson, S.T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 2005. – Vol. C61. – P. i9–i13.
 88. Carvajal J.J. Growth and Structural Characterization of $Rb_2Ti_{1.01}Er_{0.99}(PO_4)_3$ / J.J. Carvajal, A. Aznar, R. Sole', Jna. Gavalda', J. Massons, X. Solans, M. Aguilo, F. Di'a // *Chem. Mater.* – 2003, – Vol. 15, – P. 204-211.
 89. Трубач И.Г. Синтез и структурное исследование фосфата: $Rb_2FeTi(PO_4)_3$ со структурой лангбейнита / И.Г. Трубач, А.И. Бескровный, А.И. Орлова, В.А. Орлова, В.С. Куражковская // *Кристаллография.* – 2004, – Т. 49, – №6, – С. 991-994.
 90. Asabina E. A. Synthesis and Crystal Structure of Phosphates $A_2FeTi(PO_4)_3$ ($A = Na, Rb$) / E. A. Asabina, V. I. Pet'kov, E. R. Gobechiya, Yu. K. Kabalov, K. V. Pokholok, V. S. Kurazhkovskaya // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 53. № 1. – P. 40-47.
 91. Ogorodnyk I.V. Equilibrium langbeinite-related phosphates $Cs_{1+x}Ln_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($Ln = Sm-Lu$) in the melted systems $Cs_2O-P_2O_5-LnF_3-ZrF_4$ / I.V.

- Ogorodnyk, V.N. Baumer, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin, K.V. Domasevitch // *Acta Crystallogr., Sect. B* – 2007 – Vol. B63 – P. 819-827.
92. Dong Y.Z. Crystal structure and lithium electrochemical extraction properties of olivine type LiFePO_4 / Y.Z. Dong, Y.M. Zhao, H. Duan // *Mater. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 129. – P. 756–760.
 93. Amine K. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries / K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2000. – Vol. 3. – P. 178–179.
 94. Le S.-N. Energetics of formation of alkali and ammonium cobalt and zinc phosphate frameworks / S.-N. Le, A. Navrotsky // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol. 181. – P. 20–29.
 95. Feng P. Syntheses and Characterizations of Chiral Tetrahedral Cobalt Phosphates with Zeolite ABW and Related Frameworks / P. Feng, X. Bu, S.H. Tolbert, G.D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 2497-2504.
 96. Wallez G. Crystal Chemistry and Polymorphism of Potassium–Magnesium Monophosphate / G. Wallez, C. Colbeau-Justin, T. Le Mercier, M. Quarton, F. Robert // *J. Solid State Chem.* – 1998. – Vol. 136. – P. 175-180.
 97. Strutynska N.Yu. CsMgPO_4 / N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr.* – 2009. – E65 – P. i58.
 98. Benhamou R.A. Polymorphism of new rubidium magnesium monophosphate / R.A. Benhamou, G. Wallez, P. Loiseau, B. Viana, M. Elaatmani, M. Daoud, A. Zegzouti // *J. Solid State Chem.* – 2010. – Vol. 183. – P. 2082–2086.
 99. Henry P. F. Nickel Phosphate Based Zeotype, RbNiPO_4 / P. F. Henry, M. T. Weller, R.t W. Hughes // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39. – P. 5420-5421.
 100. Galois L. XANES and crystal field spectroscopy of five-coordinated nickel (II) in potassium-nickel phosphate / L. Galois, G. Calas // *Mat. Res. Bull.* – 1993. – Vol. 28. – P. 221-228.

101. Henry P.F. RbCuPO_4 – a maximum copper tetrahedral framework adopting the zeotype ABW structure / P. F. Henry, R. W. Hughes, S. C. Ward, M. T. Weller // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 1959-1960.
102. Yahia H.B. Structure and magnetic properties of the new phosphate RbMnPO_4 / H. B. Yahia, E. Gaudin, J. Darriet // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 442. – P. 74–76.
103. Moreau P. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 / P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher, F. Boucher // *Chemistry of Mat.* – 2010. – Vol. 22. – P. 4126–4128.
104. Senthilkumar B. Synthesis and electrochemical performances of maricite- NaMPO_4 (M= Ni, Co Mn) electrodes for hybrid supercapacitors / B. Senthilkumar K.V. Sankar, L. Vasylechko, Y.-S. Lee, R.K. Selvan // *RSC Advances* – 2014. – Vol. 4. – P. 53192–53200.
105. Lee K T. Topochemical Synthesis of Sodium Metal Phosphate Olivines for Sodium-Ion Batteries / K T. Lee, T. N. Ramesh, F. Nan, G. Botton, L. F. Nazar // *Chem. Mater* – 2011. – Vol. 23(16). – P. 3593–3600.
106. Aramend'ia M.A. Synthesis and Characterization of Basic Catalysts Based on Sodium-Magnesium Mixed Phosphates and Their Use in the Conversion of 2-Hexanol // M.A. Aramend'ia, V. Borau, C. Jim'enez, J.M. Marinas, F.J. Romero, and F.J. Urbano // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2001. – Vol. 240. – P. 237-244.
107. Koleva V. Precursor-based methods for low-temperature synthesis of defectless NaMnPO_4 with an olivine- and maricite-type structure / V. Koleva, T. Boyadzhieva, E. Zhecheva, D. Nihtianova, S. Simova, G.T. Tyuliev, R. Stoyanova // *Cryst. Eng. Com.* – 2013. – Vol. 15. – P. 9080-9089.
108. Thomas J.M. Design, synthesis, and in situ characterization of new solid catalysts / J.M. Thomas // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. Is. 24. – P. 3588-3628.

109. Tang W. Luminescence characteristics of energy transfer between Ce^{3+} and Eu^{2+} in NaMgPO_4 / W. Tang, D. Chen and H. Yang // *Appl. Phys. A*, – 2011. – Vol. 103. – P. 263-266.
110. Kim W. Efficient Red Emission of Blue-Light Excitable New Structure Type $\text{NaMgPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ Phosphor / W. Kim, T. Hasegawa, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, M. Satob // *ECS Sol. State Lett.* – 2013. – Vol. 2. – P. R49-R51.
111. Seo H.J. Eu^{2+} -luminescence in alkali metal magnesium monophosphates / H.J. Seo // *J. Ceramic Proc. Res.* – 2013. – Vol. 14. – P. s22-s25.
112. Haranath D. Rare-earth free yellow-green emitting $\text{NaZnPO}_4\text{:Mn}$ phosphor for lighting applications / D. Haranath, S. Mishra, S. Yadav, R.K. Sharma, L.M. Kandpal, N. Vijayan, M.K. Dalai, G. Sehgal, and V. Shanker // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – P. 221905-221910.
113. Tang W. Synthesis and luminescence properties of a novel blue emitting phosphor $\text{NaMgPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ / W. Tang Y. Zheng // *Lumin.* – 2010. – Vol. 25. Is. 4. –P. 364-366.
114. Zhang S. Luminescence properties and structure of Eu^{2+} doped KMgPO_4 phosphor / S. Zhang, Y. Huang and H.J. Seo // *Optical materials.* – 2010. – Vol. 32. – P. 1545 -1548.
115. Sanz F. Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$) / F. Sanz, C. Parada, J. M. Rojo, C. Ruiz-Valero // *Chem. Mater.* - 2001. – Vol. 13. – P. 1334-1340.
116. Нагорный П.Г. Синтез и структура нового фосфата $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ / П.Г. Нагорный, А.А. Капшук, А.Н. Соболев, Н.В. Голего // *Кристаллография.* – 1996. – Т. 41, №5. – С. 835–838.
117. Sanz F. $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, a New Sodium Cobalt Phosphate Containing a Three-Dimensional System of Large Intersecting Tunnels / F. Sanz, C. Parada, U. Amador, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero // *J. Solid State Chem.* – 1996. – Vol. 123. – P. 129-139.

118. Sanz F. Crystal Structure, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of a New Mixed-Anion Phosphate $\text{Na}_4\text{Ni}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ / F. Sanz, C. Parada, J. M. Rojo, C. Ruiz-Valero // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 2673-2679.
119. Essehli R. Synthesis, crystal structure and infrared spectroscopy of a new non-centrosymmetric mixed-anion phosphate $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ / R. Essehli, B.El Bali, S. Benmokhtar, H. Fuess, I. Svoboda, S. Obbad // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 493. – P. 654-660.
120. Kim H. Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na Rechargeable Battery / H. Kim, I. Park, S. Lee, H. Kim, K.-Y. Park, Y.-U. Park, H. Kim, J. Kim, H.-D. Lim, W.-S. Yoon, K. Kang // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 3614-3622.
121. Kim H. New Iron-Based Mixed-Polyanion Cathodes for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries: Combined First Principles Calculations and Experimental Study / H. Kim, I. Park, D. H. Seo, S. Lee, S. W. Kim, W. J. Kwon, Y. U. Park, C. S. Jeon, K. Kang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – P. 10369-10372.
122. Nose M. $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A novel storage material for sodium-ion batteries / M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba // *J. Power Sources.* – 2013. – Vol. 234. – P. 175-179.
123. Nose M. Electrochemical Li^+ insertion capabilities of $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ and its application to novel hybrid-ion batteries / M. Nose, K. Nobuhara, S. Shiotani, H. Nakayama, S. Nakanishi, H. Iba // *RSC Advances.* – 2014. – 4. – P. 9044–9047.
124. Senthilkumar B. Synthesis of Carbon coated Nano- $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ as a Novel Cathode Material for Hybrid Supercapacitors / B. Senthilkumar, G. Ananya, P. Ashok., S. Ramaprabhu // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 169. – P. 447-455.
125. Harrison W.T.A. Two new noncentrosymmetric Rubidium Titanium Phosphate phases: $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ /

- W.T.A. Harrison, T.E.Gier, J.C.Calabrese, G.D. Stucky // *J. Solis State*. – 1994. – Vol. 111. – P. 257-266.
126. Falah C. Crystal structure and cation transport properties of the layered monodiphosphates $\text{Rb}_6\text{Bi}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ / C. Falah, H. Boughzala, T. Jouini, A. Madani // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol. 173. – P. 342-349.
 127. Lii K.-H. Layer and tunnel structures in new molybdenophosphates: $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{P}_6\text{O}_{26}$ and $M_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Tl}$) / K.-H. Lii, R.C. Haushalter // *J. Solid State Chem.* – 1987. – Vol. 69. – P. 320-328.
 128. Lii K.-H. Synthesis and Crystal Structures of α - and β - $\text{CsTi}_3\text{P}_5\text{O}_{19}$ / K.-H. Lii, T.E. Gier, G.D. Stucky // *J. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 115. – P. 120-125.
 129. Lii K.-H. $\text{Cs}_3\text{Ti}_5\text{P}_7\text{O}_{29}$: a titanium(IV) phosphate containing TiO_5 trigonal bipyramids / K.-H. Lii // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1995. – P. 927-930.
 130. Данильченко С. Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) / С. Н. Данильченко // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка*. – №2. – 2007. – С. 33–59.
 131. Izquierdo-Barba I. Fascinating properties of bioactive templated glasses: A new generation of nanostructured bioceramics / I. Izquierdo-Barba, M. Vallet Regi // *Solid. State. Sci.* – 2011. – V.13. – P.773-783.
 132. Vallet-Regí M. Mesoporous materials for drug delivery / M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V.46. – P. 48-58.
 133. Hench L. L. Third Generation Biomaterials / L. L. Hench, J. M. Polak // *Science*. – 2002. – V.295(5557). – P. 1014-1017.
 134. Arcos D. Biphasic materials for bone grafting and hyperthermia treatment of cancer / D. Arcos, R. P. Del Real, M. Vallet-Regí // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2003. – V.65. – P. 71–78.
 135. LeGeros R. Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine / R. Z. LeGeros // *Monographs in oral sci.* – Basel: S. Karger. – 1991. – Vol. 15. – 200 p.

136. Elliott J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates / Elliott J. C. // Studies in inorganic chemistry. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 148–154.
137. Elliott J. C. Apatite Structures / J. C. Elliott, R. M. Wilson, S. E. P. Dowker // Dental Biophysics. Medical Science Bldg: JCPDS-International Centre for Diffraction Data. – 2002. – Advances in X-ray Analysis. – Vol. 45. – P. 172–181.
138. Kay I. Crystal structure of hydroxyapatite / I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner // Nature. – 1964. – Vol. 204. – P. 1050–1052.
139. Zahedi J. A. M. Synthesis and characterization of sodium-carbon apatite nano-crystals by chemical sedimentation method / J. A. M. Zahedi, F. Ziaie, M. M. Larijani, S. M. Borghei, A. Kamaliyanfar // Indian J. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 5, №23. – P. 2464–2467.
140. Matsunaga K. Formation Energies of Substitutional Sodium and Potassium in Hydroxyapatite / K. Matsunaga, H. Murata // Mater. Trans. – 2009. – Vol. 50, №5. – P. 1041–1045.
141. Rey C. Fourier transform infrared spectroscopy study of the carbonate ions in bone minerals during aging / C. Rey, V. Renugopalakrishnan, B. Collins, J. Glimcher // Calcif. Tissue Int. – 1991. – Vol. 49. – P. 251–258.
142. Driessen F. C. M. The minerals in bone, dentin and tooth enamel / F. C. M. Driessen // Bull. Soc. Chem. Belg. – 1980. – Vol. 89. – P. 663–664.
143. Porter A. Effect of carbonate substitution on the ultrastructural characteristics of hydroxyapatite implants / A. Porter, N. Patel, R. Brooks, W. Bonfield // J. Mater. Sci: Mater. in Medicine. – 2005. – Vol. 16. – P. 899–907.
144. Lafon J. Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites / J. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assoliant, R. Gibert, A. Danna // J. Thermal Anal. Calametry. – 2003. – Vol. 72, №3. – P. 1127–1134.
145. Gibson I. Novel synthesis and characterisation of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite / I. Gibson, W. Bonfield // Journ. Biomed. Mater. Res. – 2002. – Vol. 59. – P. 697–708.

146. Porter A.E. Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics / A. E. Porter, N. Patel, J. N. Skepper, S. M. Best, W. Bonfield // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – P. 4609–4620.
147. Чайкина М.В. Механохимический синтез гидроксилapatита с замещениями для нанесения покрытий на медицинские имплантаты методом высокочастотного магнетронного распыления / М. В. Чайкина, В. Ф. Пичугин, М. А. Сурменева, Р. А. Сурменев // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2009. – Т. 17. – С. 513–520.
148. Kitsugi T. Influence of substituting B_2O_3 for CaF_2 on the bonding behaviour to bone of glass-ceramics containing apatite and wollastonite / T. Kitsugi, T. Yamamuro, T. Nakamura, S. Yoshii, T. Kokubo // *Biomaterials*. – 1992. – Vol. 13. – P. 393–399.
149. Duce J.F. Effect of additional calcium hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses: physical and chemical characterizations / J. F. Duce, J. J. Videau // *Mater. Lett.* – 1993. – Vol. 18. – P. 69–72.
150. Duce J.F. Influence of calcium-hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses ^{31}P and ^{11}B NMR investigations. / J. F. Duce, J. J. Videau, K. S. Suh, J. Senegas. // *Phys. Status Solidi*. – 1994. – Vol. 144. – P. 23–30.
151. Calvo C. Linear metaborate anions, BO_2^- , in apatitic phosphates. / C. Calvo, R. Faggiani. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – P. 714–715.
152. Calvo C. The crystal structure of $Sr_{9.402}Na_{0.209}(PO_4)B_{0.996}O_2$ – a deviant apatite. / C. Calvo, R. Faggiani, N. Krishnamachari. // *Acta Crystallogr.* – 1975. – Vol. B31. – P. 188–192.
153. Ternane R. Synthesis and characterization of new oxyborapatite. Investigation of the ternary system $CaO-P_2O_5-B_2O_3$ / R. Ternane, M.Th. Cohen-Adad, G. Boulon, P. Florian, D. Massiot, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib. // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 160. – P. 183–195.
154. Ternane R. Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural Characterization / R. Ternane, M. Th. Cohen-Adadb, G. Panczerb, C.

- Goutaudierb, N. Kbir-Ariguibc, M. Trabelsi-Ayed, P. Florian, D. Massiot // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 333. – P. 62–71.
155. Ternane R. Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} -doped new calcium borohydroxyapatite. / R. Ternane, G. Panczerb, M.Th. Cohen-Adadb, C. Goutaudierb, N. Kbir-Ariguibc, M. Trabelsi-Ayed, G. Boulon // Optical Materials. – 2001. – Vol. 16. – P. 291–300.
 156. Graeve O. A. Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions / O. A. Graeve, R. Kanakala, A. Madadi, B. C. Williams, K. C. Glass // Biomaterials. – 2010. – Vol. 31. – P. 4259–4267.
 157. Piriou B. Unusual fluorescence properties of Eu^{3+} in oxyapatites / B. Piriou, D. Fahmi, J. Dexpert-Ghys, A. Taitai // J. Lumin. – 1987. – Vol. 39. – P. 97–103.
 158. El Ouenzerfi R. Investigation of the $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ quaternary diagram. Synthesis, existence domain, and characterization of apatitic phosphosilicates / R. El Ouenzerfia, C. Goutaudiera, G. Panczera, B. Moinea, M.T. Cohen-Adada, M. Trabelsi-Ayedib, N. Kbir-Ariguibc // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 156. – P. 209–222.
 159. Тарасенко С.О. Синтез у сольових розтопах та властивості апатитів складу $(\text{M}, \text{M}')_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, ($\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{M}' - \text{Eu}, \text{Cu}$; $\text{X} - \text{OH}, \text{F}$) / С.О Тарасенко // Автореф. дис. канд. хім. наук: Одесса. – 2010.–20 с.
 160. Sugiyama S. Enhancement of the activity for oxidative dehydrogenation of propane on calcium hydroxyapatite substituted with vanadate / S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata, K.-I. Sotowa // Applied Catalysis A. – 2006. – Vol. 312. – P. 52–58.
 161. Onda A. Hydrothermal synthesis of vanadate/phosphate hydroxyapatite solid solution / A. Onda, S. Ogo, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa // Mater. Lett. – 2008. – Vol. 62. – P. 1406–1409.
 162. Kaneda K. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses / K. Kaneda, T. Mizugaki // J. Energy Environ. Sci. – 2009. – Vol. 2. – P. 655–673.

163. Sugiyama S. Preparation, Characterization, and Thermal Stability of Lead Hydroxyapatite / S. Sugiyama, T. Nakanishi, T. Ishimura, T. Moriga, H. Hayashi, N. Shigemoto, J. B. Moffat. // J. Solid State Chem. – 1999. – Vol. 143. – P. 296–302.
164. Sugiyama S. Calcium–Lead Hydroxyapatites: Thermal and Structural Properties and the Oxidation of Methane / S. Sugiyama, T. Minami, T. Moriga, H. Hayashi, J. B. Moffat. // J. Solid State Chem. – 1998. – Vol. 135. – P. 86–95.
165. Liu Q. Insight into Biological Apatite: Physiochemical Properties and Preparation Approaches / Q. Liu, Sh. Huang, J. PekkaMatinlinna, Zh. Chen, H. Pan // BioMed Research International. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–13.
166. Kolmas J. Solid-state NMR and IR characterization of commercial xenogeneic biomaterials used as bone substitutes / J. Kolmas, M. Szwaja, W. Kolodziejcki // J. Pharm. Biom. Anal. – 2012. – Vol. 61. – P. 136–141.
167. Сафронова Т.В. Керамика на основе гидроксиапатита кальция, синтезированного из ацетата кальция, гидроксида кальция и гидрофосфата калия / Т.В.Сафронова, С.А.Корнейчук, В.И.Путляев, В.А. Крутько // Стекло и керамика. – 2012. – Т. 30, №1. – С. 30–36.
168. Matsunaga K. Formation Energies of Substitutional Sodium and Potassium in Hydroxyapatite / K. Matsunaga, H. Murata // Mater. Trans. – 2009. – Vol. 50, №5. – 1041 p.
169. Suelter C. H. Enzymes activated by monovalent cations / C. H. Suelter // Science. – 1970. – Vol. 168. – 789 p.
170. Ginty F. The effect of dietary sodium intake on biochemical markers of bone metabolism in young women / F. Ginty, A. Flynn, K. D. Cashman // Br. J. Nutr. – 1998. – Vol. 79, №4. – P. 343–350.
171. Driessens F.C.M. Some physical properties of Na- and CO₃-containing apatites synthesized at high temperatures/ F.C.M. Driessens, R.M.H. Verbeeck, H.J.M. Heijligers // Inorg.Chimica Acta. – 1983. – Vol. 80. – P. 19–23.

172. Wiesmannl H.-P. Potassium is Involved in Biomineralization / H.-P. Wiesmannl, U. Plate, K. Zierold, H.J. Hohling // J Dent Res. – 1998. – Vol.77, №8. – P. 1654–1657.
173. Ren F. Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites / F. Ren, R. Xin, X. Ge, Y. Leng // Acta Biomaterialia. – 2009. – Vol. 5. – P. 3141–3149.
174. Stanić V. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders / V. Stanić, S. Dimitrijević, J. Antić-Stanković, M. Mitrić, B. Jokić, I. B. Plećaš, S. Raičević // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – P. 6083–6089.
175. Yashima M. Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction / M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa // J. Solid State Chem. – 2003. – V.175. – P. 272–277.
176. Морозов В. А. Кристаллическая структура двойных фосфатов кальция и щелочных металлов $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) / В. А. Морозов, А. А. Белик, Р. Н. Котов, И. А. Пресняков, С. С. Хазанов, Б. И. Лазорьяк // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 1. – С. 19–26.
177. Sandström M. H. $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ from single-crystal data. / M. H. Sandström D. Boström // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2006. – V.62. – P. 253–255.
178. Орлова А. И. Лантаниды в фосфатах со структурой минерала витлокита [аналог $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. / А. И. Орлова, М. П. Орлова, Е. М. Соловьева, Е. Е. Логинова, В. Т. Демарин, Г. Н. Казанцев, С. Г. Самойлов, С. В. Стефановский // Радиохим. – 2006. – Т. 48, №6. – С. 504–510.
179. Zatovsky I. V. Synthesis and characterization of phosphates in molten systems $\text{Cs}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}\text{—Al, Fe, Cr}$) / I. V. Zatovsky, N. Yu. Strutynska, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik, I. V. Ogorodnyk, O. V. Shishkin // J. Solid State Chem. – 2011. – V. 184. – P. 705-711.
180. Струненкова Т. В. Окислительно-восстановительные реакции в тройных фосфатах кальция, натрия и железа. I. Кристаллическая структура $o\text{-Ca}_{18}\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_{14}$ / Т. В. Струненкова, В. А. Морозов, С. С.

- Хасанов, К. В. Похолок, А. Н. Жданова, Б. И. Лазорьяк // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 1. – С. 64–69.
181. Lazoryak B. I. Crystal Structures and Characterization of $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ / B.I. Lazoryak, V.A. Morozov, A.A. Belik, S.S. Khasanov V.S. Shekhtman // J. Solid State Chem. – 1996. – V.122. – P. 15-21.
 182. Benarafa A. Structural and spectroscopic properties of calcium-iron $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ phosphate / A. Benarafa, M. Kacimi, S. Gharbage, J.-M. M. Millet, M. Ziyad // Mater. Res. Bull. – 2000. – V.35. – P. 2047–2055.
 183. Belik A. A. Synthesis and crystal structure of $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ and reinvestigation of $\text{Ca}_{9.5}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$ / A. A. Belik, O. V. Yanov, B. I. Lazoryak // Mater. Res. Bull. – 2001. – V.36. – P. 1863–1871.
 184. Mayer I. Bismuth substituted calcium, strontium and lead apatite / I. Mayer, A. Semadja // J. Solid State Chem. – 1983. – V. 46. – P. 363-366.
 185. Lazoryak B. I. Phase transition of ferroelectric into ionic conductor in nonlinear optical vanadates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ / B. I. Lazoryak, A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich // Dokl. Akad. Nauk. – 2002. – V.384 (6). – P. 780.
 186. Леонидов И. А. Система $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Na}_3\text{VO}_4\text{-LaVO}_4$ / И. А. Леонидов, Л. Л. Сурат, О. Н. Леонидова, Р. Ф. Самигуллина // Журн. неорг. хим. – 2003. – Т.48, №11. – С.1872-1876.
 187. Evans J. S. O. Synthesis and structure of $\text{ACa}_9(\text{VO}_4)_7$ compounds, A = Bi or a rare earth / J. S. O. Evans, J. Huang, A. W. Sleight // J. Solid State Chem. – 2001. – V.157. – P. 255-260.
 188. Huang Y. Luminescence and microstructures of Eu^{3+} -doped in triple phosphate $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ (R = La, Gd, Y) with whitlockite structure / Y. Huang, C. Jiang, Y. Cao, L. Shi, H. J. Seo // Mater. Res. Bull. – 2009. – V.44. – P. 793–798.
 189. Wang J. The Energy Transfer from Eu^{2+} to Tb^{3+} in $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ and Its Application in Green Light Emitting Diode / J. Wang, Z. Y. Zhang, M. Zhang, Q. H. Zhang, Q. Su, J. Tang // J. Alloys Compd. – 2009. – V.488. – P. 582–585.

190. Lecointre A. Thermally stimulated luminescence of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) / A. Lecointre, A. Bessière, B. Viana, R. Aït Benhamou, D. Gourier // *Radiation Measurements*. – 2010. – V.45. – P. 273-276.
191. Zhang R. Biomimetic polymer/apatite composite scaffolds for mineralized tissue engineering / R. Zhang, P X. Ma // *Macromol Biosci*. – 2004. – Vol. 20. – P. 100-11.
192. Wei G. Macroporous and nanofibrous polymer scaffolds and polymer/bone-like apatite composite scaffolds generated by sugar spheres / G. Wei, P.X. Ma // *J. Biomed. Mater. Res A*. – 2006. – Vol. 78(2). – P.306-15.
193. LeGeros R. Z. The effect of magnesium on the formation of Apatites and Whitlockites / R. Z. LeGeros, G. Daculsi, R. Kijkowska, B. Kerebel // London: John Libbey. – 1989.
194. Ryu H-S. Variations of structure and composition in magnesium incorporated hydroxyapatite/b-tricalcium phosphate / H.-S. Ryu, K.-S. Hong, J-K. Lee, D-J. Kim // *J. Mater. Res*. – 2006. – V.21. – P. 428-433.
195. Otsuka M. Efficacy of the injectable calcium phosphate ceramics suspensions containing magnesium, zinc and fluoride on the bone mineral deficiency in ovariectomized / M. Otsuka, A. Oshinbe, R. Z. LeGeros, Y, Ito A, Tokudome, K. Otsuka // *J. Pharma Sci*. – 2008. – V.97. – 421-426.
196. Gatti A. M. Preliminary in vivo evaluation of synthetic calcium phosphate materials / A. M. Gatti, R. Z. LeGeros, E. Monari, D. Tanza // *Bioceramics*, Singapore: World Scientific. – V.11. – 1998. – P. 399.
197. Epinette J. A. M. D. Hydroxyapatite coated hip and knee arthroplasty / J. A. M. D. Epinette, G. T. GeesinkR // Amsterdam: Elsevier. – 1995. – P. 394.
198. Sun L. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review / L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk // *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*. – 2001. – V.58. – P. 570-592.

199. Mizushima Y. Injectable porous hydroxyapatite microparticles as a new carrier for protein and lipophilic drugs / Y. Mizushima, T. Ikoma, J. Tanaka // *J. Controlled Release*. – 2006. – V.110. – P. 260-265.
200. Ginebra M. P. Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: a review / M. P. Ginebra, T. Traykova, A. Planell // *J. Controlled Release*. – 2006. – V.113. – P. 102-110.
201. Anselme K. Association of porous hydroxyapatite and bone marrow cells for bone regeneration / K. Anselme, B. Noël, D. Flautre, M. C. Blary, C. Delecourt, M. Descamps, P. Hardouin // *Bone*. – 1999. – V.25. – P. 51.
202. Ozawa S. Evaluation of implant materials (hydroxyapatite, glass-ceramics, titanium) in rat bone marrow stromal cell culture / S. Ozawa, S. Kasugai // *Biomaterials*. – 1996. – V.17. – P. 23.
203. Cancedda R. Bone marrow stromal cells and their use in regenerating bone / R. Cancedda, M. Mastrogiacomo, G. Bianchi, A. Derubeis, A. Muraglia, R. Quarto // *Novartis Found Symp*. – 2003. – V.249. – P. 133-143.
204. Marcacci M. Reconstruction of extensive long bone defects in sheep using porous hydroxyapatite sponges / M. Marcacci, E. Kon, S. Zaffagnini, R. Giardino, M. Rocca, A. Corsi, A. Benvenuti, P. Bianco, R. Quarto, I. Martin, R. Cancedda // *Calcif. Tissue Int*. – 1999. – V.64. – P. 83-90.
205. Kotobuki N. Observation of osteogenic differentiation cascade of living mesenchymal stem cells on transparent hydroxyapatite ceramics / N. Kotobuki, K. Ioku, D. Kawagoe, H. Fujimori, S. Goto, H. Ohgushi // *Biomater*. – 2005. – V.26. – P. 779-785.
206. Doremus R. H. Bioceramics / *J. Mater. Sci*. – 1992. – V.27. – P. 285-297.
207. Hing K. A. Quantification of bone ingrowth within bone derived porous hydroxyapatite implants of varying density / K. A. Hing, S. M. Best, K. A. Tanner, W. Bonfield, P. A. Revell // *J. Mater. Sci. Mater. Med*. – 1999. – V.10, №10/11. – P. 663-670.

208. Bonfield W. Hydroxyapatite reinforced polyethylene- a mechanically compatible implant / W. Bonfield, M. D. Gryn timer, A. E. Tully, J. Bowman, J. Abram // *Biomaterials*. – 1981. – V.2. – P. 185-186.
209. Wang M. Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size / M. Wang, W. Bonfield, R. Joseph // *Biomat.* – 1998. – №24. – P. 2357-2366.
210. Bakos D. Hydroxyapatite-collagen-hyaluronic acid composite / D. Bakos, M. Soldan, I. Hernandez-Fuentes // *Biomat.* – 1999. – V.20. – P. 191-195.
211. Sotome S. Synthesis and in vivo evaluation of a novel hydroxyapatite/collagen–alginate as a bone filler and a drug delivery carrier of bone morphogenetic protein / S. Sotome, T. Uemura, M. Kikuchi, J. Chen, S. Itoh, J. Tanaka, T. Tateishi, K. Shinomiya // *Mater. Sci. Eng.* – 2004. – V. 24, № 3. – P. 341-347.
212. Zhang L. Hydroxyapatite/collagen composite materials formation in simulated body fluid environment / H. X. D. Liu Qian, L. Zhang, X. Yu, F. Cui // *Mater. Let.* – 2004. – V.58, № 5. – P. 719-722.
213. Kikuchi M. Glutaraldehyde cross-linked hydroxyapatite/collagen self-organized nanocomposites / M. Kikuchi, H. Matsumoto, T. Yamada, Y. Koyama, K. Takakuda, J. Tanaka // *Biomat.* – 2004. – V. 25, №1. – P. 63-69.
214. Suchanek W. Processing and properties of HA-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants / W. Suchanek, M. Yoshimura // *J. Mater. Res. Soc.* – 1998. – V.13, № 1. – P. 94-103.
215. Комлев В. С. Повышение прочности пористой гидроксиапатитовой керамики посредством инфильтрации полимера / В.С. Комлев, С.М. Баринов, И.В. Фадеева / *Перспективные матер.* – 2002. – № 4. – С. 65-69.
216. Komlev V. S. Strength enhancement of porous hydroxyapatite ceramics by polymer impregnation / V. S. Komlev, S. M. Barinov, F. Rustichell // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2003. – № 22. – P. 1215-1217.
217. LeGeros R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates / *Clin. Orthop. Rel. Res.* – 2002. – V. 395. – P. 81–98.

218. LeGeros R. Z. Calcium phosphate-based osteoinductive materials / R. Z. LeGeros // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108:47. – P. 42–53.
219. Ripamonti U. Osteoinduction in porous hydroxyapatite implanted in heterotopic sites of different animal models / U. Ripamonti // *Biomat.* – 1996. – V.17:3. – P. 1-5.
220. Nihouannen D. Ectopic bone formation by microporous calcium phosphate ceramic particles in sheep muscles / D. le Nihouanne, G. Daculsi, A. Saffarzadeh, O. Gauthier, S. Delplace, P. Pilet // *Bone.* – 2005. – V.36:10. – P. 86–93.
221. Yuan H. A preliminary study of osteoinduction of two kinds of calcium phosphate bioceramics / H. Yuan, K. Kurashina, D.J. de Bruijn, Y. Li, K. de Groot, X. Zhang // *Biomat.* – 1999. – V.20:1. – P. 799–806.
222. Barrere F. Osteogenicity of octacalcium phosphate coatings applied on porous titanium / F. Barrere, C. M. van der Valk, R. A. Dalmeijer, G. Meijer, C. A. van Blitterswijk, de Groot K // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2003. – 66A:7. – P. 79–88.
223. Daculsi G. The micro macroporous biphasic calcium phosphate concept for bone reconstruction and tissue engineering. *Advanced biomaterials: fundamentals, processing and applications* / G. Daculsi, F. Jegoux, P. Layrolle // Wiley-American Ceramic Society. – 2009. – P.768.
224. Sanchez-Sa'lcido S. Upgrading calcium phosphate scaffolds for tissue engineering applications / S. Sanchez-Sa'lcido, D. Arcos, M. Vallet-Regi // *M. Key. Eng. Mater.* – 2008. – V.377. – P. 19–42.
225. Navarro M. Biomaterials in orthopaedics / M. Navarro, A. Michiardi, O. Castano, J.A. Planell // *J. R. Soc. Interface.* – 2008. – V.5:11. – P. 37–58.
226. Chevalier J. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years / J. Chevalier, L. Gremillard // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V.29:12. – P. 45–55.

227. Best S. M. Bioceramics: past, present and for the future / S. M. Best, A. E. Porter, E. S. Thian, J. Huang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – V.2813. – P. 19–27.
228. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Брауера Г. – М.: Изд. Иностран. Лит., 1956. – 895 с.
229. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе. ГОСТ 4517–87, 37с.
230. Bayraktar D. Chemical preparation of carbonated calcium hydroxyapatite powders at 37 °C in urea-containing synthetic body fluids / D. Bayraktar, A. Tas // J. Europ. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19 – P. 2573–2579.
231. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite / H. Aoki // Japanese Association of Apatite Science. – 1991. – P. 179–192.
232. Suchanek W. Biocompatible whiskers with controlled morphology and stoichiometry / Suchanek W., Suda H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10. – P. 521–529.
233. Deb S. Synthesis and characterization of biocompatible hydroxyapatite coated ferrite / S. Deb, J. Giri, S. Dasgupta, D. Datta, D. Bahadur // Bull. Mater. Sci. – 2003. – Vol. 26, №7. – P. 655–660.
234. Thamaraiselvi T. V. Synthesis of Hydroxyapatite that Mimic Bone Minerology / T. V. Thamaraiselvi, K. Prabaaran, S. Rajeswari // Trends Biomater. Artif. Organs. – 2006. – Vol. 19, №2. – P. 81–83.
235. Santos M.H. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process / M. H. Santos, M. Oliveira, L. P. Souza, H. S. Mansur, W. L. Vasconcelos // J.Mater. Res. – 2004. – Vol. 7, №4. – P. 625–630.
236. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF. Laboratoire Le'on Brillouin (CEA-CNRS), France. – 2006.
237. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Version 1.171.33.52 (release 06-11-2009 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction, Ltd. Abington, Oxfordshire, England, 2009.

238. Blessing R.H. An empirical correction for absorption anisotropy / R.H. Blessing // *Acta Crystallogr., Sect. A.* – 1995. – Vol. A51. – P. 33–38.
239. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for Crystal Structure solution and refinement. University of Göttingen, Germany. – 1997.
240. Spek A. Structure validation in chemical crystallography / A. Spek // *Acta Crystallogr., Sect. D.* – 2009. – Vol. D65. – P. 148–155.
241. Allen F. CIF applications. XV. enCIFer: a program for viewing, editing and visualizing CIFs / F. Allen, O. Johnson, G. Shields, B. Smith, M. Towler // *J. Appl. Cryst.* – 2004. – Vol. 37. – P. 335–338.
242. DIAMOND: Brandenburg, K. [or Brandenburg, K. & Putz, H., or Brandenburg, K. & Berndt, M.] (1999). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
243. Thompson P. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 / P. Thompson, D. Cox, J. Hastings // *J. Appl. Cryst.* – 1987. – Vol. 20. – P. 79–83.
244. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. (2006). Jana2006, beta-version. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
245. Donnay G. How to recognize O^{2-} , OH^- , and H_2O in crystal structures determined by X-rays / G. Donnay, R. Allmann // *Am. Mineral* – 1970. – Vol. 55. – P. 1003–1015.
246. Withers R. Compositionally and/or displacively flexible systems and their underlying crystal chemistry / R. Withers, S. Schmid, J. Thompson // *Prog. Solid State Chem.* – 1998. – Vol. 26. – P. 1–96.
247. Altermatt D. The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures / D. Altermatt, I. Brown // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1985. – Vol. B41. – P. 244–247.
248. Brese N. Bond-valence parameters for solids / N. Brese, M. O'Keeffe // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1991. – Vol. B47 – P. 192–197.

249. Kanowitz S. Bond Valence Sums in coordination chemistry using oxidation-state-independent R_0 values. A simple method for calculating the oxidation state of iron in Fe-O complexes / S. Kanowitz, G. Palenik // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37. – P. 2086–2088.
250. Wood R. Bond Valence Sums in coordination chemistry. Calculation of the oxidation state of chromium in complexes containing only Cr-O bonds and a redetermination of the crystal structure of potassium tetra(peroxo)chromate (V) / R. Wood, K. Abboud, R. Palenik, G. Palenik // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39. – P. 2065–2068.
251. Adams St. Relationship between bond valence and bond softness of alkali halides and chalcogenides / St. Adams // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2001. – Vol. B57. – P. 278–287.
252. Blatov V.A. *TOPOS3.2*: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis / V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, V.N. Serezhkin // *J. Appl. Cryst.* – 2000. – Vol. 33. – P. 1193.
253. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии / Л. М. Ковба // Изд.-во МГУ. – 1991.
254. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов / З.М. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
255. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* / Edited by Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald // Copyright ©2005 by John Wiley & Sons, Inc.
256. Xue D. The origin of nonlinearity in KTiOPO_4 / D. Xue, S. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – P. 943-945.
257. Петренко О.В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів та нікелю і кобальту (II). Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – К., 1997, 176 с.
258. Нагорний П.Г. Взаємодія в системі $\text{M}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$, де М – Li, Na, K / П.Г.Нагорний, О.В. Петренко, М.С. Слободяник // *Доп. НАН України.* – 1997. – №3. – с. 150-153.

259. Слободяник М.С. Взаимодействие в системе $M_2O-NiO-P_2O_5$, где $M - Li, Na, K$ / М.С. Слободяник, П.Г. Нагорный, О.В. Петренко // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62., №11. – С. 14-18.
260. Скопенко В.В. Взаємодія в системі $M_2O-NiO-P_2O_5$, де $M - Li, K$ / В.В. Скопенко, М.С. Слободяник, П.Г. Нагорний, О.В. Петренко // Доп. НАН України. – 1997. – №4. – С. 159-163.
261. Корнієнко З.І. Подвійні фосфати одно- та тривалентних металів Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – К., 1997, 181 с.
262. Callejas G. Simulación de la estructura cristalina de la fase $BiPO_4$ tipo monacita y de la fase $BiPO_4$ de alta temperatura a partir de difractogramas de rayos-X / G. Callejas, M. Blanco, S. Cabrera, P. Crespo // Rev. boliv. quim. – 1998. – Vol. 15. – P. 26–38.
263. Winand J.M. Ionic conductivity of the $Na_{1+x}M_x^{III}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ systems ($M = Al, Ga, Cr, Fe, Sc, In, Y, Yb$) / J.M. Winand, A. Rulmont, P. Tarte // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 20. – P. 4008–4013.
264. Yaroslavtsev A.B. Complex phosphates with the NASICON structure ($M_xA_2(PO_4)_3$) / A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina // Russian journal of inorganic chemistry. – 2006. – Vol. 51. – P. S97–S116.
265. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела. Т. 1: [в 2 т.] / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – 616с.
266. Ben Rhaïem A. Electrical conductivity and dielectric analysis of $AgNaZnP_2O_7$ compound / A. Ben Rhaïem, F. Hlel, K. Guidara, M. Gargouri // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 485. – P. 718–723.
267. Boyce J.B. Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics / J.B. Boyce, B.A. Huberman // Phys. Rep. – 1979. – Vol. 51. – P. 189–265.
268. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction processes / S. Hull // Rep. Prog. Phys. – 2004. – Vol. 67. – P. 1233–1314.
269. Sobha K.C. AC conductivity and transport studies in phosphate glasses with NASICON-type chemistry / K.C. Sobha, K.J. Rao // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 81. – P. 145–156.

270. Garbarczyk J.E. Effect of nanocrystallization on the electronic conductivity of vanadate–phosphate glasses / J.E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucionek, J.L. Nowinski // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 2585–2588.
271. Nocuń M. Structural studies of phosphate glasses with high ionic conductivity / M.Nocuń // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2004. – Vol. 333. – P. 90–94.
272. Бабарик А.А. Синтез та дослідження будови складного фосфату $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$ / А.А. Бабарик, Є.В. Одинець, В.М. Баумер, М.С. Слободяник, О.В. Шишкін // *Доп. НАН України*. – 2010. – №8. – С. 131–136.
273. Terebilenko K.V. Phase relations in the system K_2MoO_4 – KPO_3 – MoO_3 – Bi_2O_3 : A new phosphate $K_3Bi_5(PO_4)_6$ / K.V. Terebilenko, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, K.V. Domasevitch, D.V. Pushkin, V.N. Baumer, V.S. Sudavtsova // *J. Solid State Chem.* – 2007. – Vol. 180. – P. 3351–3359.
274. Zatovsky I.V. Synthesis, characterization and crystal structure of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ / I.V. Zatovsky, K.V. Terebilenko, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, O.V. Shishkin // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – P. 3550–3555.
275. Якубович О.В. Кристаллическая структура нового К, Fe-ортофосфата, $KFe^{2+}Fe^{3+}[PO_4]_2$. Гомеотипия $KFe^{2+}Fe^{3+}[PO_4]_2$ и $Fe_3^{2+}(H_2O)[PO_4]_2$ / О.В. Якубович, О.А. Евдокимова, О.К. Мельников, М.А. Симонов // *Кристаллография*. – 1986. – Т. 31, №5. – С. 906–912.
276. Strutynska N.Yu. $KNi_{0.93}Fe^{II}_{0.07}Fe^{III}(PO_4)_2$ - the new type of structure for compounds of composition $M^IM^{II}M^{III}(PO_4)_2$ / N.Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky V. N. Baumer, I. V. Ogorodnyk, N. S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr., Sect. C*. – 2014. – Vol. C70, – P. 160-164.
277. Riou D. The diphosphate $KFeP_2O_7$: Structure and possibilities for insertion in the host framework / D. Riou, Ph. Labbe, M. Goreaud // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1988. – Vol. 25. – P. 215–229.

278. Nandini Devi R. Solid-State Synthesis and Characterization of Novel Aluminophosphates, $A_3Al_2P_3O_{12}$ (A: Na, K, Rb, Tl): Influence of A^+ Ions on the Coordination of Aluminum / R. Nandini Devi, K. Vidyasagar // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39. – P. 2391-2396.
279. Dvoncova E. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Susceptibilities of $CsFeP_2O_7$ and $RbFeP_2O_7$ E. Dvoncova, K.-H. Lii // *J. Solid State Chem.* – 1993. – Vol. 105, Is. 1. – P. 279-286.
280. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження складних фосфатів цеолітового типу у системі $Rb_2O-P_2O_5-Ga_2O_3-M^{II}O$, $M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$ / Н.Ю.Струтинська, М.О. Бондаренко, І.В. Затовський, Є.В. Одинець, М.С. Слободяник // *Укр. хім. жур.* – 2015. – Т.81, №2. – С. 97-100.
281. Bondarenko M. Synthesis, characterization and electrical properties of glass-ceramic samples with composition $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$ ($M^I - Li, K$) / M. Bondarenko, N. Strutynska, I. Zatovsky, R. Kuzmin, N. Slobodyanik "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 113-114.
282. Струтинская Н.Ю. Взаимодействие в растворах-расплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-CaO(CaF_2)$ ($M^I - Na, K$) и Структура $Na_{2.5}CaFe_{1.5}(PO_4)_3$ / Н.Ю. Струтинская, Я.Ю. Ковба, И.В. Затовский, В.Н. Баумер, И.В. Огородник, Н.С. Слободяник // *Неорг. Матер.* – 2013. – Т.49, №7. – С. 759-764.
283. Song E. White light emitting from single phased $K_2Ca_{1-x-y}P_2O_7:xEu^{2+},yMn^{2+}$ phosphors under UV excitation / E. Song, W. Zhao, G. Zhou, X. Dou, H. Ming, C. Yi // *Curr. Appl. Physics.* – 2011. – Vol. 11. – P. 1374-1378.
284. Шаталова А.В. Особливості формування стронційвмісних фосфатів лангбейнітового типу / А.В. Шаталова, Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» . – 2017. – С.77.

285. Bohre A. Crystal chemistry of immobilization of divalent Sr in ceramic matrix of sodium zirconium phosphates /A. Bohre, O.P. Shrivastava // J. Nucl. Mater. – 2014. – Vol. 433. – P. 486–493.
286. Yatskin M.M. NASICON-related $\text{Na}_{3.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ / M.M. Yatskin, N.Yu. Strutynska, V.N. Baumer, I.V. Ogorodnyk, N.S. Slobodyanik // Acta Cryst. – 2012. – E68. – P.i55.
287. Zatovsky I.V. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group $R\bar{3}_2$: synthesis and crystal structures of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) / I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, V. N. Baumer, M.M. Yatskin, N.S. Slobodyanik, I.V. Odynets // Structural Chemistry – 2016. – Vol. 27, Is. 1. –P. 323-330.
288. Masquelier C. A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues: $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ / C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodríguez-Carvajal, J. Gaubicher, L. Nazar // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 525–532.
289. Hatert F. $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, a new synthetic NASICON-type phosphate / F. Hatert // Acta Crystallogr., Sect. E – 2009. – Vol. E65. – P. i30.
290. Essehli R. Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ / R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, K. Bouziane, B. Manoun, M.A. Abdalslam, H. Ehrenberg // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 1163–1171.
291. Струтинская Н. Ю. Кристаллообразование в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Ni) и строение $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ / Н. Ю. Струтинская, И. В. Затовский, М. М. Яцкин, Н. С. Слободяник, И. В. Огородник // Неорг. Материалы. – 2012. – Т. 48, №4. – С. 472–477.
292. Shanon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr., Sect. A – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.

293. Нагорный П.Г. Синтез и структура нового фосфата $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ / П.Г. Нагорный, А.А. Капшук, А.Н. Соболев, Н.В. Голего // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, №5. – С. 835–838.
294. Blatov V.A. Analysis of environment of alkali atoms in oxygen-containing compounds with Voronoi-Dirichlet polyhedra / V.A. Blatov, L.V. Pogilydyakova, V.N. Serezhkin // Z. Kristallogr. – 1998. – Vol. 213. – P. 202–209.
295. Kim H. Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na Rechargeable Battery / H. Kim, I. Park, S. Lee, H. Kim, K.-Y. Park, Y.-U. Park, H. Kim, J. Kim, H.-D. Lim, W.-S. Yoon, K. Kang / Chem. Mater. – 2013. – Vol. 25, 18. – P. 3614-3622.
296. Kim H. New Iron-Based Mixed-Polyanion Cathodes for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries: Combined First Principles Calculations and Experimental Study / H. Kim I. Park, D. H. Seo, S. Lee, S. W. Kim, W. J. Kwon, Y. U. Park, C. S. Jeon, K. Kang // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134. – P. 10369-10372.
297. Nose M. $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A novel storage material for sodium-ion batteries / M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 234. – P. 175-179.
298. Nose M. Electrochemical Li^+ insertion capabilities of $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ and its application to novel hybrid-ion batteries / M. Nose, K. Nobuhara, S. Shiotani, H. Nakayama, S. Nakanishi, H. Iba // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 9044–9047.
299. Senthilkumar B. Synthesis of Carbon coated Nano- $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ as a Novel Cathode Material for Hybrid Supercapacitors/ B. Senthilkumar G. Ananya, P. Ashok., S. Ramaprabhu // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol. 169. – P. 447-455.
300. Korzenski M.B. Hydrothermal synthesis, structure, and characterization of a mixed-valent iron(II/III) phosphate, $\text{NaFe}_{3.67}(\text{PO}_4)_3$: A new variation of the

- Alluaudite structure type // M.B. Korzenski, G.L. Schimek, J.W. Kolis, G.J. Long // *J. Solid State Chem.* – 1998. – Vol. 139. – P. 152–160.
301. Kacimi M. Structural features of $\text{AgCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{AgCd}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$, two new compounds with the alluaudite-type structure, and their catalytic activity in butan-2-ol conversion / M. Kacimi, M. Ziyad, F. Hatert // *Mater. Res. Bull.* – 2005. – Vol. 40. – P. 682–693.
302. Warner T.E. New copper phosphates with the NASICON or alluaudite-type structures as ionic or mixed conductors / T.E. Warner, W. Milius, J. Maier // *Solid State Ionics.* – 1994. – Vol. 74. – P. 119–123.
303. Daidouh A. Structural and electrical study of the alluaudites $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0, 0.5$ and 1) // A. Daidouh, C. Durio, C. Pico, M.L. Veiga, N. Chouaibi, A. Ouassini // *Solid State Sci.* – 2002. – Vol. 4. – P. 541–548.
304. Durio C. Electrical behavior of new orthophosphates $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}_3=\text{GaMn}_2, \text{GaCd}_2, \text{InMn}_2$ and FeMnCd) with Alluaudite-like structure / C. Durio, A. Daidouh, N. Chouaibi, C. Pico, M.L. Veiga // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V168. – P. 208–216.
305. Richardson T.J. Phosphate-stabilized lithium intercalation compounds / T.J. Richardson // *J. Power Sources.* – 2003. – Vol. 119-121. – P. 262-65.
306. Trad K. Structural study of the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ Alluaudite phases and their electrochemical properties as positive electrodes in Lithium batteries // K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, M.B. Amara, C. Delmas // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 10378–10389.
307. Hidouri M. Characterization by X-ray diffraction, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy of a new alluaudite-like phosphate: $\text{Na}_4\text{CaFe}_4(\text{PO}_4)_6$ / M. Hidouri, B. Lajmi, A. Wattiaux, L. Fournés, J. Darriet, M. B. Amara // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 55–60.

308. Strutynska N. Yu. The solid solution $K_{3.84}Ni_{0.78}Fe_{3.19}(PO_4)_5$ / N. Yu. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, O. V. Livitska, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2014. – Vol. E70, – P. I39-i40.
309. Hidouri M. Structural study by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of a new synthetic iron phosphate: $K_4MgFe_3(PO_4)_5$ / M. Hidouri, N. Sendi, A. Wattiaux, M.B. Amara // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – Vol. 69. – P. 2555–2558.
310. Strutynska N.Yu. 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) / N.Yu. Strutynska, M. A. Bondarenko, I.V. Zatovsky, A.A. Babaryk, N.S. Slobodyanyk // *Functional Materials.* – 2015. – 22, №2 – P. 269-273.
311. Oseledchik Yu.S. Growth of $RbTiOPO_4$ single crystals from phosphate systems Yu.S. Oseledchik, S. P. Belokrys, V.V. Osadchuk // *J. Cryst. Growth.* – 1992. – Vol. 125. – P. 639-643.
312. Kunz M. $CsTiAsO_5$ and $CsTiPO_5$: a disordered parent structure of $ABOCO_4$ compounds / M. Kunz, R. Dinnebier, L.K. McCarron, D.E. Cox, J.B. Parise, M. Gehrke, J. Calatrese, P.W. Stephenae, T. Vaet, R. Papoular // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 120. – P. 299–310.
313. Strutynska N. 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) / N. Strutynska, M. Bondarenko, N. Slobodyanik, V. Baumer, I. Zatovsky, K. Bychkov, A. Puzan // *Cryst. Res. Technol.* – 2016. – V. 51, Is. 10. – P. 627-633.
314. Losilla E.R. Understanding Na Mobility in NASICON Materials: A Rietveld, ^{23}Na and ^{31}P MAS NMR, and Impedance Study / E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, S. Bruque, M.A. Paris, J. Sanz and A.R. West // *Chem. Mater.* – 1998. – №10, – P. 665–673.
315. Maldonadomanso P. Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped Nasicons: A study of the $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Sn, Ti, Hf, Zr$) family

- / P. Maldonado-manso, M.A.G. Aranda, S. Bruque, J. Sanz, E.R. Losilla // Solid State Ionics. – 2005. – № 176. – P. 1613–1625.
316. Norhaniza R. Chromium Substituted $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte / R. Norhaniza, R.H.Y.Subban, N.S.Mohamed, A.Ahmad. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – Vol. 7. – P. 10254–10265.
317. Strutynska N.Yu. Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / N.Yu. Strutynska, M. A. Bondarenko, I.V. Ogorodnyk, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, A N. Puzan // Cryst. Res. Technol. – 2015. – Vol. 43, №4. – P. 362–3116.
318. Zatovsky I.V. A novel convenient synthesis of mixed-valence $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ double phosphates starting with titanium nitride TiN / I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, D.A. Stratiychuk, K.V. Domasevitch, J. Sieler, E.B. Rusanov // Z. Naturforsch. – 2000. – Vol. 55b. – P.291-298.
319. Strutynska N. Yu. Crystal structure of langbeinite-related $\text{Rb}_{0.743}\text{K}_{0.845}\text{Co}_{0.293}\text{Ti}_{1.707}(\text{PO}_4)_3$ / N.Yu. Strutynska, M.A. Bondarenko, I.V. Ogorodnyk, V.N. Baumer N. S. Slobodyanik // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2015. – Vol. E71, – P. 251-253.
320. Zhao D. Crystal and band structure of $\text{K}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite-type structure / D. Zhao, H. Zhang, S.-P. Huang, W.-L. Zhang, S.-L. Yang, W.-D. Cheng // J. Alloys and Comp. – 2009. – Vol. 477. – P. 795-799.
321. Wopenka B. A mineralogical perspective on the apatite in bone / B. Wopenka, J. D. Pasteris // Mater. Sci. En. – 2005. – Vol. C25. – P. 131–143.
322. Безруков В. М. Оперативное лечение кист челюстей с использованием гидроксиапатита ультравысокой дисперсности / В. М. Безруков, Л. А. Григорьянц, В. П. Зуев, А.С. Панкратов // Стоматология. – 1998. – №1. – С. 31–35.
323. Карлов А. В. Использование имплантатов с биоактивным покрытием при лечении переломов ослабленных костей / А. В. Карлов // Тр. Конгресса «Человек и его здоровье», СПб. – 1999. – 55 с.

324. Безруков В. М. Гидроксилапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы / В. М. Безруков, А. С. Григорян // Стоматология. – 1996. – №5. – С. 7–12.
325. Струтинская Н. Ю. Синтез та термічні перетворення складно заміщених карбонатвмісних гідроксоапатитів / Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, А.І. Малишенко, Б.Г. Місчанчук, О.О. Беда // Доп. НАН. України. – 2014. – №2. – С. 124-128.
326. Malysenko A.I. Synthesis of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations / A.I. Malysenko, N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, M. Epple, O. Prymak // Functional Mater. – 2014. – 21, №3. – p. 333-337.
327. Strutynska N. Preparation, Characterization, and Thermal Transformation of Poorly Crystalline Sodium- and Carbonate-Substituted Calcium Phosphate / N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, A. Malysenko, Y. Prylutsky, O. Prymak, I. Vorona, S. Ishchenko, N. Baran, A. Byeda, A. Mischanchuk // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – P. 622–629.
328. Strutynska N. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of γ -Induced Defects of Nanoparticles of $(\text{M}^I, \text{CO}_3)$ -Containing Apatites (M^I – Na, K) / N. Strutynska, N. Slobodyanik, A. Malysenko, I. Zatovsky, I. Vorona, Y. Prylutsky, O. Prymak, N. Baran, S. Ishchenko V. Nosenko // Solid State Phen. – 2015. – Vol. 230. – P. 133-139.
329. Munting E. Bone repair of defects filled with a phosphocalcic cement: an in vivo study / E. Munting, A. Mirtchi, J. Lemaître // Scient. Mater. in Medic. – 1993. – Vol. 4. – P. 337–344.
330. Gross K. A. Chemically substituted apatites for biomedical applications / K. A. Gross // J. Mater. Sci.: Mater in Medic. – 2005. – Vol. 16. – P. 377–385.
331. Eliaz N. Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications / N. Eliaz, N. Metoki // Mater. – 2017. – 10. – P. 334-438.

332. Rosskopfová O. Study of adsorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite / O. Rosskopfová, M. Galamboš, P. Rajec // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2011. – 287. – P. 715–722.
333. Krestou A. Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite / A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias // Minerals Engin. – 2004. – Vol. 17. – P. 373-381.
334. Simon F.G. Uranium removal from groundwater using hydroxyapatite / F.G. Simon, V. Biermann, B. Peplinski // Applied Geochem. – 2008. – Vol. 23. – P. 2137-2142.
335. Baillez S. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes / S. Baillez, A. Nzihou, D. Bernache-Assolant, E. Champion, P. Sharrock // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 139. – P. 443-446.
336. Xu H. Y. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite / H.Y. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, M. S. Peng // J. Environm. Manag. – 2008. – Vol. 86. – P. 319-328.
337. Ulusoy U. Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} / U. Ulusoy, R. Akkaya // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 163. – P. 98-108.
338. Fernane F. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles / F. Fernane, M.O. Mecherri, P. Sharrock, M. Hadioui, H. Lounici, M. Fedoroff // Mater. Character. – 2008. – Vol. 59. – P.554-559.
339. Zheng W. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste / W. Zheng, X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, J. Liu // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 147. – P. 534-539.
340. Oliva J. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite II™: Column experiments / J. Oliva, J. De Pablo, J.-L. Cortina, J. Cama, C. Ayora // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 194. – P. 312-323.

341. Oliva J. The use of Apatite II™ to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: column experiments. / J. Oliva, J. De Pablo, J.L. Cortina, J. Cama, C. Ayora // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 184. – P. 364-374.
342. Rigali M.J. Radionuclide removal by apatite / M. J. Rigali, P. V. Brady, R. C. Moore // *Amer. Mineral.* – 2016. – Vol. 101. – P. 2611–2619.
343. Fattibene P. EPR dosimetry with tooth enamel: a review / P. Fattibene, F. Callens // *Appl. Rad. and Isot.* – 2010. – Vol. 68, №11. – P. 2033–2116.
344. Debuyst R. Possibility of ESR-dating without determination of the annual dose / R. Debuyst, F. Dejehet, R. Grun, D. Apers, P. De Canniere // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters.* – 1984. – Vol. B6, №6. – P. 399-410.
345. Vorona I.P. Evidence of annealing-induced transformation of CO_2^- radicals in irradiated tooth enamel / I. P. Vorona, S. S. Ishchenko, N. P. Baran, T. L. Petrenko, V. V. Rudko // *Radiation Measurements.* – 2006. – Vol. 41, №5. – P. 577–581.
346. Ворона И. П. CO_2^- -радикалы в синтетическом гидроксилапатите./ И. П. Ворона, Н. П. Баран, С. С. Ищенко, В. В. Рудько, Л. С. Чумакова, В. Ю. Поварчук // *Физ. твёрд. тела.* – 2008. – Т. 50, вып.10. – С. 1779–1782.
347. Sadlo J. EPR and ENDOR of radiation-induced radicals CO_3^{3-} in human tooth enamel heated at 400 °C / J. Sadlo, P. Matthys, G. Vanhaelewyn, F. Callens, J. Michalika, W. Stachowicza // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – Vol. 94. – P. 3275–3278.
348. Moens P. ENDOR study of an O^- ion observed in x-ray-irradiated carbonated hydroxyapatite powders / P. Moens, F. Callens, S. Van Doorslaer, P. Matthys // *Phys.Rev.* – 1996. – Vol. B53. – P. 5190–5197.
349. Murata T. An ESR study of defects in irradiated hydroxyapatite / T. Murata, K. Shiraishi, Y. Ebina, T. Miki // *Appl. Radiat. Isot.* – 1996. – Vol. 47. – P. 1527–1531.

350. Vorona I.P. The effect of thermal treatment on radiation-induced EPR signals in tooth enamel / I. P. Vorona, S. S. Ishchenko, N. P. Baran // Rad. Meas. – 2005.– Vol. 39, №2. – P. 137–141.
351. Баран Н. П. Центры NO_3^{2-} и CO_2^- в синтетическом гидроксилапатите: особенности образования при γ - и УФ – облучении / Н. П. Баран, И. П. Ворона, С. С. Ищенко, В. В. Носенко, И. В. Затовский, Н. А. Городилова, В. Ю. Поварчук // Физ. тверд. тела. – 2011. – Т. 53 – С. 1791-1794.
352. Vorona I.P. EPR study of radiation-induced defects in carbonate-containing hydroxyapatite annealed at high temperature / I.P. Vorona, V.V. Nosenko, N.P. Baran, S.S. Ishchenko, S.V. Lemishko, I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska // Radiation Measurements –2016. – V. 87. – P.49-55.
353. Брик А. Б. Термоактивируемые изменения свойств биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитов по данным рентгеновской дифракции и ЭПР / А. Б. Брик, С. Н. Данильченко, В. В. Радчук, В. Л. Карбовский, А. М. Калиниченко, Н. Н. Багмут // Минерал. Журн. – 2007. – Т. 29. – С. 32–47.
354. Marrale M. Pulsed EPR analysis of tooth enamel samples exposed to UV and γ -radiations / M. Marrale, A. Longo, M. Brai, A. Barbon, M. Brustolon, P. Fattibene // Rad. Meas. – 2011. – Vol. 46. – 789 p.
355. Rudko V. V. The mechanism of CO_2^- radical formation in biological and synthetic apatites / Rudko V. V., Vorona I. P., Baran N. P., Ishchenko S. S., Zatovsky I. V., Chumakova L. S. // Health Physics. – 2010. – Vol. 98. – P. 322–326.
356. Ворона И.П. Радиационные дефекты в отожденном карбонатсодержащем гидроксилапатите / И.П. Ворона, С.С. Ищенко, Н.П. Баран, В.В. Носенко, И.В. Затовский, А.И. Малышенко, В.Ю. Поварчук // Физ. тверд. тела. – 2012. – Т. 55, №12. – С. 2417–2422.

357. Callens F. Comparative EPR and ENDOR results on carbonate derived radicals in different host materials / F. Callens // *Nucleonika*. – 1997. – Vol. 42. – P. 565–578.
358. Cole T. Production of hydrogen atoms in teeth by X-irradiation / T. Cole, A. H. Silver // *Nature*. – 1963. – Vol. 200. – 700 p.
359. Соболев В.С. Физика апатита / В. С. Соболев // Новосибирск: Наука. – 1975. – 111 с.
360. Nosenko V.V. Effect of pre-annealing on NO_3^{2-} centers in synthetic hydroxyapatite / V.V. Nosenko, I.P. Vorona, S.S. Ishchenko, N.P. Baran, I.V. Zatovsky, N.A. Gorodilova, V.Yu. Povarchuk // *Radiation Measurements*. – 2012. – Vol. 47, №10. – P. 970–973.
361. Gross K. A. Efficient zinc incorporation in hydroxyapatite through crystallization of an amorphous phase could extend the properties of zinc apatites/ K. A. Gross, L. Komarovska, A. Viksna // *J. Austral. Ceram. Soc.* – 2013. – Vol. 49, №2. – P. 129-135.
362. Yamaguchi M. Stimulatory effect of zinc on bone-formation in tissue-culture / M. Yamaguchi, H. Oishi, Y. Suketa // *Biochem. Pharmacol.* 1987. – Vol. 36. – P. 4007–4012.
363. Moonga B.S. Zinc is a potent inhibitor of osteoclastic bone-resorption in-vitro / B.S. Moonga, D.W. Dempster // *J. Bone Mineral. Res.* – 1995. – Vol. 10. – P. 453–457.
364. Hernandez-Sierra J.F. The antimicrobial sensitivity of *Streptococcus mutans* to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold / J.F. Hernandez-Sierra, F. Ruiz, D. C.C. Pena, F. Martinez-Gutierrez, A.E. Martinez, A.J. Guillen, H. Tapia-Pérez, G.M. Castañón // *Nanomed-Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 10. – P. 237-240.
365. Ito A. Preparation, solubility, and cytocompatibility of zinc-releasing calcium phosphate ceramics / A. Ito, K. Ojima, H. Naito, N. Ichinose, T. Tateishi // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 50. – P. 178–183.

366. Kawamura H. Long-term implantation of zinc-releasing calcium phosphate ceramics in rabbit femora / H. Kawamura, T. Muramatsu, S. Miyakawa, N. Ochiai, T. Tateishi // J. Biomed. Mater. Res. – 2003. – Vol. 65A. – P. 468-474.
367. Slobodyanik N.S. Synthesis, characterization and adsorption properties of nanoparticules of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing hydroxyapatite. / N.S. Slobodyanik, N.Yu. Strutynska, E.S. Yanovska, A.I. Malysenko, I.V. Zatovsky, I.A. Nikolenko, A.I. Tarasenko // 34th International conference on vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International conference modern problems of surface chemistry. Book of abstracts. Kyiv. – 2014. – P. 176.
368. Long M. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective / M. Long, H.J. Rack // Biomater. – 1998. – Vol. 19. – P. 1621–1639.
369. Ong J.L. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: a review. / J.L. Ong, D.C.N. Chan // Biomed. Eng. – 1999. – 28. – P. 1–41.
370. Nosenko V. Structure of Biocompatible Coatings Produced from Hydroxyapatite Nanoparticles by Detonation Spraying / V. Nosenko, N. Strutynska, I. Vorona, I. Zatovsky, V. Dzhagan, S.Lemishko, M. Epple, O.Prymak, N. Baran, S.Ishchenko, Slobodyanik, N.Y. Prylutsky, N. Klyui, V. Temchenko // Nanosc. Res. Lett. – 2015. – Vol. 10, Is.1. – P. 1-7.
371. Van Doorslaer S. ^{31}P and ^1H powder ENDOR study of ozonide radicals in carbonated apatites, synthesized from aqueous solutions / S. Van Doorslaer, P. Moens, F. Cailens, P. Matthys, R. Verbeeck // Appl. Magn. Reson. – 1996. – Vol. 10. – P. 87–102.
372. Fanovich M.A. Structural analysis of modified hydroxyapatite / M.A. Fanovich, M.S. Castro, J.M. Lopez // Mater. Res. Bull. – 2001. – Vol. 36. – P. 487–496.

373. Pietak A.M. Electron spin resonance in silicon substituted apatite and tricalcium phosphate // A.M. Pietak, J.W. Reid, M. Sayer // *Biomater.* –2005. – Vol. 26. – P. 3819–3830.
374. Fattibene P. EPR dosimetry with tooth enamel: a review / P. Fattibene, F. Callens // *Appl. Radiat. Isot.* – 2010. – Vol. 68. – P. 2033–2116.
375. Aragno D. Mechanically induced EPR signals in tooth enamel / D. Aragno, P. Fattibene, S. Onori // *Appl. Radiat. Isot.* – 2001. – Vol. 55. – P. 375–382.
376. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури / Н.Ю.Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, Я.Ю. Ковба // *Укр. хім. жур.* – 2014. – Т.80, №1. – С. 11-14.
377. Kim M. S. Optical properties of $\text{Ca}_9\text{Bi}_{0.4}\text{VO}_4$ crystal / M. S. Kim, S. M. Park, H. K. Kim // *J. Indust. Eng. Chem.* – 2000. – Vol. 6 (3). – P. 144-146.
378. Lazoryak B. I. Phase transition of ferroelectric into ionic conductor in nonlinear optical vanadates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ / B. I. Lazoryak, A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich // *Dokl. Akad. Nauk.* – 2002. – Vol. 384 (6). – P. 780-784.
379. Леонидов И. А. Система $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - Na_3VO_4 - LaVO_4 / И. А. Леонидов, Л. Л. Сурат, О. Н. Леонидова, Р. Ф. Самигуллина // *Журн. неорг. хим.* – 2003. – Т.48, №11. – С.1872-1876.
380. Evans J.S.O. Synthesis and structure of $\text{ACa}_9(\text{VO}_4)_7$ compounds, A = Bi or a rare earth / J.S.O. Evans, J. Huang, A. W. Sleight // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 157. – P. 255-260.
381. Orlova A. I. Lanthanides in phosphates with the structure of whitlockite mineral [analog of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] / A.I. Orlova, M.P. Orlova, E.M. Solov'eva, E.E. Loginova, V.T. Demarin, G.N. Kazantsev, S.G. Samoilov, S.V. Stefanovskii // *Radiochemistry.* – 2006. – Vol. 48. – P. 561-567.
382. Baumer V.N. Growth, Structure and characterization of solid solution $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ single Crystals / V.N. Baumer, M.B. Kosmyna, P.V. Mateichenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I. Ogorodnyk, N. Slobodyanik, A.N. Shekhovtsov, N. Strutynska, I. Zatovsky // *Oxide Materials for*

- Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 22-23.
383. Струтинська Н.Ю. Взаємодія у розплавлених системах $M^I\text{PO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{-}M^I\text{Cl}$, $M^I\text{ – Li, Na, K}$. / Н.Ю.Струтинська, О.В. Лівіцька, М.С. Слободяник, І.В. Затовський // Доп. НАН України – 2014. – №7, – С. 127-131.
384. Лівіцька О.В. Взаємодія у системах $M^I\text{PO}_3\text{-}M^{II}\text{O-}M^I\text{NO}_3$, де $M^I\text{ – Li, Na, K}$; $M^{II}\text{ – Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Укр. хім. жур. – 2014. – Т.80, №7-8. – С. 84-86.
385. Livitska O. V. The double phosphates $M^IM^{II}\text{PO}_4$ ($M^I\text{ – Na, K}$; $M^{II}\text{ – Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) – synthesis from chloride melts and characterization. / O. V. Livitska, N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik // Cryst. Res. Technol. – 2015. – Vol. 50, №8. – P. 626–632.
386. Wang B. Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of a polycrystalline lithium phosphorus oxynitride with the $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ structure // B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 115. – P. 313-323.
387. Hunt Y.N. Monoclinic $\text{NaZnPO}_4\text{-ABW}$, a new modification of the zeolite ABW structure type containing elliptical eight-ring channels / Y.N. Hunt, T.A. Harrison // Microp. Mesop. Mater. – 1998. – Vol. 23, Is.3-4. – P. 197-202.
388. Wallez G. Potassium-zinc monophosphate: an original polymorphic tridymite derivate / G. Wallez, F. Lucas, J.-P. Sournon, M. Querton // Materials Research Bulletin. – 1999. – Vol. 34, Is. 8. – P. 1251–1261.
389. Belkhiria M.S. Structure of $\text{Na}_3\text{Fe(PO}_4)_2$ from powder X-ray data / M.S. Belkhiria, S. Laaribi, A.B. Amara, M.B. Amara // Ann. Chim. Sci. Mat. – 1998. – Vol. 23. – P. 117-120.
390. El Maadi A. Knoevenagel condensation catalyzed by $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$. Synthesis of (E)-methyl- α -cyanocinnamates in high yields / A. El Maadi, C.L. Matthiesen,

- P. Ershadi, J. Baker, D.M. Herron, E.M. Holt // *J. Chem. Crystal.* – 2003. – Vol. 33, Is. 10. – P. 757-763.
391. Avdeev M. Magnetic structures of NaFePO_4 maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries / M. Avdeev, Z. Mohamed, C.D. Ling, J. Lu, M. Tamaru, A. Yamada, P. Barpanda // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 8685–8693.
392. Hammond R. Structural chemistry of NaCoPO_4 / R. Hammond, J. Barbier // *Acta Cryst.* – 1996. – B52. – P. 440-449.
393. Alkemper J. The crystal structures of NaMgPO_4 , $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Na}_{18}\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_{18}$: new examples for glaserite related structures / J. Alkemper, H. Fuess // *Z. Kristallogr.* – 1998. – Vol. 213. – P. 282-287.
394. Lujan M. Crystal growth and X-ray structure of metastable $\alpha\text{-KCoPO}_4$ / M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // *Z. Naturforsch.* – 1994. – Vol. 49. – P. 1256–1262.
395. Fischer P. Crystal structure and magnetic ordering in magnetoelectric KNiPO_4 investigated by means of X-ray and neutron diffraction / P. Fischer, M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // *Ferroelectrics.* – 1994. – Vol. 162. – P. 37-44.
396. Livitska O. Nitrate (chloride) melts as media for crystal growth of complex phosphates of alkali and trivalent metals / O. Livitska, N. Strutynska, I. Zatovsky, Eu. Odinets, N. Slobodyanik // *J. Cryst. Growth.* – 2016. – Vol. 434. – P 30–35.
397. Huang H. Two Bi-based phosphate photocatalysts: crystal structure, optical property and photocatalytic activity / H. Huang, G. Chen, Y. Zhang // *Inorg. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 44. – P. 46–49.
398. Mairesse G. Order-disorder transition in $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ / G. Mairesse, M. Drache, G. Nowogrocki, F. Abraham // *Phase Transitions: A Multinational J.* – 1990. – Vol. 27. – P. 91-105.
399. Gupta P. Spectral and surface investigations on Eu^{3+} doped $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ nanophosphor: A promising orange–red phosphor for white light-emitting

- diodes / P. Gupta, A.K. Bedyal, V. Kumar, Y. Khajuria, V. Kumar, E. Coetsee-Hugo, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 36, Is.5. – P. 996-1001.
400. Струтинская Н.Ю. Взаимодействие $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ с нитратными (хлоридными) расплавами щелочных металлов / Н.Ю. Струтинская, О.В. Ливицкая, И.В. Затовский, Н.С. Слободяник // *Журнал неорг. химии*. – 2014. – №9. – С. 1148-1152.
401. Livitska O. V. Chemical Interaction of Phosphates $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ with Melted $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ or $\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ (M^{I} – Li, Na, K; M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) / O. V. Livitska, N. Yu. Strutynska, I V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik // *Solid State Phen.* – 2015. – Vol. 230. – P. 297-302.
402. Olbertz A. Redetermination of the crystal structure of nickel cyclotetraphosphate, $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and of cobalt cyclotetraphosphate, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ / A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess // *Zeitschr fuer Kristall. - New Cryst. Struct.* – 1998. – Vol. 213. – P. 241–242.
403. Ramakrishnan V. Vibrational spectra of Cu(II) and Co(II) tetrametaphosphates / V. Ramakrishnan, G. Aruldas, A. Bicotto // *Infrared Phys.* – 1985. – Vol. 25, Is. 5. – P. 665-670.
404. Galois L. Spectroscopy of five-coordinated nickel (II) in potassium-nickel phosphate XANES and Crystal Field / L. Galois, G. Calas // *Mat. Res. Bull.* – 1993. – Vol. 28. – P. 221-228.
405. Livitska Ok. The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization // Ok. Livitska, N. Strutynska, Ol. Livitska, N. Slobodyanik // *Functional Materials*. – 2017. – 24, №3 – P. 269-273.
406. Shinde K.N. Combustion synthesis of Ce^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} activated NaCaPO_4 phosphors / K.N. Shinde, S.J. Dhoble, A. Kumar // *J. Rare Earths*. – 2011. – Vol. 29. – P. 527-535.

407. Yang Z. A novel green-emitting phosphor $\text{NaCaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ for white LEDs / Z. Yang, G. Yanga, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu // *Mater. Lett.* – 2008. – Vol. 62. – P. 1884-1886.
408. Grandh B.K. Effect of sintering atmosphere and lithium ion co-doping on photoluminescence properties of $\text{NaCaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor / B.K. Grandh, V. R. Bandi, K. Jang, H. S. Lee, D. Shin, S. S. Yi, J. Jeon // *Ceram. Internat.* – 2012. – Vol. 38. – P. 6273-6279.
409. Wang Y. Enhanced green emission of Eu^{2+} by energy transfer from the $^5\text{D}_3$ level of Tb^{3+} in NaCaPO_4 / Y. Wang, M. G. Brik, P. Dorenbos, Y. Huang, Y. Tao, and H. Liang // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 7002-7009.
410. Wang Y. Luminescence of Ce^{3+} activated NaCaPO_4 under VUV–UV and X-ray excitation / Y. Wang, J. Zhang, D. Hou, H. Liang, P. Dorenbos, S. Sun, Y. Tao // *Optical Materials.* – 2012. – Vol. 34. – P. 1214–1218.
411. Hu J. Luminescence spectroscopy and energy transfer in $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ -doped KCaPO_4 phosphors / J. Hu, H. Xie, Y. Huang, D. Wei, H. J. Seo // *Appl. Phys. B.* – 2014. – Vol. 114. – P. 461-466.
412. Zhang S. Tunable red luminescence of Mn^{2+} -doped NaCaPO_4 phosphors / S. Zhang, Y. Huang, W. Kai, Liang Shi, H.J. Seo // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2010. – Vol. 13. – P. J11-J14.
413. Shinde K.N. Photoluminescence studies of $\text{NaCaPO}_4\text{:RE}$ ($\text{RE} = \text{Dy}^{3+}$, Mn^{2+} or Gd^{3+}) / K.N. Shinde, S.J. Dhoble, A. Kumar // *Physica B.* – 2011. – Vol. 406. – P. 94-99.
414. Yima D.K. Preparation and photoluminescence properties of $\gamma\text{-KCaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors for near UV-based white LEDs / D.K. Yima, I.S. Cho, C.W. Lee, J.H. Noh, H.S. Roh, K.S. Hong // *Opt. Mater.* – 2011. – Vol. 33. – P. 1036-1040.
415. Grandhe B.K. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{NaCaPO}_4\text{:Eu}$ phosphors prepared in a non-reducing atmosphere / B.K. Grandhe, V.R. Bandi, K. Jang, S.S. Kim, D.S. Shin, Y.I. Lee, J.M. Lim, T. Song // *J. Alloys and Comp.* – 2011. – Vol. 509. – P. 7937-7942.

416. Ratnam B.V. Synthesis and luminescent features of $\text{NaCaPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ green phosphor for near UV-based LEDs / B.V. Ratnam, M. Jayasimhadri, G. Bhaskar Kumar, Kiwan Jang, S.S. Kim, Y.I. Lee, J.M. Lim, D.S. Shin, T.K. Song // *J. Alloys and Comp.* – 2013. – Vol. 564. – P. 100-104.
417. Guan L. Synthesis and optical properties of $\text{KCaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor / L. Guan, C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, G. Fu // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – Vol. 46. – P. 1496-1499.
418. Zhang S. The spectroscopy and structural sites of Eu^{2+} ions doped KCaPO_4 phosphor / S. Zhang, Y. Huang, H.J. Seo // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – Vol. 157. – P. J261-J266.
419. Qin C. Thermal stability of luminescence of $\text{NaCaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor for white-light-emitting diodes / C. Qin, Y. Huang, L. Shi, G. Chen, X. Qiao, H.J. Seo // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42. – P. 185105-185109.
420. Pang R. Luminescent properties of a new blue long-lasting phosphor $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Y}^{3+}$ / R. Pang, C. Li, S. Zhang, Q. Su // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 113. – P. 215-218.
421. Hao Z. Phase dependent photoluminescence and energy transfer in $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white LEDs / Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, Y. Luo, X. Ren, X. Wang // *J. Lumin.* – 2008. – Vol. 128. – P. 941-944.
422. Ta N. Combustion synthesis of $\text{Ca}_{1.95}\text{P}_2\text{O}_7\text{:0.05Eu}^{2+}$ blue phosphor for near ultraviolet excitation / N. Ta, D. Chen // *J. Alloys and Comp.* – 2009. – Vol. 484. – P. 514-518.
423. Hong J. H. Efficient and selective conversion of methyl lactate to acrylic acid using $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ composite catalysts / J. H. Hong, J. M. Lee, H. Kim, Y. K. Hwang, J. S. Chang, S. B. Halligudi, Y. H. Han // *Appl. Catalysis A: General.* – 2011. – Vol. 396. – P. 194-200.
424. Song E. Nonradiative energy transfer from Mn^{2+} to Eu^{3+} in $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7\text{:Mn, Eu}$ phosphor / E. Song, W. Zhaon, X. Dou, Y. Zhua, S. Yi, H. Min // *J. Lumin.* – 2012. – Vol. 132. – P. 1462–1467.

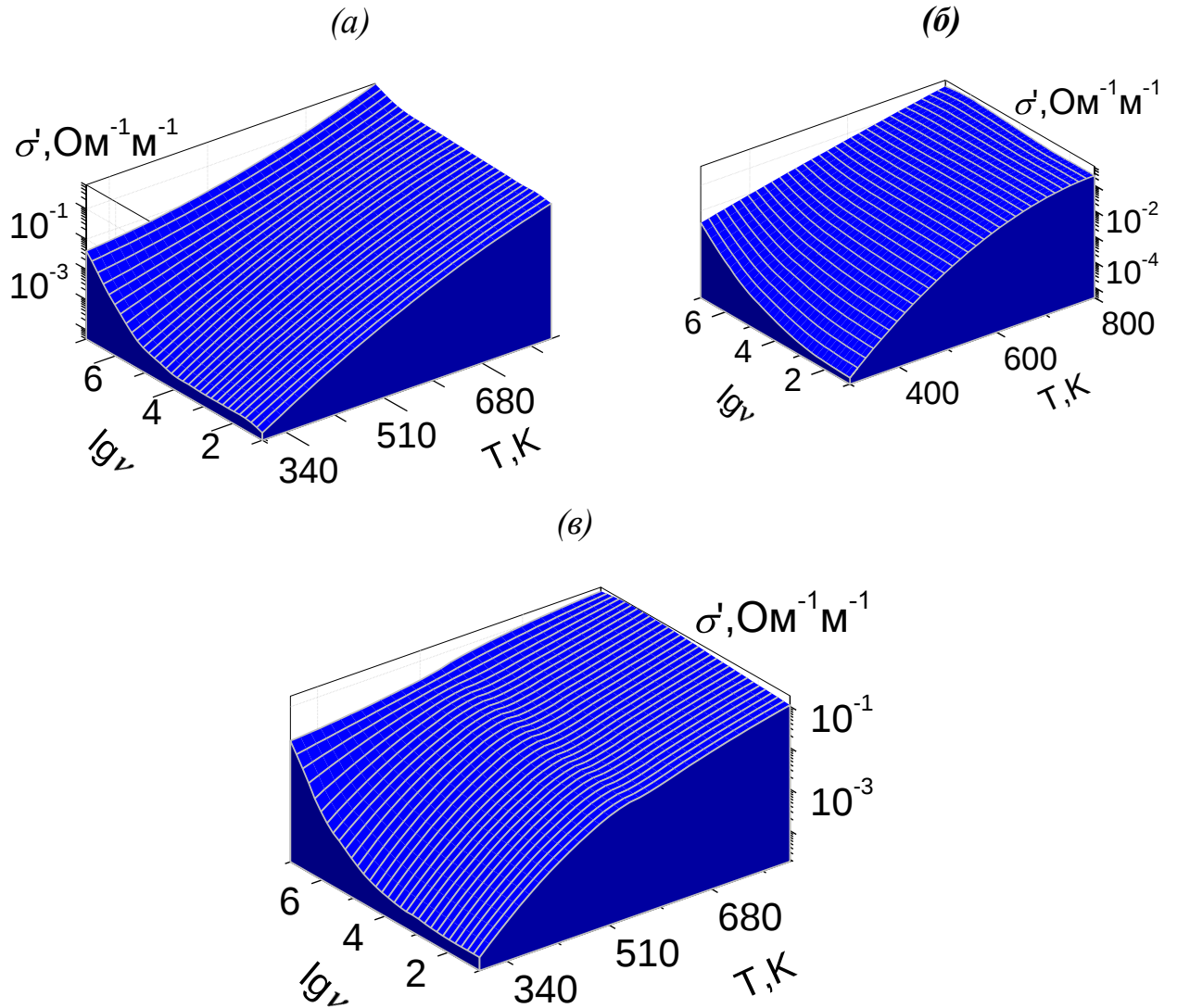
425. Bennazha J. $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, a new catalyst for Knoevenagel reaction / J. Bennazha, M. Zahouily, S. Sebti, A. Boukhari, E.M. Holt // *Catalysis Commun.* – 2001. – Vol. 2. – P. 101-104.
426. Zahouily M. $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, a new catalyst for Michael addition / M. Zahouily, Y. Abrouki and A. Rayadh // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – P. 7729-7730.
427. Zahouily M. $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, a new catalyst for the synthesis of unsaturated arylsulfones / M. Zahouily, M. Salah, J. Bennazha, A. Rayadha, S. Sebti // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44. – P. 3255-3257.
428. Song E. White light emitting from single phased $\text{K}_2\text{Ca}_{1-x-y}\text{P}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ phosphors under UV excitation / E. Song, W. Zhao, G. Zhou, X. Dou, H. Ming, C. Yi // *Current Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 11. – P. 1374-1378.
429. Wani J. A. Synthesis and photoluminescence property of RE^{3+} activated $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ phosphor / J. A. Wani, N. S. Dhoble, N.S. Kokode, S.J. Dhoble // *Adv. Mat. Lett.* – 2014. – Vol. 5(8). – P. 459-464.
430. Chiu Y. C. $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$: an intense near-ultraviolet converting blue phosphor for white light-emitting diodes. / Y. C. Chiu, W. R. Liu, C. K. Chang, C. C. Liao, Y. T. Yeh, S. M. Janga and T. M. Chen // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 1755-1758.
431. Wang D. Y. Anomalous luminescence from Yb^{2+} -doped $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ / D. Y. Wang, Y. C. Chiu, C. H. Huang, Y. C. Wu, T. M. Chen // *J. Luminescence.* – 2014. – Vol. 148. – P. 151-155.
432. Yu R. Preparation and luminescence of blue-emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ for n-UV white LEDs / R. Yu, C. Guo, T. Li, Y. Xu // *Current Applied Physics.* – 2013. – Vol. 13. – P. 880-884.
433. Chiu Y. C. Intense blue-emitting $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for near-ultraviolet converting white light-emitting diodes / Y. C. Chiu, W. R. Liu, C. K. Chang, C. C. Liao, Y. T. Yeh, S. M. Jang, T. M. Chen // *J. Rare Earths.* – 2010. – Vol. 28. – P. 250-253.

ДОДАТОК А

До Розділу 3

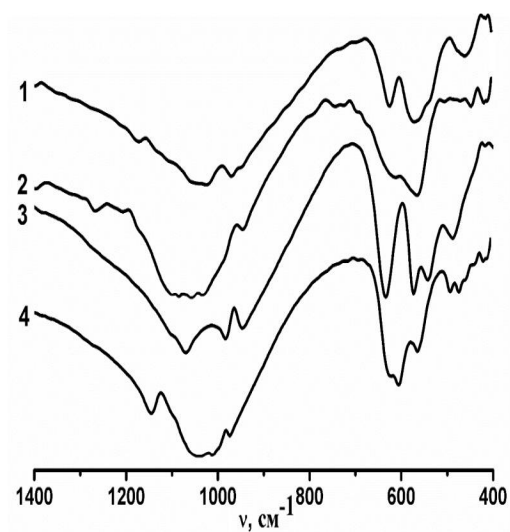
Додаток 3.1.

Температурно-частотні залежності питомої електропровідності для фосфатів: $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ (б) та $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ (в).



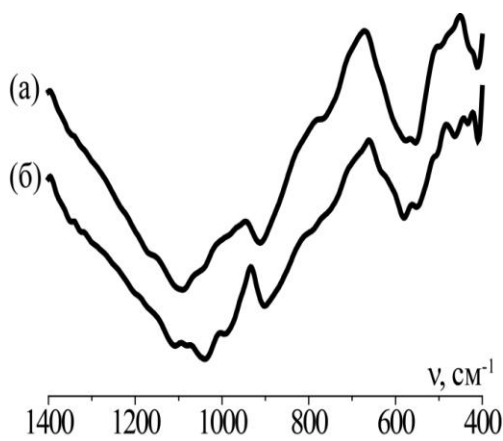
Додаток 3.2.

ІЧ-спектри фосфатів $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$,
 $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}$ – крива 1, Co – крива 2, Ni – крива 3, Zn – крива 4)

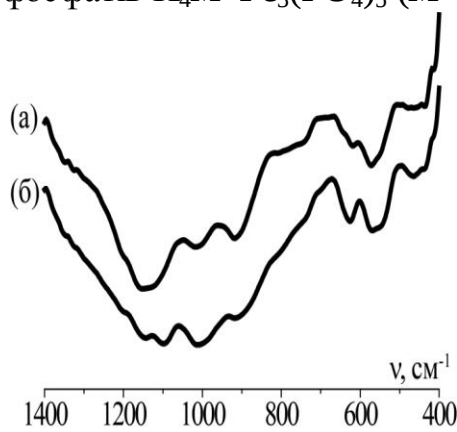


Додаток 3.3.

ІЧ-спектри фосфатів $\text{KM}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$: $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}$ (а) та Ni (б).



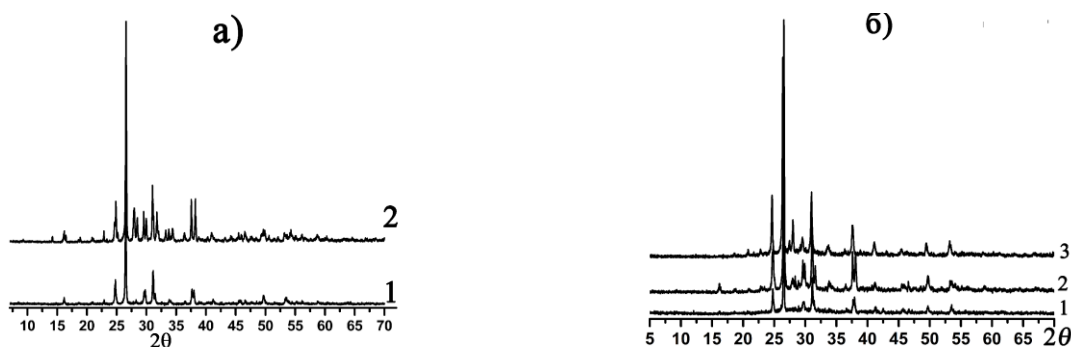
ІЧ-спектри ортофосфатів $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}$ (а), Ni (б)).



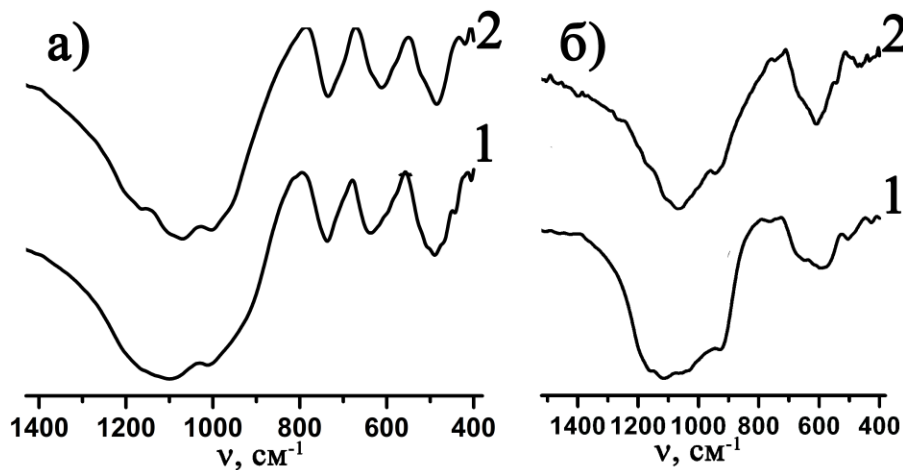
Додаток 3.4.

Порошкові рентгенограми синтезованих ортофосфатів:

$\text{Rb}_2M^{II}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{Rb}_2M^{II}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (б) (M^{II} – Co (1), Zn (2), Mg (3)).



Інфрачервоні спектри фосфатів $\text{Rb}_2M^{II}_2M^{III}(\text{PO}_4)_3$
(M^{III} – Al (а), Ga (б); M^{II} – Mg (1), Zn (2)).

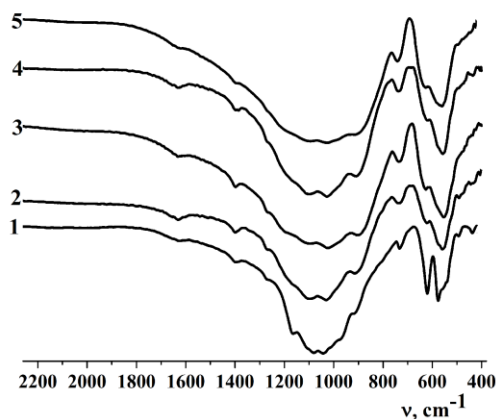


Додаток 3.5.

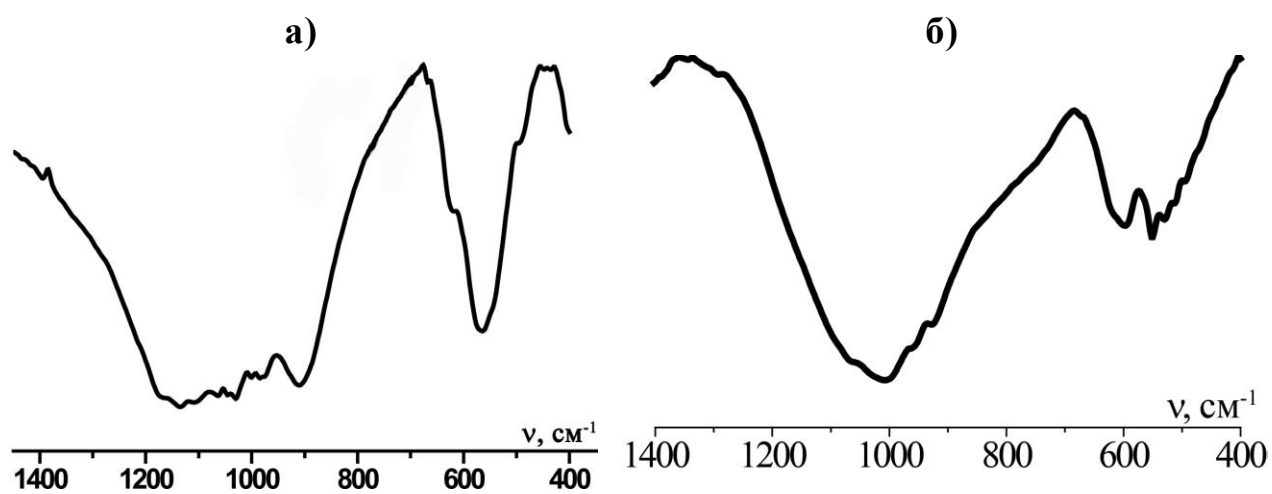
ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 1),

$\text{Na}_{3,8}\text{Li}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 2), $\text{Na}_3\text{LiCoFe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 3),

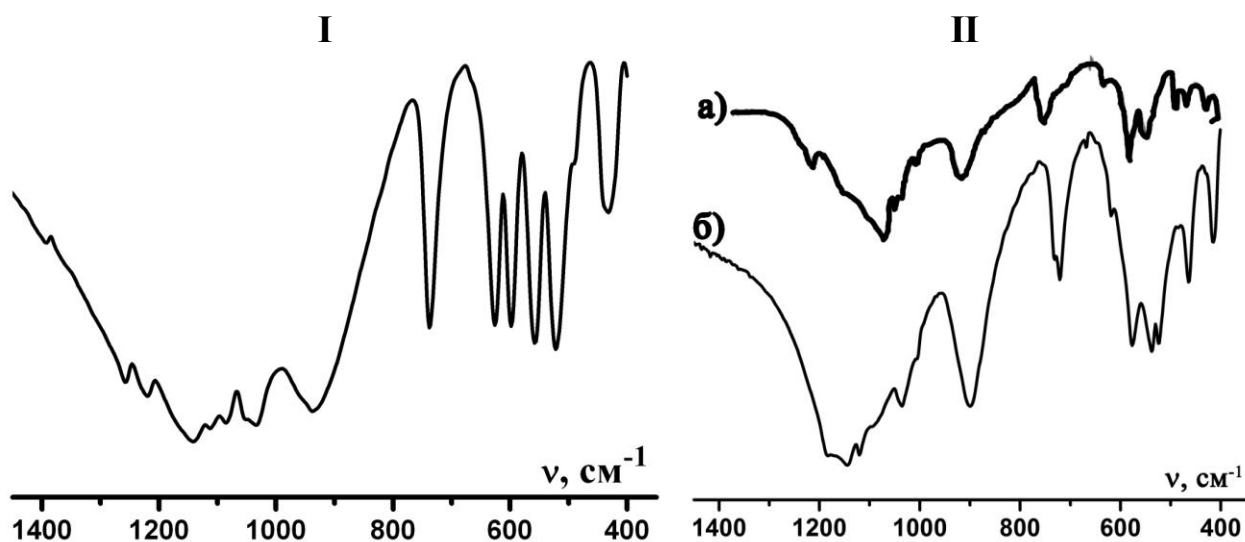
$\text{Na}_{3,8}\text{K}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 4), $\text{Na}_3\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 5).



ІЧ-спектри для $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (а) та YPO_4 (б).



ІЧ- спектри синтезованих дифосфатів: I – NaFeP_2O_7 та II – KFeP_2O_7 (а),
 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (б).



До Розділу 4

Додаток 4.1.

Результати РСА кристалів $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn)

	$\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$
Параметри ґратки			
Сингонія	ромбодрична	ромбодрична	ромбодрична
Просторова група	$R \bar{3}c$	$R3_2$	$R3_2$
a , (Å)	8,8694(2)	8.8570(4)	8.74631(13)
c , (Å)	21,6074(7)	21.2865(19)	21.1534(3)
V , (Å ³)	1472,05(7)	1446.13(16)	1401.39(4)
Z	6	6	6
$\rho_{\text{розр}}$, г/см ³	3,212	3.161	3.044
Розміри кр-лу (мм)	0,10×0,10×0,08	0.12×0.1×0.08	Порошок у кюветі
Умови експерименту			
Дифрактометр	XCalibur 3 CCD	XCalibur 3 CCD	Shimadzu LabX XRD-6000
Довжина хвилі (Å)	0.71073	0.71073	1.540598
Монохроматор	графітовий	графітовий	графітовий
Метод зйомки	$\varphi - \omega$ скан.	$\varphi - \omega$ скан.	Сканування з кроком $2\theta=0.02^\circ$
μ (mm ⁻¹)	3,589 mm ⁻¹	2.21	-
Поправка на поглинання	мультіскан	мультіскан	-
T_{min} , T_{max}	0,7212, 0,7952	0.735, 0.803	-
Кількість відбиттів	8867	9003	-
Незалежних відбиттів	8687	1428	
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$		1276	
R_{int}		0.048	
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.25-34.98	3.3-35.0	5.045-100.045(2 θ)
$h =$, $k =$, $l =$	-14→14, -13→14, -34→34.	-13→14, -14→14, -33→34	
F(000)		1338	
Вирішення та уточнення			
Метод вирішення	прямий	прямий	Вихідна модель
Уточнення	-	-	Рігвельд
$R_1(\text{all})$	0,0333	0.028	
R_p , R_{wp}	-	-	7.643; 10.400
R_F ; wR_{exp}	-	-	3.52; 3.038
R_{Bragg} ; χ^2	-	-	8.039; 13.177
wR_2	0,0717	0.058	-
S	1,227	1.07	-
К-ть параметрів		69	110
$(\Delta\rho)_{\text{max,min}}$ (e·Å ⁻³)		0.51, -0.52	
Параметр Флека		0.14(2)	

Координати атомів та заселення позицій для фосфатів
 $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{Na}_4\text{MgAl}(\text{PO}_4)_3$ (II) та $\text{Na}_{3,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ (III)

Атом	Фосфат	Позиція	Заселеність	x/a	y/b	z/c
Na1	I	9d	1	0	0.65662(17)	0
	II			0	0.6483(11)	0
	III	6b	0,848	0	0	0
Na2	I	6c	1	0	0	0.25057(9)
	II			0	0	0.2461(6)
	III	18e	0,853	0,63677(18)	0	1/4
Na3	I	9e	1	-0.04500(15)	0.28833(15)	1/6
	II			-0.0371(11)	0.2962(11)	1/6
	III	-	-	-	-	-
M ^{II} 1	I	6c	1	0	0	0.10014(3)
	II			0	0	0.1012(5)
	III (Mn/Fe)	12c	0,2/0,8	0	0	0,148948(2)
Al1	I	6c	1	1/3	2/3	0.06515(5)
	II			1/3	2/3	0.0639(5)
	III	-	-	-	-	-
P1	I	9d	1	0	0.31400(9)	0
	II			0	0.3063(8)	0
	III	18e	1	0,29637(7)	0	1/4
P2	I	9e	1	1/3	0.38519(9)	1/6
	II			1/3	0.3838(8)	1/6
O1	I	18f	1	-0.0362(2)	0.1975(2)	0.05746(8)
	II			-0.0349(11)	0.1844(14)	0.0561(4)
	III	36f	1	0,1887(2)	-0,0197(3)	0,19242(8)
O2	I	18f	1	0.16096(19)	0.49742(19)	0.00749(8)
	II			0.1637(17)	0.4900(13)	0.0072(4)
	III	36f	1	0,18883(19)	0,17055(18)	0,08615(7)
O3	I	18f	1	0.3236(2)	0.4795(2)	0.10793(8)
	II			0.3344(10)	0.4777(12)	0.1067(3)
O4	I	18f	1	0.17034(19)	0.20405(19)	0.17124(7)
	II			0.1629(16)	0.1962(12)	0.1676(4)

Додаток 4.2.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані фактори узгодження для $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$)

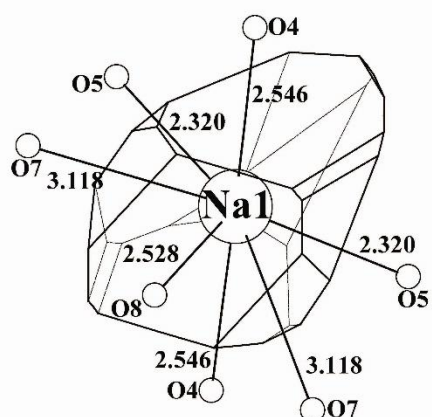
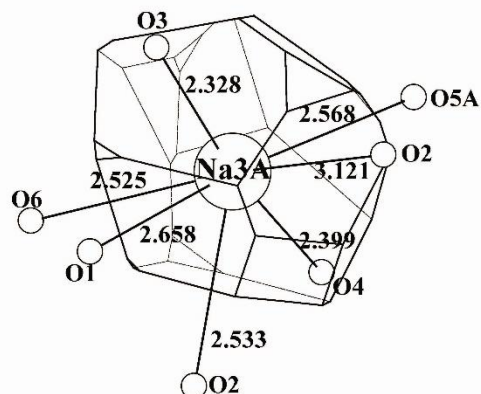
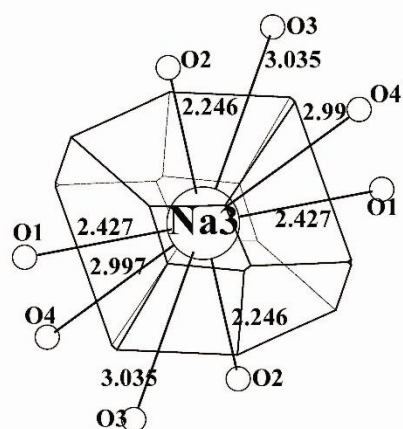
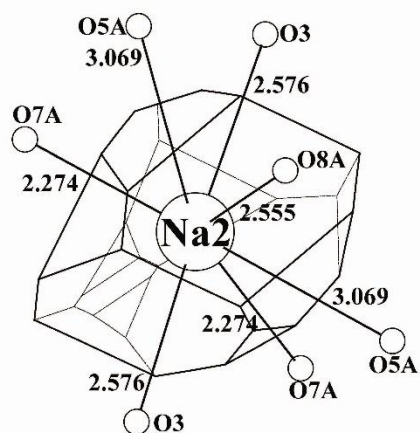
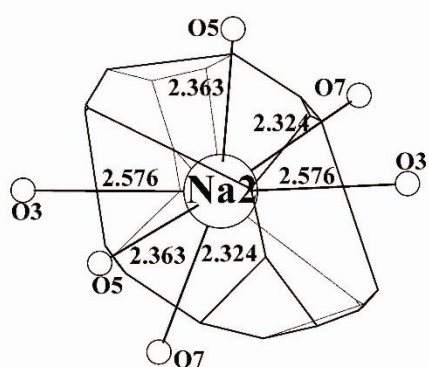
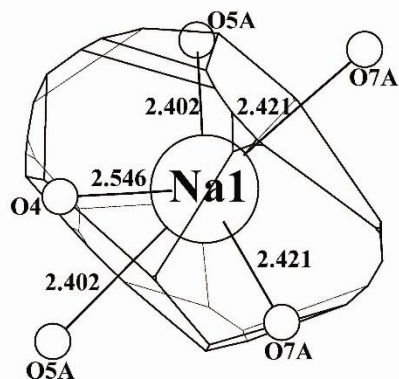
Сполука	$\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$
Сингонія	орторомбічна	орторомбічна
Просторова група	<i>Pnab</i> (№60)	<i>Pnab</i> (№60)
Параметри комірки, (Å)	$a = 17,4455(7); b = 10,6066(4); c = 6,4854(2)$	$a = 17,4821(5); b = 10,6383(3); c = 6,5020(2)$
$V, (\text{Å}^3)$	1200,04(8)	1209,24(6)
Z	4	4
$\rho_{\text{розрах.}} (\text{г/см}^3)$	3,302	3,428
Розміри кристалу (мм)	0,15×0,02×0,02	0,12×0,02×0,01
Довжина хвилі (Å)	0,71073	0,71073
$\mu (\text{мм}^{-1})$	4,473	5,798
$T_{\text{мін}}; T_{\text{макс}}$	0,8573; 0,8932	0,8327; 0,9082
Кількість відбиттів	17901	19566
Незалежних відбиттів	2254	2277
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1682	2017
$R_{\text{інт.}}$	0,0628	0,0447
$\theta_{\text{макс}} (^\circ)$	32,99	32,99
h, k, l	$-26 \rightarrow 26, -9 \rightarrow 16, -9 \rightarrow 9$	$-26 \rightarrow 26, -16 \rightarrow 16, -9 \rightarrow 9$
$F(000)$	1164,4	1211,2
Метод вирішення	прямий	прямий
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0407	0,0263
$R_1(\text{all})$	0,0612	0,0311
wR_2	0,099	0,0678
$S(\text{Goof})$	1,065	1,075
Кількість параметрів	158	146
Кількість обмежень	3	3
Поправка на екстинкцію	-	-
$(\Delta\rho)_{\text{макс, міні}} (\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	1,199; -0,871	0,919; -0,809

Координати атомів у структурах фосфатів $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{M}^{\text{III}}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (M^{III} – Al (I) та Ga – (II))

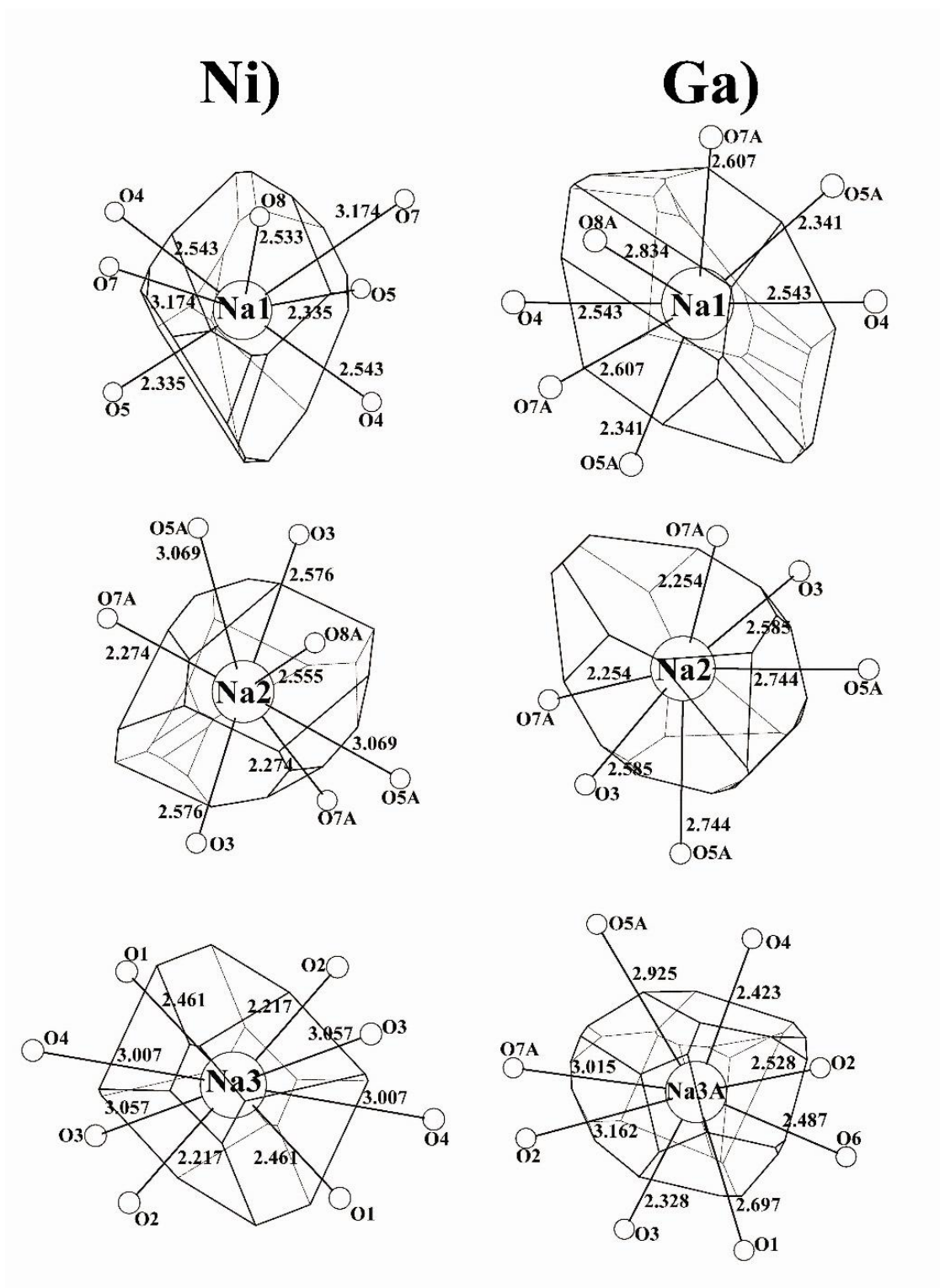
Атом	Позиція	Фосфат	Заселеність	x/a	y/b	z/c	Атом	Позиція	Фосфат	Заселеність	x/a	y/b	z/c
Na(1)	4a	I	0,808	0,75000	0,2854(2)	1,00000	O(3)	4a	I	1	0,60575(13)	0,2217(2)	0,4187(3)
		II	0,788	0,75000	0,2854(2)	1,00000			II	1	0,60618(8)	0,22202(13)	0,4125(2)
Na(2)	4a	I	0,887	0,75000	0,2061(3)	0,50000	O(4)	4a	I	1	0,60506(13)	0,2781(2)	1,0449(3)
		II	0,928	0,75000	0,2043(18)	0,50000			II	1	0,60534(8)	0,27775(14)	1,0385(2)
Na(3)	4a	I	0,24	0,551(2)	0,0017(10)	0,499(3)	O(5)	4a	I	0,8533	0,69350(17)	0,3654(3)	0,7044(4)
		II	0,33	0,5582(11)	0,0032(5)	0,491(2)			II	0,9406	0,69403(9)	0,36301(15)	0,6996(2)
Na(3A)	4a	I	0,59	0,5957(11)	0,0029(4)	0,423(2)	O(5A)	4a	I	0,1467	0,6640(12)	0,3949(18)	0,774(3)
		II	0,49	0,5987(11)	0,0035(4)	0,4160(17)			II	0,0594	0,6742(17)	0,375(3)	0,742(5)
(Ni/M ^{III})1	4a	I	0,8533/0,1468	0,59919(2)	0,24451(3)	0,73157(6)	O(6)	4a	I	1	0,61299(1)	0,4989(2)	0,4635(4)
		II	0,9406/0,0594	0,59893(1)	0,24281(2)	0,72604(4)			II	1	0,61287(9)	0,49851(13)	0,4645(3)
(Ni/M ^{III})2	4a	I	0,647/0,353	0,50000	0,50000	0,50000	O(7)	4a	I	0,8533	0,6678(2)	0,5921(3)	0,7884(5)
		II	0,477/0,523	0,50000	0,50000	0,50000			II	0,9406	0,66745(10)	0,58863(15)	0,7921(2)
P(1)	4a	I	1	0,44399(4)	0,24851(7)	0,73391(1)	O(7A)	4a	I	0,1467	0,6954(9)	0,6205(15)	0,714(3)
		II	1	0,44359(3)	0,24785(4)	0,72824(7)			II	0,0594	0,6900(17)	0,612(3)	0,733(4)
P(2)	4a	I	1	0,67657(4)	0,49568(7)	0,61824(1)	O(8)	4a	I	0,8533	0,75000	0,5463(4)	0,50000
		II	1	0,67687(3)	0,49424(4)	0,61931(7)			II	0,9406	0,75000	0,5473(2)	0,50000
O(1)	4a	I	1	0,50241(11)	0,35965(19)	0,7045(3)	O(8A)	4a	I	0,1467	0,75000	0,447(2)	0,50000
		II	1	0,50289(7)	0,35799(13)	0,70134(19)			II	0,0594	0,75000	0,519(6)	0,50000
O(2)	4a	I	1	0,49972(12)	0,1343(2)	0,7677(3)							
		II	1	0,49918(8)	0,13347(13)	0,7619(2)							

Додаток 4.3.

Поліедри Вороного-Діріхле для катіонів натрію за умови заселення позиції $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1$ нікелем або алюмінієм в структурі $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Al}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

Ni)**Al)**

Поліедри Вороного-Діріхле для катіонів натрію за умови заселення позиції $(\text{Ni}/\text{M}^{\text{III}})_1$ нікелем або галієм в структурі $\text{Na}_{3,35}\text{Ni}_{2,35}\text{Ga}_{0,65}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$



Додаток 4.4.

Умови проведення РСА, параметри комірки та фактори збіжності
для $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Сингонія (пр.гр)	Моноклинна (C_12/c)
Параметри комірки (Å)	$a = 12,4263(14)$; $b = 12,7567(9)$; $c = 6,4930(7)$; $\beta = 114,810(13)$
V (Å ³)	934,27
Z	2
$\rho_{\text{розрах.}}$ (г/см ³)	3,315
μ (мм ⁻¹)	3,611
T_{min} ; T_{max}	0,8724; 0,9532
Кількість відбиттів	6500
Незалежних відбиттів	1618
$\theta_{\text{min.}}$, $\theta_{\text{max.}}$ (°)	3,19, 32,0
$\langle h \rangle$; $\langle k \rangle$; $\langle l \rangle$	-18, 18; -18, 16; -9, 9
Метод вирішення	прямий
$R_1(\text{all})$	0,0799
wR_2	0,1491
$S(\text{Goof})$	1,066
Кількість параметрів	1618
Поправка на поглинання	мультіскан
$(\Delta\rho)_{\text{max, min}}$ (e·Å ⁻³)	1,207; -1,027

Координати та ізотропні параметри атомів для $\text{Na}_{2,5}\text{CaFe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Атом	Заселеність	Позиція	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}^*(\text{Å}^2)$
Na1	0.50	4e	0	0.26978	0.25	0.0201
Na2	1	4b	0.5	0	0	0.0311
Na3	1	4e	0	0.0201	0.75	0.0549
Ca1	0.50	4e	0	0.26978	0.25	0.0201
Ca2	0.25	8f	0.22952	0.15495	0.15000	0,02715
Fe1	0.75	8f	0.22952	0.15495	0.15000	0.02715
P1	1	4e	0	0.27310	0.75	0.0239
P2	1	8f	0.23990	-0.10241	0.13431	0.02271
O1	1	8f	0.05598	0.20294	0.9600	0.0254
O2	1	8f	0.0893	0.34475	0.7105	0.0464
O3	1	8f	0.36707	-0.08361	0.1749	0.0361
O4	1	8f	0.1771	0.0023	0.1214	0.0469
O5	1	8f	0.1746	-0.16212	-0.0920	0.0381
O6	1	8f	0.23716	-0.17108	0.3283	0.0301

Додаток 4.5.

Умови проведення РСА, параметри комірки та фактори збіжності

для $K_{3.8}Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO_4)_5$

Кристалографічні параметри:		Умови зйомки:	
Сингонія	Тетрагональна	Дифрактометр:	XCalibur-3
Просторова група	$P-42_1/c$	Довжина хвилі (Å)	0.71073
Параметри комірки:		μ (мм ⁻¹)	4.903
a , Å	9.6622(6)	$T_{min}; T_{max}$	0.5624; 0.7428
b , Å	9.6622(6)	К-ть відбиттів	14788
c , Å	9.3800(10)	Незал. відбиттів	1935
V , (Å ³)	875.70(12)	$R_{int.}$	0.0636
Z	2	θ_{max} (°)	35
$\rho_{розр.}$ (г/см ³)	3.222	h, k, l	-15→15, -15→15, -15→15
Розміри кристалу (мм)	0,12×0,10×0,05	$F(000)$	826
Результати уточнення:			
Метод вирішення	прямий	Вагова схема:	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0500P)^2+0.8951P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)$
$R_1(all)$	0.0455		
wR_2	0.0954	К-ть параметрів	82
$S(Goof)$	1.04	Кількість обмежень	1
Поправка на екст-ю	-	$(\Delta\rho)_{max, min}$ (e·Å ⁻³)	0.151; -0.996

Координати та ізотропні параметри атомів для $K_{3.8}Ni_{0.8}Fe_{3.2}(PO_4)_5$

Атом	Заселеність	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}^* (Å ²)
Fe1	0.80	0.07474(5)	0.81210(5)	0.21055(5)	0.01399(11)
Ni1	0.20	0.07474(5)	0.81210(5)	0.21055(5)	0.01399(11)
K1A	0.70	0.0677(6)	0.3344(4)	0.5415(10)	0.0267(8)
K1B	0.20	0.0837(15)	0.3284(14)	0.5131(17)	0.0267(8)
P1	1	0	1	0.5	0.0138(3)
P2	1	0.25560(9)	0.58266(10)	0.36473(8)	0.01535(18)
O1	1	0.1268(3)	0.6356(3)	0.2843(3)	0.0238(5)
O2	1	0.2226(3)	0.5930(3)	0.5217(3)	0.0245(6)
O3	1	0.3798(4)	0.6706(4)	0.3236(4)	0.0361(8)
O4	1	0.2718(3)	0.4322(3)	0.3226(3)	0.0289(6)
O5	1	0.0560(3)	0.8822(3)	0.4074(3)	0.0204(5)

Додаток 4.6.

Умови проведення РСА, параметри комірки та фактори збіжності

для $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$

Кристалографічні параметри:		Умови зйомки:	
Сингонія	Моноклинна	Дифрактометр:	XCalibur-3
Просторова група	$P 2_1/c$	Довжина хвилі (Å)	0.71073
Параметри комірки:		μ (мм ⁻¹)	6.145
a , Å	5.1020(10)	Tmin; Tmax	0.8792; 0.9142
b , Å	14.464(3)	Кількість відбиттів	11250
c , Å	9.2260(18)	Незалежних відбиттів	2480
β , °	104.74(3)	Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	2158
V , (Å ³)	658.4(2)	$R_{\text{інт.}}$	
Z	4	$\theta_{\text{макс}}$ (°)	33
$\rho_{\text{розр.}}$ (г/см ³)	3.464	h, k, l	-7→7, -22→22, -14→12
Розміри кристалу (мм)	0,15×0,02×0,02	$F(000)$	
Результати уточнення:			
Метод вирішення	прямий	Вагова схема:	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0237P)^2+0.2992P]$, де $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$R_1(\text{all})$	0.0307		
wR_2	0.0518	Кількість параметрів	124
$S(\text{Goof})$	1.031	Кількість обмежень	0
Поправка на екстинкцію	-	$(\Delta\rho)_{\text{макс, min}}$ (е·Å ⁻³)	0.573; -0.682

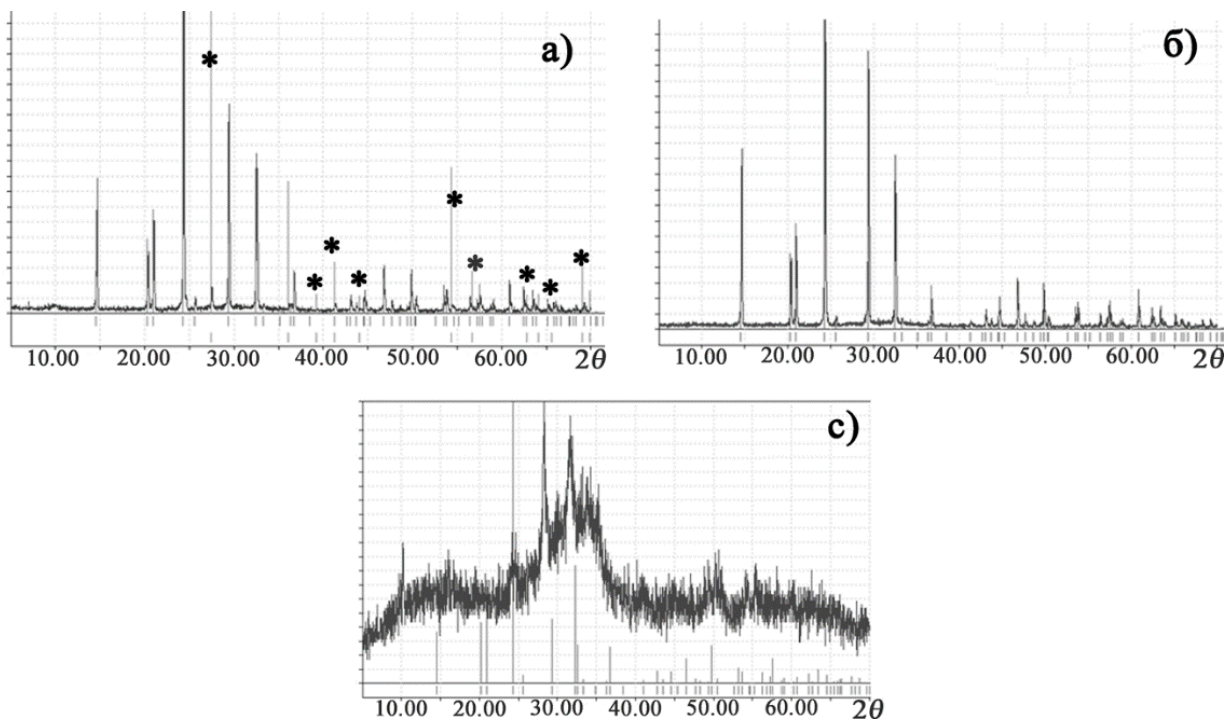
Координати та ізотропні параметри атомів для $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$

Атом	Заселеність	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}^*$ (Å ²)
K1A	0.93	0.1860(4)	0.17581(5)	0.81425(17)	0.0211(3)
K1B	0.07	0.246(4)	0.1800(8)	0.7879(19)	0.0211(3)
Fe1	0.07	0.24264(5)	0.454843(16)	0.96107(2)	0.00757(7)
Ni1	0.93	0.24264(5)	0.454843(16)	0.96107(2)	0.00757(7)
Fe2	1	0.77277(5)	0.371170(17)	0.61772(3)	0.00758(7)
P1	1	0.30800(9)	0.49372(3)	0.67867(5)	0.00715(9)
P2	1	0.74384(9)	0.32811(3)	0.96343(5)	0.00705(9)
O1	1	0.2259(3)	0.58160(9)	0.58775(15)	0.0130(3)
O2	1	0.4142(3)	0.42097(9)	0.58654(14)	0.0113(2)
O3	1	0.5067(3)	0.51309(9)	0.82954(14)	0.0117(2)
O4	1	0.0560(3)	0.45257(9)	0.72405(14)	0.0109(2)
O5	1	0.7650(3)	0.31122(9)	0.80337(14)	0.0138(3)
O6	1	0.4499(3)	0.33556(9)	0.97039(16)	0.0131(3)
O7	1	0.8819(3)	0.25595(9)	0.55545(14)	0.0113(2)
O8	1	0.0833(2)	0.58636(9)	0.96854(14)	0.0084(2)

До Розділу 5

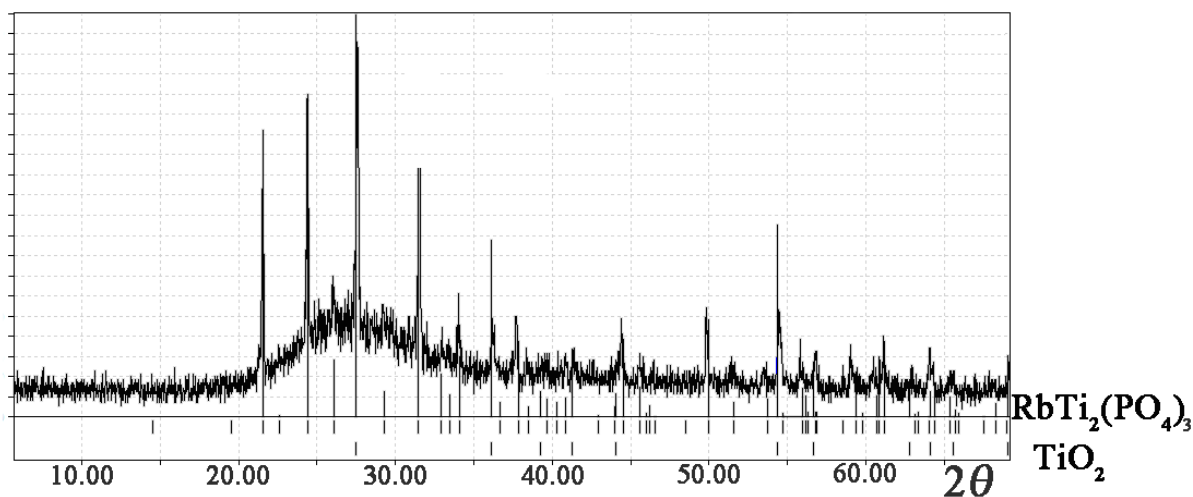
Додаток 5.1.

Дифрактограми порошків складного фосфату $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$
 синтезованого в розчин-розплавах за різних значень
 $\text{Na/P} = 1,0$ (а) та 1,2, при $\text{Ti/Ni} = 1,0$ (б) чи 0,5 (в).

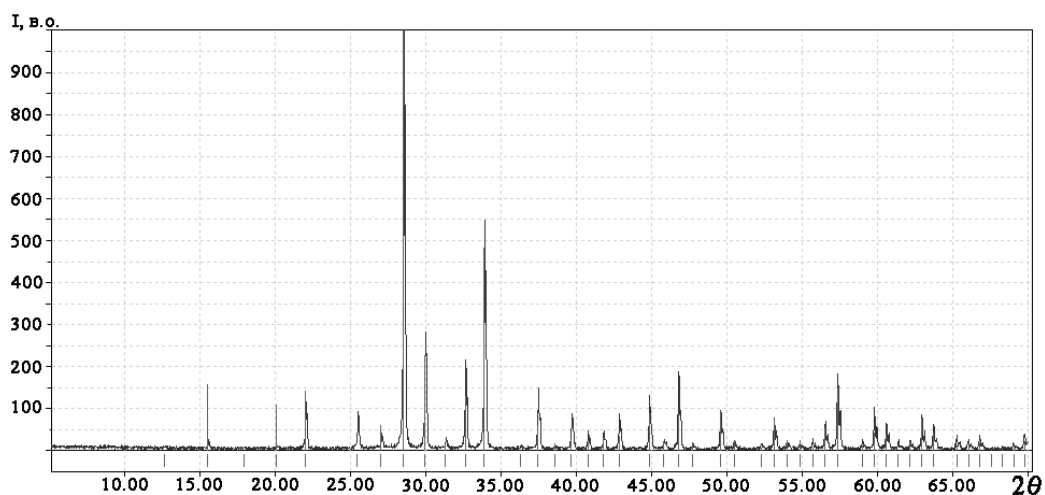


Додаток 5.2.

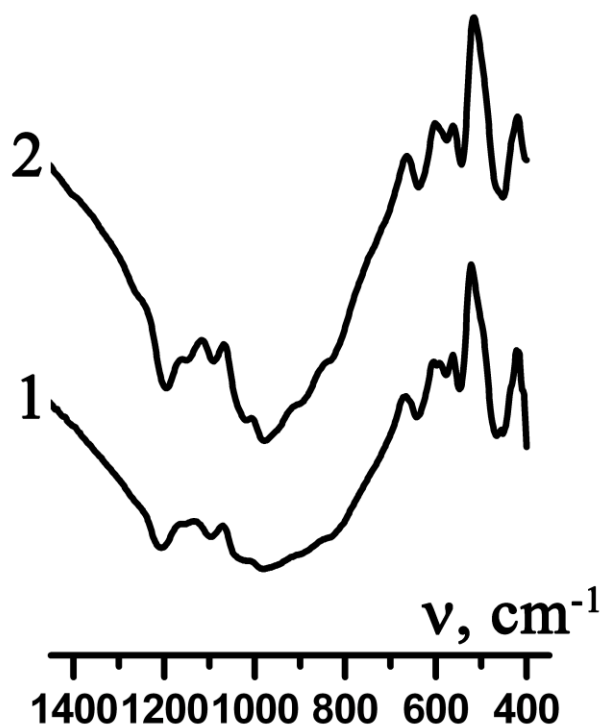
Приклад рентгенограми фосфату синтезованого у системі
 $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-CuO}$ при $\text{Rb/P} = 0,5$ та $\Delta T = 1000\text{-}650^\circ\text{C}$.



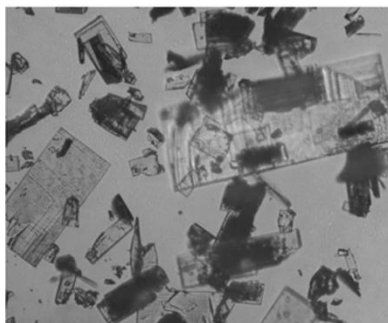
Рентгенограма синтезованого фосфату $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, що належить до лангбейнітового структурного типу



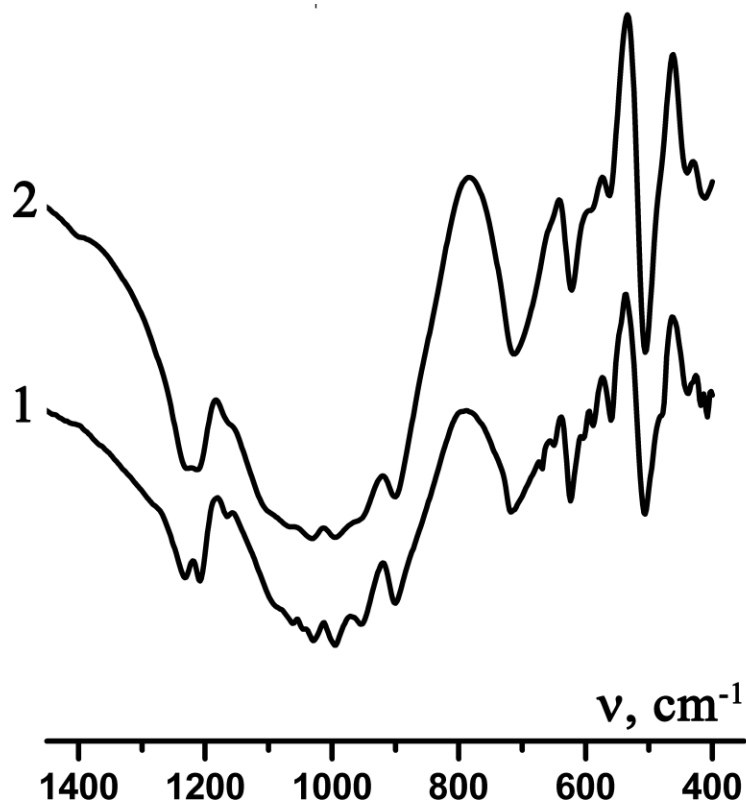
ІЧ-спектри фосфатів $\text{Rb}_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg (крива 1) та Ni (крива 2))



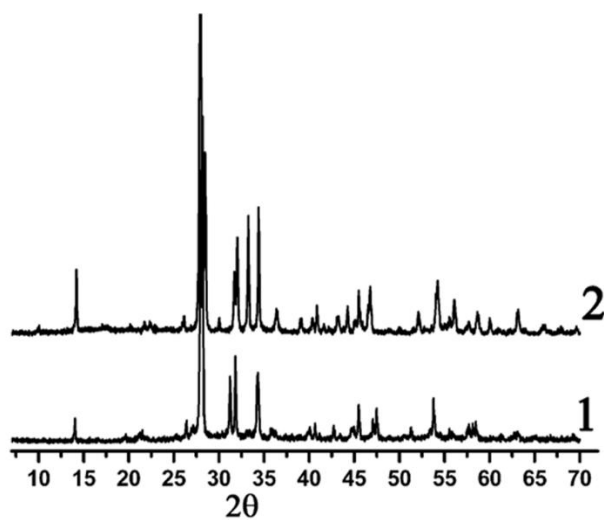
Мікрофотографія монокристалів фосфату допованих йонами купруму –
 $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3:\text{Cu}$ (збільшення в 10 разів).



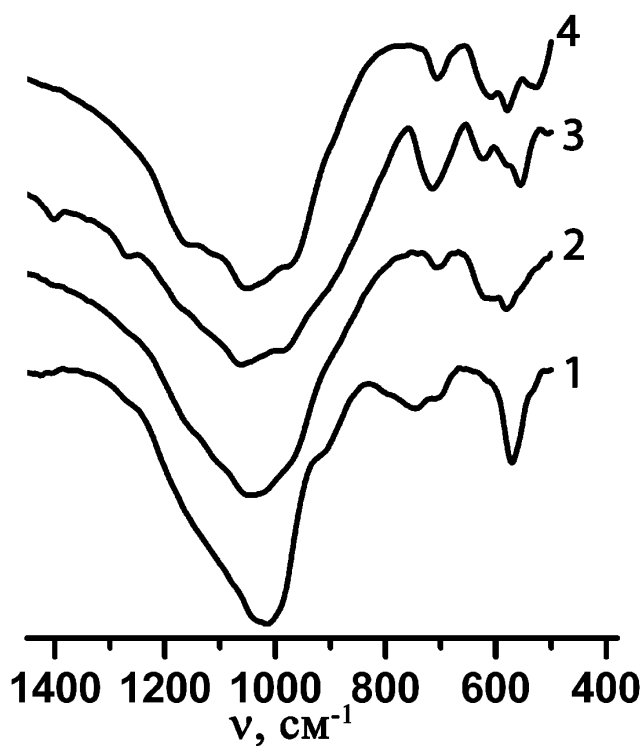
ІЧ-спектри фосфату $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7):M^{II}$ (M^{II} – Cu – крива 1 та Zn – крива 2).



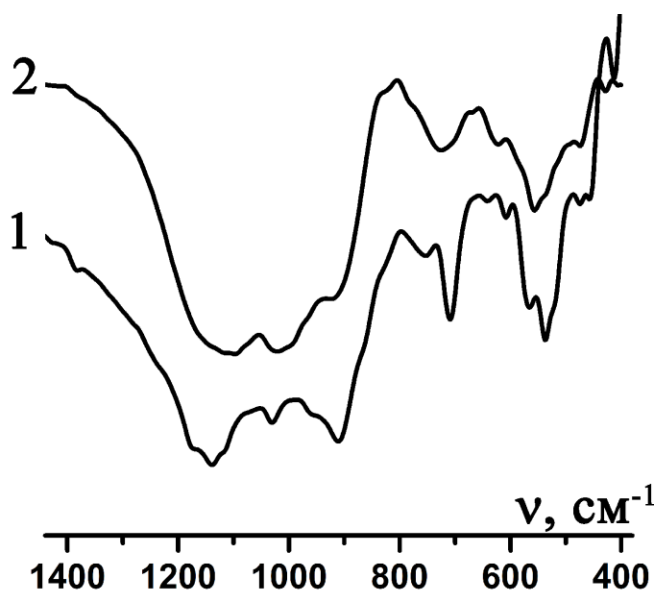
Рентгенограми порошків синтезованих подвійних фосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$,
 M^{II} – Co (крива 1), Zn (крива 2).



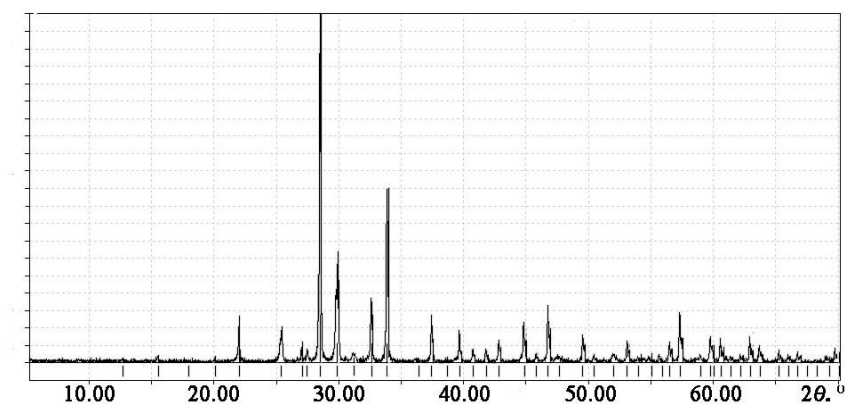
ІЧ-спектри для синтезованих ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$
(M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3), Zn (крива 4))



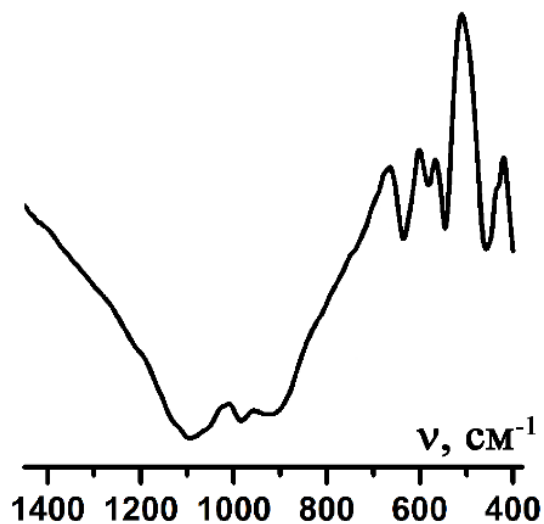
ІЧ-спектри $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$, M^{II} – Ca (крива 1), Sr (крива 2).



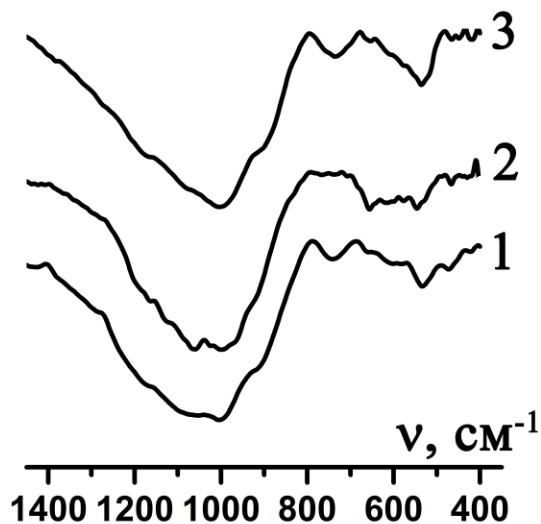
Рентгенограма порошку синтезованого фосфату $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$.



ІЧ-спектр синтезованого фосфату $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$.

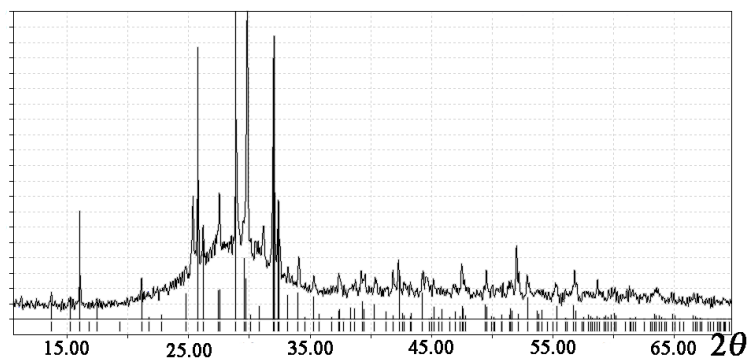


ІЧ спектри нових синтезованих фосфатів: $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}\text{OPO}_4$
 (M^{III} – Al (крива 1), Ga (крива 2), Bi (крива 3).

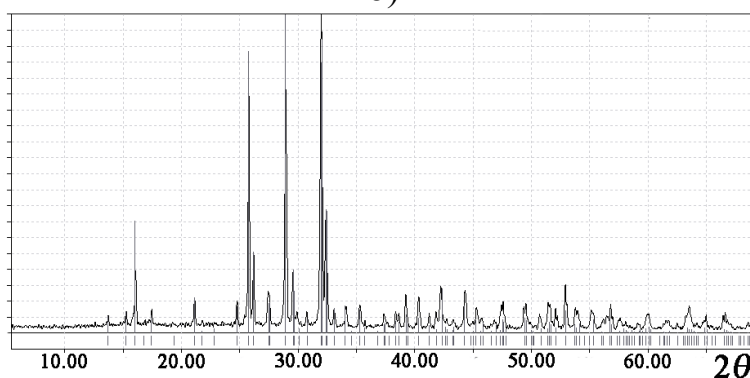


Порошкові рентгенограми фосфату RbTiOPO_4 (ICDD #00-084-2356)
 у суміші з нерозчинним склом (а) або чистого (б)
 синтезованого у Mn-вмісних розплавах.

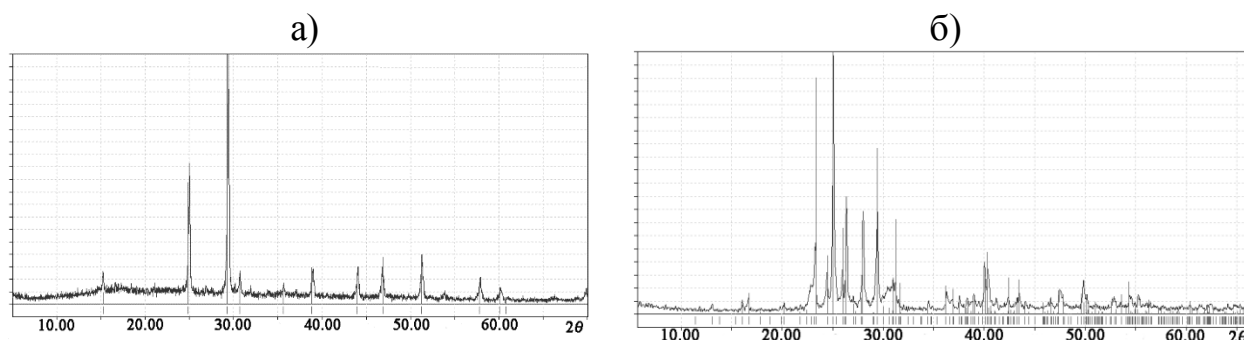
а)



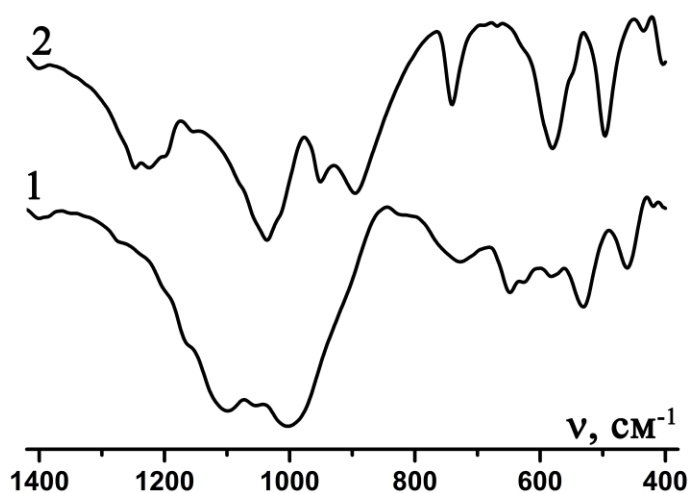
б)



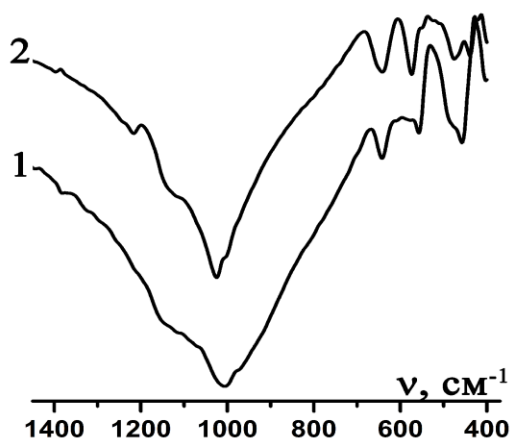
Порошкові рентгенограми для CsTiOPo_4 (а) (ICDD #00-048-0017)
та $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ – (б) (ICDD #00-081-1303).



ІЧ-спектри CsTiOPo_4 (крива 1) та $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ (крива 2).

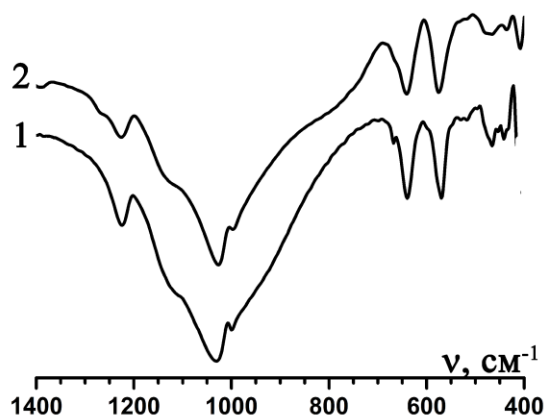


ІЧ-спектри складних фосфатів: $\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,48}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,36}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,64}(\text{PO}_4)_3$ (крива 1) та
 $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (крива 2).



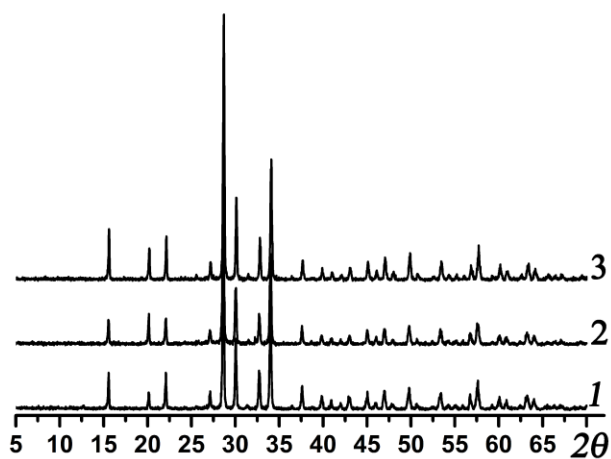
Додаток 5.12.

ІЧ-спектри складних фосфатів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ – (крива 1) та $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ – (крива 2).

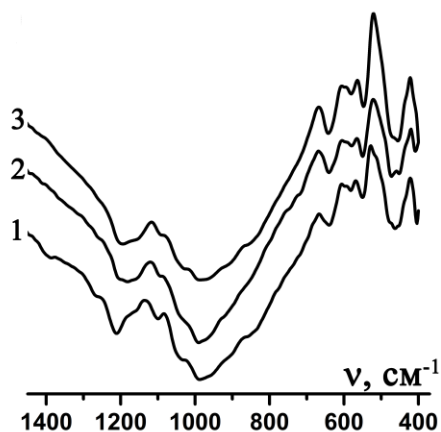


Додаток 5.13.

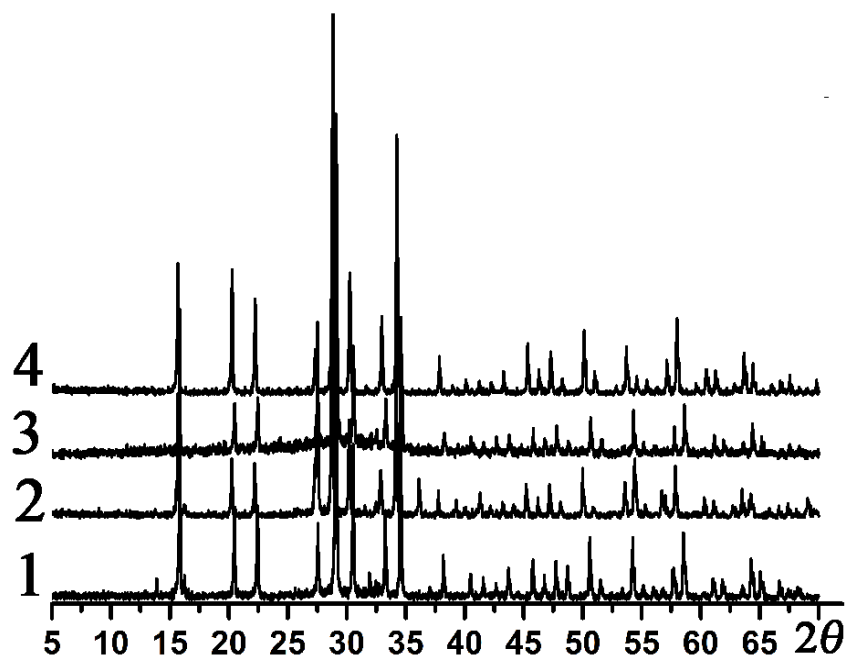
Порошкові рентгенограми для фосфатів $M^I_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{II}_x(\text{PO}_4)_3$ (M^I – K/Rb, M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3)).



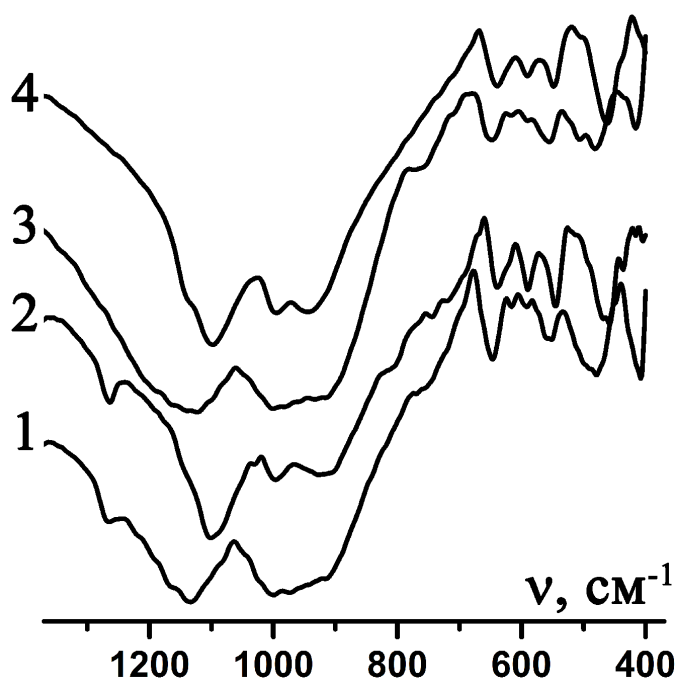
ІЧ-спектри для фосфатів $M^I_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{II}_x(\text{PO}_4)_3$ (M^I – K/Rb, M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3)).



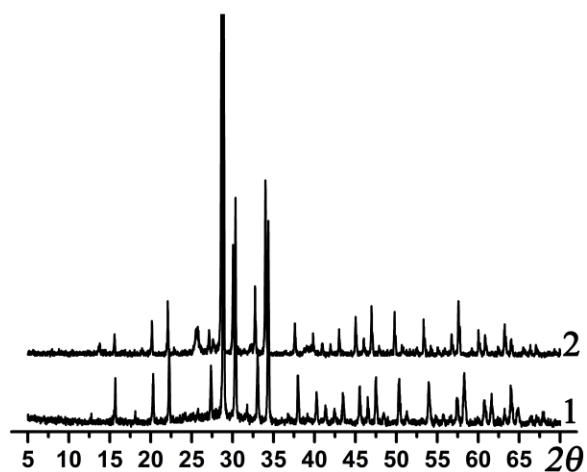
Порошкові рентгенограми для фосфатів $(\text{K/Na})_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al (крива 1), Fe (крива 2)) та $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ti}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{III}})\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al (крива 3), Fe (крива 4)).



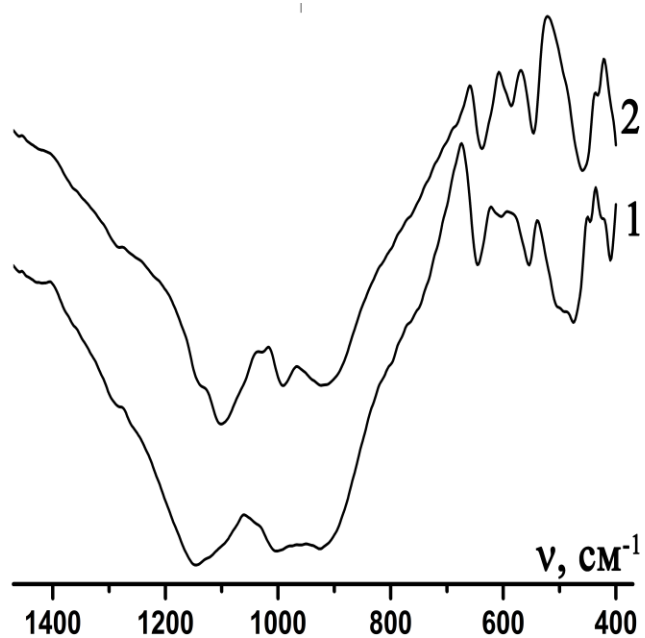
ІЧ-спектри (б) для $(\text{K/Na})_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al (крива 1), Fe (крива 2)) та $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ti}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{III}})\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al (крива 3), Fe (крива 4)).



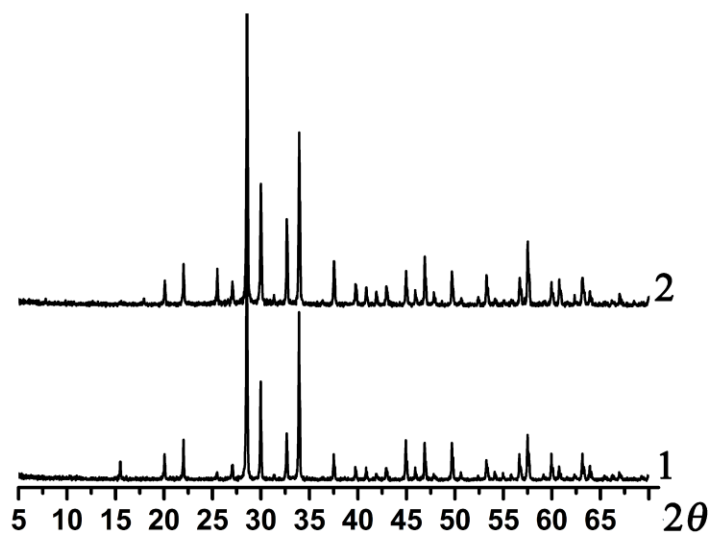
Порошкові рентгенограми для $(\text{K/Rb})_{1,9}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$,
 $\text{M}^{\text{III}} - \text{Al}$ (крива 1) та Fe (крива 2)



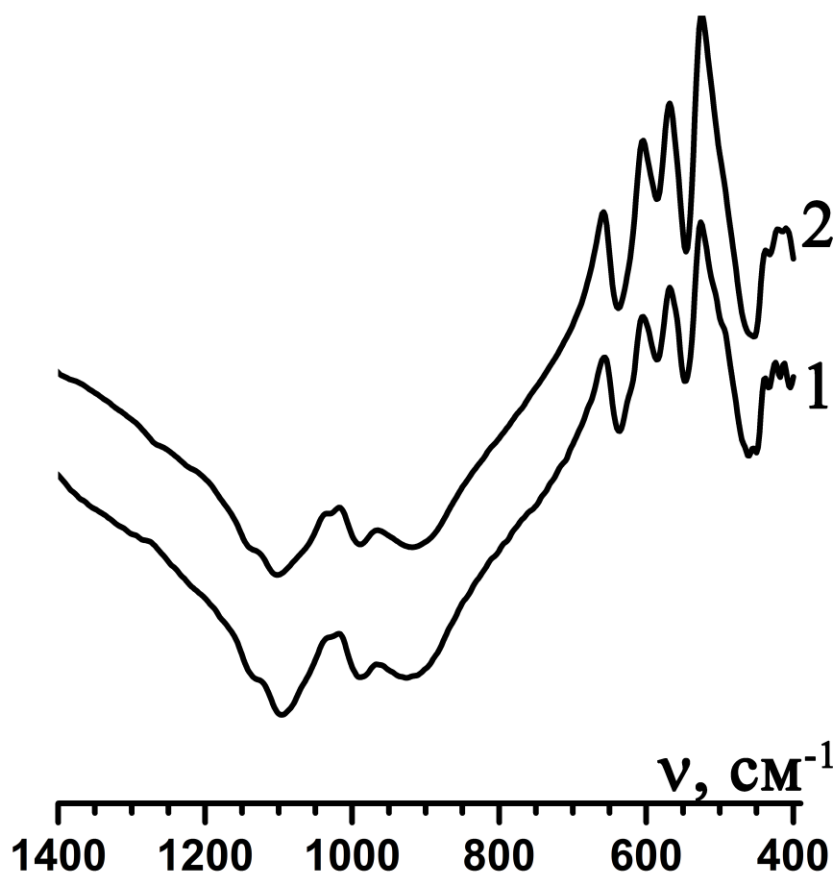
ІЧ-спектри для $(\text{K/Rb})_{1,9}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$,
 $\text{M}^{\text{III}} - \text{Al}$ (крива 1) та Fe (крива 2)



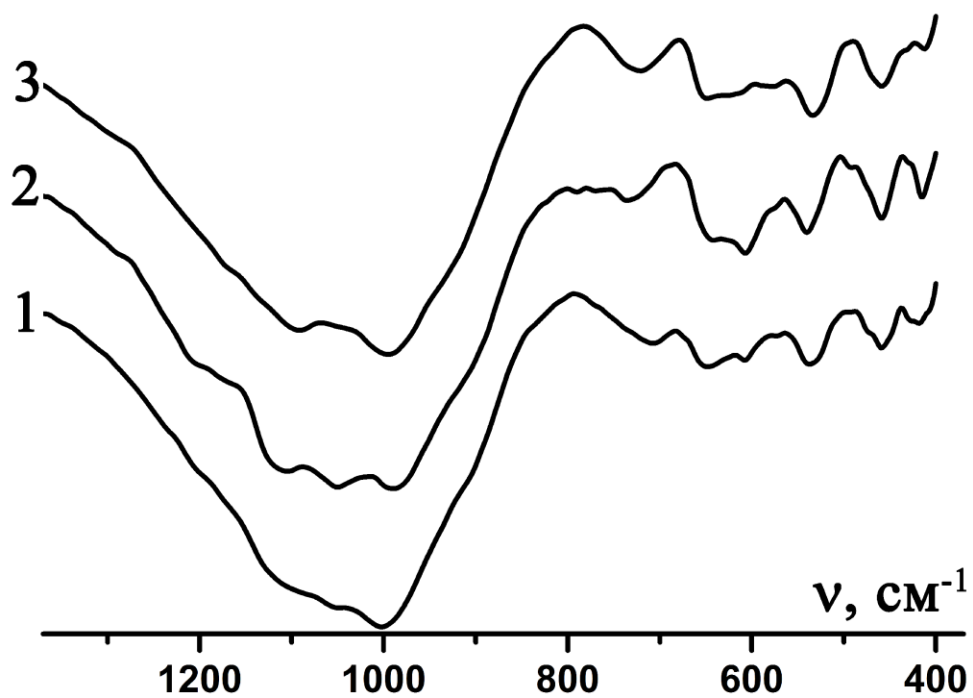
Порошкові рентгенограми для фосфатів $M^I_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$
 (M^I – Rb/Na, Rb/K) (M^I – Na (крива 1), K (крива 2)).



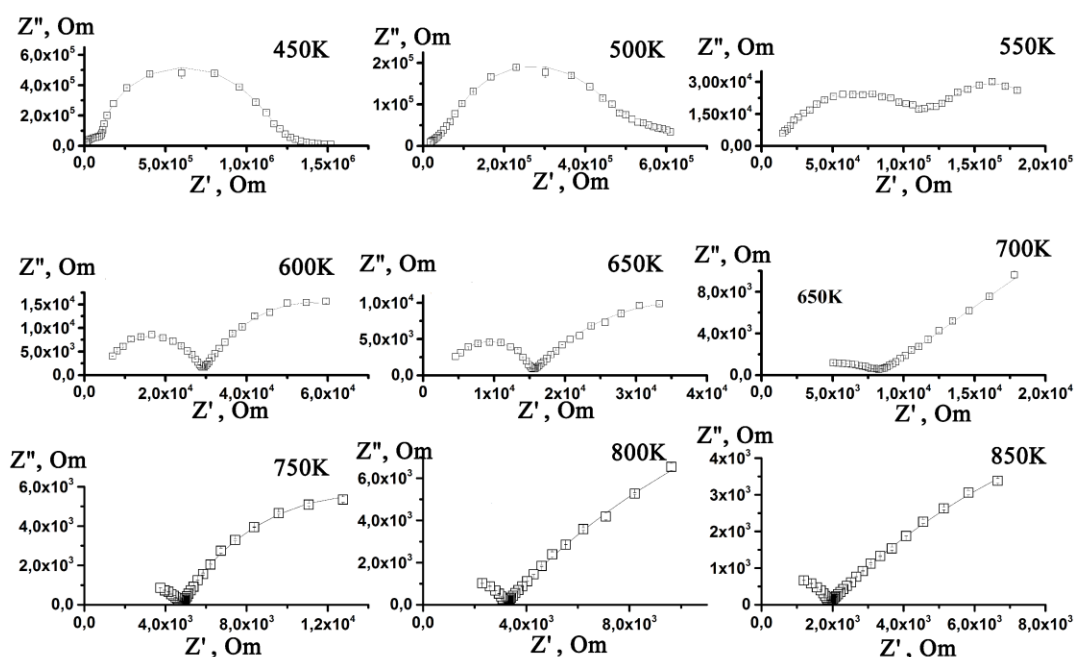
ІЧ-спектри фосфатів $M^I_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^I – Rb/Na, Rb/K)
 (M^I – Na (крива 1), K (крива 2)).



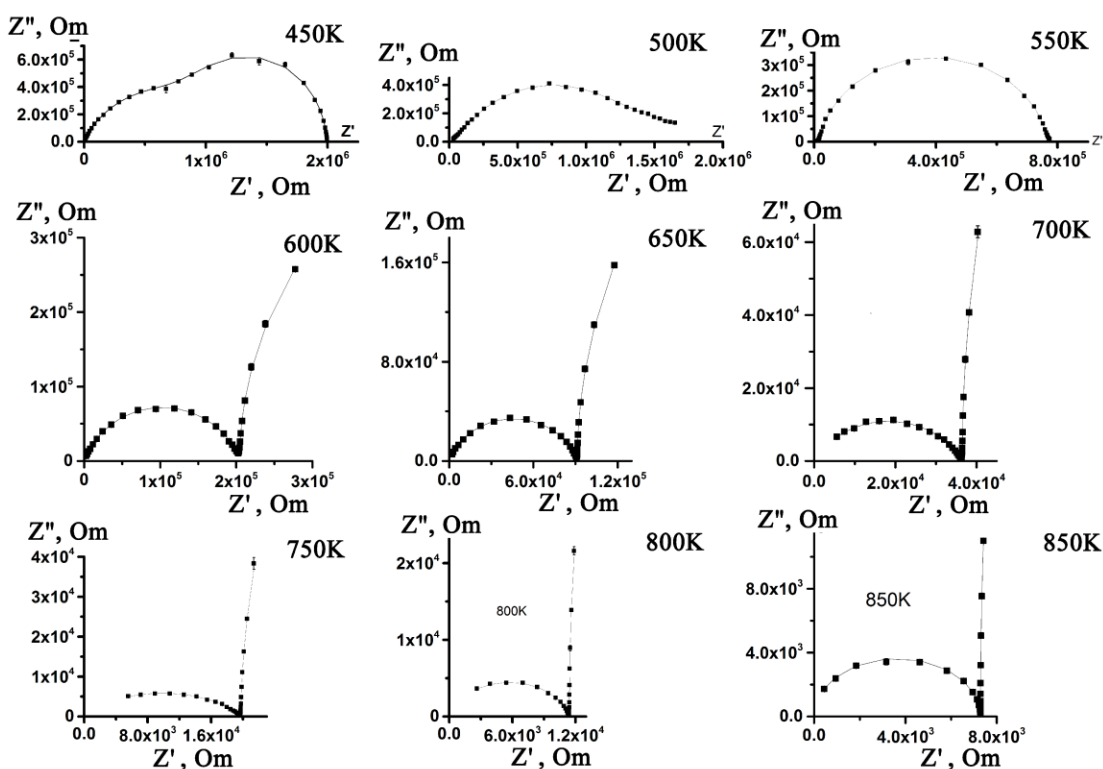
ІЧ спектри фосфатів $(\text{Rb/Cs})_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ (M^{III} – Ga (крива 1),
Fe (крива 2), Mn (крива 3)).

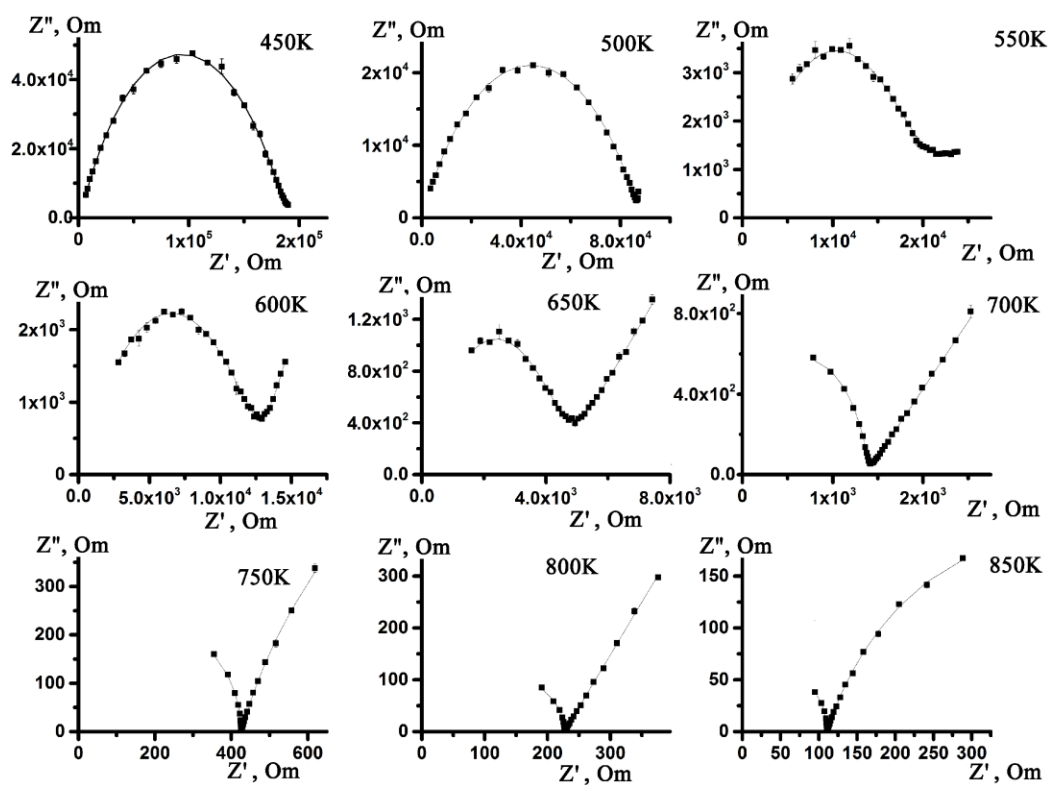


Криві Найквіста при різних температурах для фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (квадратики - експериментальні дані, лінії – криві підгонки цих даних до запропонованої еквівалентної схеми).



Криві Найквіста при різних температурах для фосфату $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$.



Криві Найквіста при різних температурах для фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ 

До Розділу 6

Додаток 6.1.

Експериментальні параметри рентгеноструктурних досліджень вирощених монокристалів фосфатів.

	Rb₂FeTi(PO₄)₃	Na_{1,67}Fe_{0,67}Ti_{1,33}(PO₄)₃
Кристалографічні параметри		
Сингонія	Кубічна	Тригональна
Просторова група	P2 ₁ 3	R -3 c
Параметри комірки, Å	<i>a</i> =9,8913(10)	<i>a</i> =8,5892(2), <i>b</i> =8,5892(2) <i>c</i> =21,7153(6)
<i>V</i> , (Å ³)	967,74(3)	1387,40(8)
<i>Z</i>	4	6
$\rho_{\text{роз.}}$ (г/см ³)	3,83	3,102
Розміри кристалу (мм)	0,1×0,07×0,05	0,09×0,07×0,1
Умови зйомки:		
Дифрактометр	Xcalibur-3	Xcalibur-3
Довжина хвилі (Å)	0,71073	0,71073
μ (мм ⁻¹)	12,775	2,880
Кількість відбиттів	1397	4072
Незалежних відбиттів	1312	395
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1252	379
<i>R</i> _{інт.}	0,0251	0,0273
$\theta_{\text{макс}}$ (°)	34,615	28,498
<i>h, k, l</i>	-7 → 14, -15 → 12, -14 → 11	-11 → 11, -11 → 11, -29 → 27
Результати уточнення:		
Метод вирішення	прямий	прямий
<i>R</i> _{1(all)}	0,0437	0,0198
<i>wR</i> ₂	0,0346	0,0502
<i>S</i> (Goof)	1,025	1,181
<i>F</i> 000	1049,1	1258
Кількість параметрів	63	37
Поправка на екст-цію	0,0026(6)	0,0029(8)
($\Delta\rho$) _{max, min} (e·Å ⁻³)	0,374; -0,357	0,294; -0,457

Додаток 6.2.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані фактори узгодження для $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ni}$).

	$\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
Параметри комірки, Å	$a = 9,9226(7)$	$a = 9,9386(2)$
$V, (\text{Å}^3)$	976,96(12)	981,69(3)
Z	4	4
$\rho_{\text{розра.}} (\text{г/см}^3)$	3,670	3,770
Розміри кристалу (мм)	$0,1 \times 0,04 \times 0,07$	$0,09 \times 0,07 \times 0,05$
Довжина хвилі (Å)	0,71073	0,71073
$\mu (\text{мм}^{-1})$	11,711	12,601
$T_{\text{min}}; T_{\text{max}}$	0,5590; 0,7343	0,3526; 0,5204
Кількість відбиттів	1495	1962
Незалежних відбиттів	1304	1156
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1304	978
$R_{\text{інт.}}$	0,0374	0,0348
$\theta_{\text{макс}} (^\circ)$	36,28	34,97
h, k, l	$-16 \rightarrow 8, -8 \rightarrow 10, -10 \rightarrow 12$	$-9 \rightarrow 16; -12 \rightarrow 8; -7 \rightarrow 12$
Метод вирішення	Прямий	Прямий
$R_1(\text{all})$	0,0499	0,0446
wR_2	0,0634	0,0683
$S(\text{Goof})$	1,012	1,032
Кількість параметрів	62	65

Координати атомів і ступені заселеності позицій $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg (I)}, \text{Ni (II)}$)

Атом	Позиція	Фосфат	Заселення	x	y	z
$(\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti})1$	4a	I	0,30/0,70	-0,33584(5)	0,33584(5)	0,83584(5)
		II	0,25/0,75	0,14332(8)	0,14332(8)	0,14332(8)
$(\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti})2$	4a	I	0,20/0,80	-0,10794(5)	0,89206(5)	0,89206(5)
		II	0,25/0,75	0,41388(8)	0,41388(8)	0,41388(8)
Rb1	4a	I	1	0,03995(3)	0,53995(3)	0,96005(3)
		II		0,70962(6)	0,70962(6)	0,70962(6)
Rb2	4a	I	1	0,31936(2)	0,18064(2)	0,81936(2)
		II		0,93131(5)	0,93131(5)	0,93131(5)
P1	12b	I	1	0,37523(6)	0,52162(6)	0,79350(6)
		II		0,45655(13)	0,22791(13)	0,12546(13)
O1	12b	I	1	0,39677(18)	0,66651(18)	0,74719(17)
		II		0,3078(3)	0,2349(4)	0,0812(4)
O2	12b	I	1	0,26584(19)	0,45336(19)	0,70816(18)
		II		0,5432(4)	0,2963(4)	0,0163(4)
O3	12b	I	1	0,33177(18)	0,51611(17)	0,94214(16)
		II		0,5012(3)	0,0812(3)	0,1478(4)
O4	12b	I	1	0,50622(18)	0,4421(2)	0,77253(18)
		II		0,4787(3)	0,3066(4)	0,2567(3)

Додаток 6.3.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані фактори узгодження для синтезованих фосфатів

Фосфат	$K_{0.88}Na_{0.48}Ti^{III}_{0.36}Ti^{IV}_{1.643}(PO_4)_3$	$K_{0.10}Na_{0.90}Ti_2(PO_4)_3$
Сингонія	Кубічна	Ромбоєдрична
Просторова група	$P2_13$	$R-3c$
Параметри комірки, (Å)	$a = 9,79720(10)$	$a = 8,4695(4),$ $c = 21,8213(15)$
$V, (Å^3)$	940,386(17)	1355,58(13)
Z	4	6
$\rho_{розр.} (г/см^3)$	3,006	2,984
Розміри кристалу (мм)	0,1×0,07×0,05	0,2×0,2×0,15
Довжина хвилі (Å)	0,71073	0,71073
$\mu (мм^{-1})$	2,651	2,473
Tmin; Tmax	0,5590; 0,343	0,6376; 0,7080
Кількість відбиттів	2971	3743
Незалежних відбиттів	1449	
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1352	
$R_{int.}$	0,0241	0,0667
$\theta_{max} (^\circ)$	36,51	35,85
h, k, l	$-16 \rightarrow 2, -15 \rightarrow 10, -6 \rightarrow 12$	
Метод вирішення	Прямий	Прямий
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0334	
$R_1(all)$	0,03725	0,0399
wR_2	0,0595	0,0588
$S(Goof)$	1,053	0,995
$F000$	825	1183
Кількість параметрів	62	31
Кількість обмежень	3	4
Поправка на екстинкцію	0,0229(18)	0,0072(17)
$(\Delta\rho)_{max, min} (e \cdot Å^{-3})$	0,374; -0,357	

Координати атомів та ступеня заселеності позицій для фосфатів

	$K_{0.88}Na_{0.48}Ti^{III}_{0.36}Ti^{IV}_{1.643}(PO_4)_3$					$K_{0.10}Na_{0.90}Ti_2(PO_4)_3$				
Atom	Site	Occ.	x	y	z	Site	Occ.	x	y	z
Ti1	4a	1	0.63863	0.8613	0.1386		1	0.3333	0.6666	0.0213
Ti2	4a	1	0.5863	0.4136	-0.0863	-	-	-	-	-
(K/Na)1	4a	0.52/0.48	0.2841	0.7158	0.2158		0.10/0.90	0.3333	0.6666	0.1666
K2	4a	0.36	0.5723	0.5723	-0.4276	-	-	-	-	-
P1	12b	1	0.4547	0.7279	-0.1264		1	0.3796	1.0463	0.0833
O1	12b	1	0.49972	0.5796	-0.1461		1	0.46831	1.16144	0.02601
O2	12b	1	0.80607	0.7664	0.0798		1	0.19170	1.02777	0.08878
O3	12b	1	0.4773	0.8050	-0.2600	-	-	-	-	-
O4	12b	1	0.5455	0.7978	-0.0198	-	-	-	-	-

Додаток 6.4.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані

фактори узгодження для $\text{K}_{0,85}\text{Rb}_{0,75}\text{Co}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$,

$\text{K}_{1,0}\text{Rb}_{0,8}\text{Ni}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Сполука	$\text{K}_{0,85}\text{Rb}_{0,75}\text{Co}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_{1,0}\text{Rb}_{0,8}\text{Ni}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
Сингонія	Кубічна	Кубічна	Кубічна
Просторова група	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$
Параметри комірки, (Å)	$a = 9,85270(10)$	$a = 9,8659(2)$	$a = 9,8885(1)$
V , (Å ³)	956,458(17)	960,32(3)	966,922(17)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{розрах.}}$ (г/см ³)	3,336	3,315	3,203
Довжина хвилі (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
μ (мм ⁻¹)	6,627	6,898	6,317
Кількість відбиттів	1414	1954	1892
Незалежних відбиттів	1312	1146	1172
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1312	1068	1071
$R_{\text{інт.}}$	0,0251	0,0357	0,0316
$\theta_{\text{макс}}$ (°)	34,85	36,21	36,19
h, k, l	-10 → 10, -2 → 11, -1 → 15	-8 → 16, -12 → 8, -3 → 12	-16 → 7, -3 → 12, -11 → 6
Метод вирішення	Прямий	Прямий	Прямий
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0258	0,0368	0,0393
$R_1(\text{all})$	0,0306	0,0409	0,0460
wR_2	0,0514	0,0357	0,0581
$S(\text{Goof})$	1,053	0,994	0,991
Кількість параметрів	67	62	62

Координати атомів та U_{eq} для $K_{0,85}Rb_{0,75}Co_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (I),

$K_{1,0}Rb_{0,8}Ni_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$ (II) та $K_{1,2}Rb_{0,8}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ (III).

Атом		Позиція	Заселеність	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
Rb1	I	4a	0,55	0,71155(4)	0,71155(4)	0,71155(4)	0,02169(18)
	II		0,50	1,04060(8)	0,54060(8)	0,95940(8)	0,0249(3)
	III		0,50	0,04089(6)	0,54089(6)	0,95911(6)	0,0245(2)
K1	I	4a	0,35	0,71155(4)	0,71155(4)	0,71155(4)	0,02169(18)
	II		0,5	1,04060(8)	0,54060(8)	0,95940(8)	0,0249(3)
	III		0,5	0,04089(6)	0,54089(6)	0,95911(6)	0,0245(2)
Rb2	I	4a	0,20	0,93045(5)	0,93045(5)	0,93045(5)	0,0199(3)
	II		0,30	0,68143(9)	0,68143(9)	0,68143(9)	0,0252(5)
	III		0,30	0,31940(6)	0,18060(6)	0,81940(6)	0,0245(3)
K2	I	4a	0,50	0,93045(5)	0,93045(5)	0,93045(5)	0,0199(3)
	II		0,50	-	-	-	-
	III		0,70	0,31940(6)	0,18060(6)	0,81940(6)	0,0245(3)
Ti1	I	4a	0,85	0,14135(4)	0,14135(4)	0,14135(4)	0,00760(12)
	II		0,80	0,89227(6)	0,89227(6)	0,89227(6)	0,0083(2)
	III		0,70	-,33587(6)	0,33587(6)	0,83587(6)	0,0073(2)
M^{II}_1	I	4a	0,15	0,14135(4)	0,14135(4)	0,14135(4)	0,00760(12)
	II		0,20	0,89227(6)	0,89227(6)	0,89227(6)	0,0083(2)
	III		0,30	-0,33587(6)	0,33587(6)	0,83587(6)	0,0073(2)
Ti2	I	4a	0,85	0,41386(3)	0,41386(3)	0,41386(3)	0,00709(12)
	II		0,80	0,66367(5)	1,33633(5)	0,83633(5)	0,0077(2)
	III		0,80	-0,10822(5)	0,89178(5)	0,89178(5)	0,00784(19)
M^{II}_2	I	4a	0,15	0,41386(3)	0,41386(3)	0,41386(3)	0,00709(12)
	II		0,20	0,66367(5)	1,33633(5)	0,83633(5)	0,0077(2)
	III		0,20	-0,10822(5)	0,89178(5)	0,89178(5)	0,00784(19)
P1	I	12b	1	0,45604(5)	0,22826(5)	0,12582(5)	0,00682(10)
	II			0,62404(9)	1,02216(9)	0,70677(9)	0,00757(19)
	III			0,37578(7)	0,52129(7)	0,79301(7)	0,00767(12)
O1	I	12b	1	0,30739(16)	0,23395(16)	0,08086(17)	0,0141(3)
	II			0,6020(3)	1,1692(3)	0,7511(3)	0,0167(5)
	III			0,3982(2)	0,6669(2)	0,7474(2)	0,0183(4)
O2	I	12b	1	0,54329(18)	0,29756(17)	0,01814(17)	0,0179(3)
	II			0,7311(3)	0,9526(3)	0,7953(3)	0,0185(6)
	III			0,2673(2)	0,4520(2)	0,7068(2)	0,0204(5)
O3	I	12b	1	0,50157(16)	0,08190(16)	0,14744(18)	0,0168(3)
	II			0,6698(3)	1,0155(3)	0,5581(3)	0,0151(5)
	III			0,3305(2)	0,5165(2)	0,9412(2)	0,0150(4)
O4	I	12b	1	0,47835(17)	0,30686(19)	0,25786(18)	0,0190(4)
	II			0,4916(3)	0,9445(3)	0,7293(3)	0,0209(6)
	III			0,5076(2)	0,4424(3)	0,7713(2)	0,0218(5)

Основні параметри поліедру Вороного-Діріхле для атомів рубідію в структурі $K_{0,85}Rb_{0,75}Co_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$

Центральний атом (Rb/K)1						Центральний атом (Rb/K)2					
Атом	x	y	z	d, Å	Ω , %	Атом	x	y	z	d, Å	Ω , %
O1	0,693	0,734	0,419	2,895	11,67	O3	0,998	0,918	0,647	2,870	9,44
O1	0,734	0,419	0,693	2,895	11,67	O3	0,918	0,647	0,998	2,870	9,44
O1	0,419	0,693	0,734	2,895	11,67	O3	0,647	0,998	0,918	2,870	9,44
O2	0,957	0,702	0,518	3,078	7,27	O2	1,043	1,202	0,982	2,945	8,20
O2	0,518	0,957	0,702	3,078	7,27	O2	1,202	0,982	1,043	2,945	8,20
O2	0,702	0,518	0,957	3,078	7,27	O2	0,982	1,043	1,202	2,945	8,20
O4	0,758	1,022	0,693	3,095	8,41	O4	1,022	0,693	0,758	3,028	6,85
O4	1,022	0,693	0,758	3,095	8,41	O4	0,758	1,022	0,693	3,028	6,85
O4	0,693	0,758	1,022	3,095	8,41	O4	0,693	0,758	1,022	3,028	6,85
O2	0,798	0,482	0,457	3,485	2,42	O4	0,978	1,193	0,742	3,219	4,91
O2	0,457	0,798	0,482	3,485	2,42	O4	1,193	0,742	0,978	3,219	4,91
O2	0,482	0,457	0,798	3,485	2,42	O4	0,742	0,978	1,193	3,219	4,91
O3	0,998	0,918	0,647	3,540	2,27	O1	1,266	0,919	0,807	3,524	2,76
O3	0,647	0,998	0,918	3,540	2,27	O1	0,807	1,266	0,919	3,524	2,76
O3	0,918	0,647	0,998	3,540	2,27	O1	0,919	0,807	1,266	3,524	2,76
O3	0,582	0,353	0,498	4,307	0,12						
O3	0,498	0,582	0,353	4,307	0,12						
O3	0,353	0,498	0,582	4,307	0,12						

Додаток 6.5.

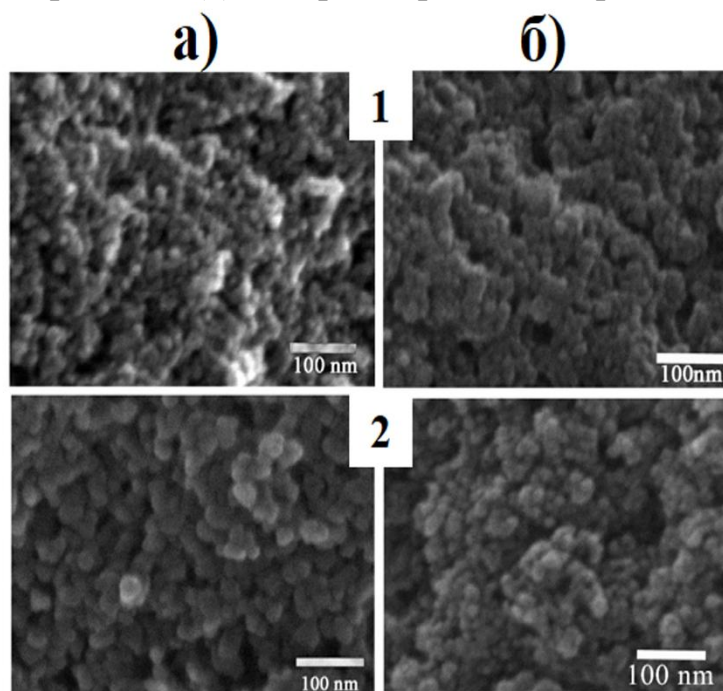
Експериментальні параметри рентгеноструктурних досліджень фосфатів ізоструктурних лангбейніту: $\text{Rb}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,3}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$ (II), $\text{K}_{1,1}\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{0,6}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ (III), $\text{K}_{1,4}\text{Rb}_{0,5}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$ (IV) та $\text{K}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (V).

	I	II	III	IV	(V)
Сингонія	Кубічна	Кубічна	Кубічна	Кубічна	Кубічна
Пр. р.	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$
a , (Å)	9,8644(1)	9,8651(2)	9,8653(10)	9,7381(2)	9,8201(10)
V , (Å ³)	959,87(3)	960,07(6)	960,13(3)	923,47(6)	949,95(17)
Z	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{розр.}}$ (г/см ³)	3,587	3,435	3,375	3,290	3,244
Розміри к-лу (мм)	0,04×0,09 ×0,09	0,09×0,06 ×0,03	0,08×0,05 ×0,03	0,10×0,06 ×0,03	0,091×0,08 ×0,04
Довжина хвилі (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
μ (мм ⁻¹)	10,343	6,973	6,544	4,733	3,766
Кількість відбиттів	2638	1416	1421	1368	1486
Незалежних відбиттів	1381	1369	1358	1286	1391
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1332	2688	2837	2637	2885
$R_{\text{інт.}}$	0,0256	0,0291	0,0264	0,0265	0,0294
$\theta_{\text{макс}}$ (°)	34,643	35,50	35,82	34,91	35,623
h , k , l	-3 → 11, -15 → 15, -6 → 12	-15 → 15, -13 → 12, -15 → 4	-14 → 3, -8 → 15, -15 → 8	-14 → 15, -14 → 13, -12 → 5	-7 → 16, -16 → 4, -14 → 14
Метод вирішення	прямий	прямий	прямий	прямий	прямий
$R_1(\text{all})$	0,0296	0,0291	0,0282	0,0402	0,0416
wR_2	0,0585	0,065	0,0599	0,0745	0,0377
$S(\text{Goof})$	1,066	1,027	1,02	1,016	
$F000$	980,5	952,7	936,4	885,2	899
К-ть пар.	63	67	65	67	63
Поправка на екст-цію	0,0039(8)	0,0088(13)	0,0094(14)	0,0108(19)	0,0067(13)
$(\Delta\rho)_{\text{max, min}}$ (e·Å ⁻³)	0,558; -0,527	0,528; -0,645	0,468; -0,388	0,518; -0,53	0,877; -0,743

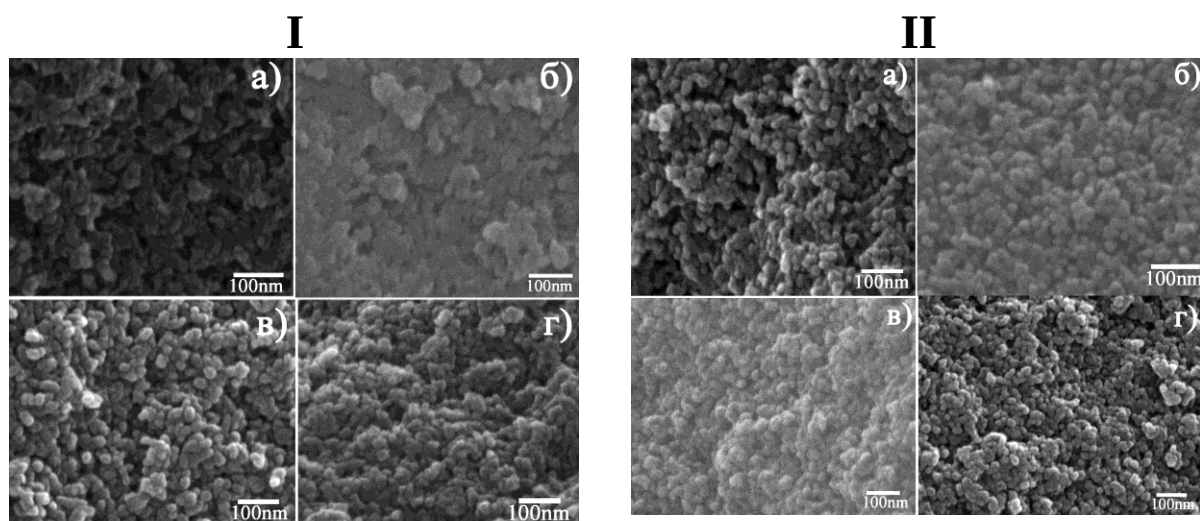
До Розділу 7

Додаток 7.1.

Мікрофотографії СЕМ для фосфатів $\text{Na}_2\text{1Б}$ (а) та $\text{Na}_2\text{2Б}$ (б),
висушених при $80\text{ }^\circ\text{C}$ (1) та термооброблених при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (2).

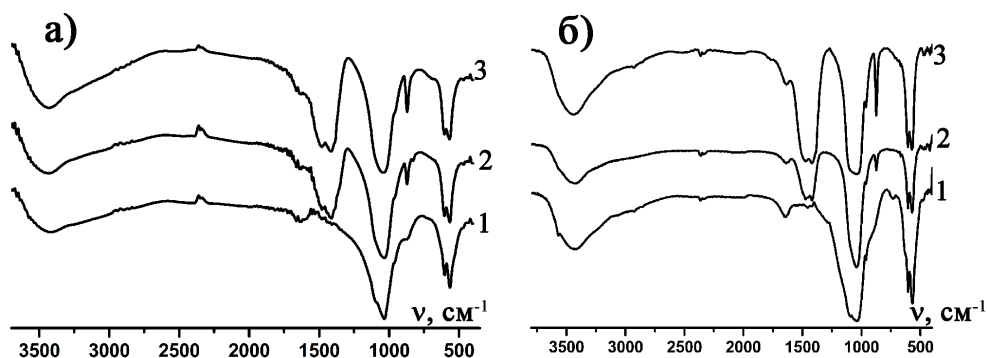


Мікрофотографії СЕМ для фосфатів $\text{Na}_1\text{0Б}$ (а), $\text{Na}_1\text{1Б}$ (б), $\text{Na}_0\text{0Б}$ (в), $\text{Na}_0\text{1Б}$ (г),
висушених при $80\text{ }^\circ\text{C}$ – (I) та нагрітих до $400\text{ }^\circ\text{C}$ (II).



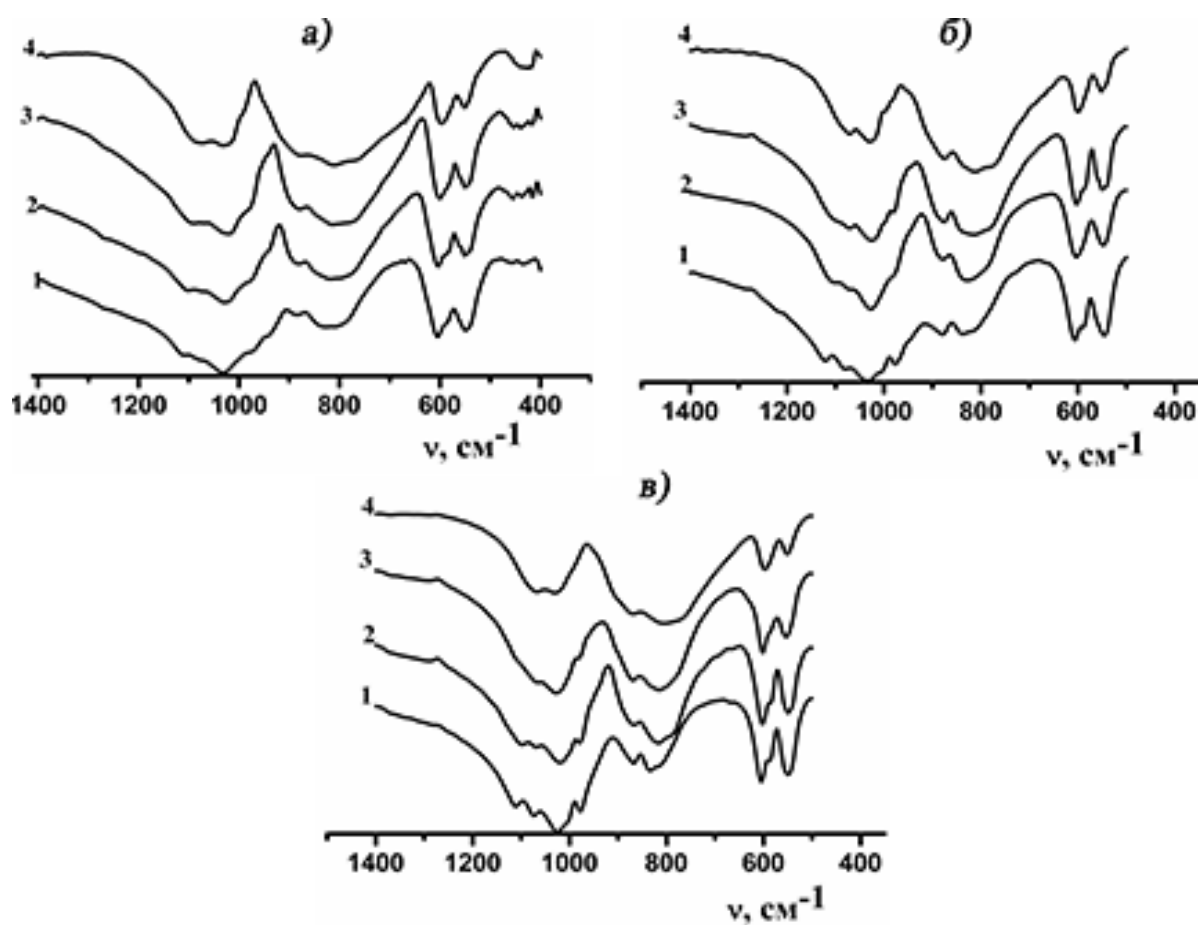
Додаток 7.2.

ІЧ-спектри зразків $\text{Na}_2\text{OА}$ (1), $\text{Na}_2\text{1Б}$ (2), $\text{Na}_2\text{2Б}$ (3), висушених при 80°C (а) та нагрітих при 400°C (б).

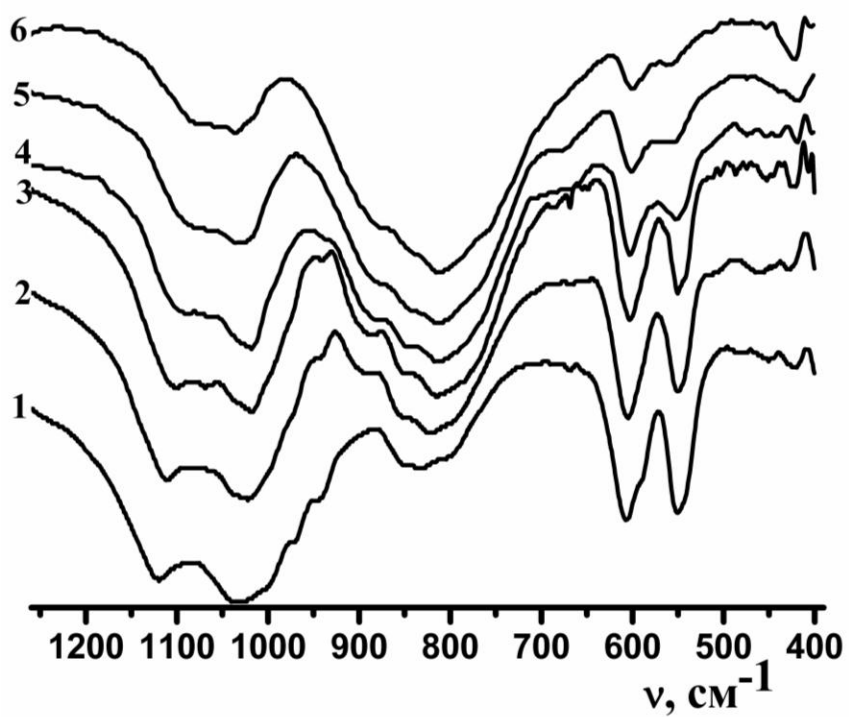


Додаток 7.3.

ІЧ-спектри фосфато-ванадатів: 1 – $M^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{VO}_4$,
 2 – $M^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$, 3 – $M^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_3$, 4 – $M^{\text{I}}\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$
 M^{I} – Li (а), Na (б), К (в).



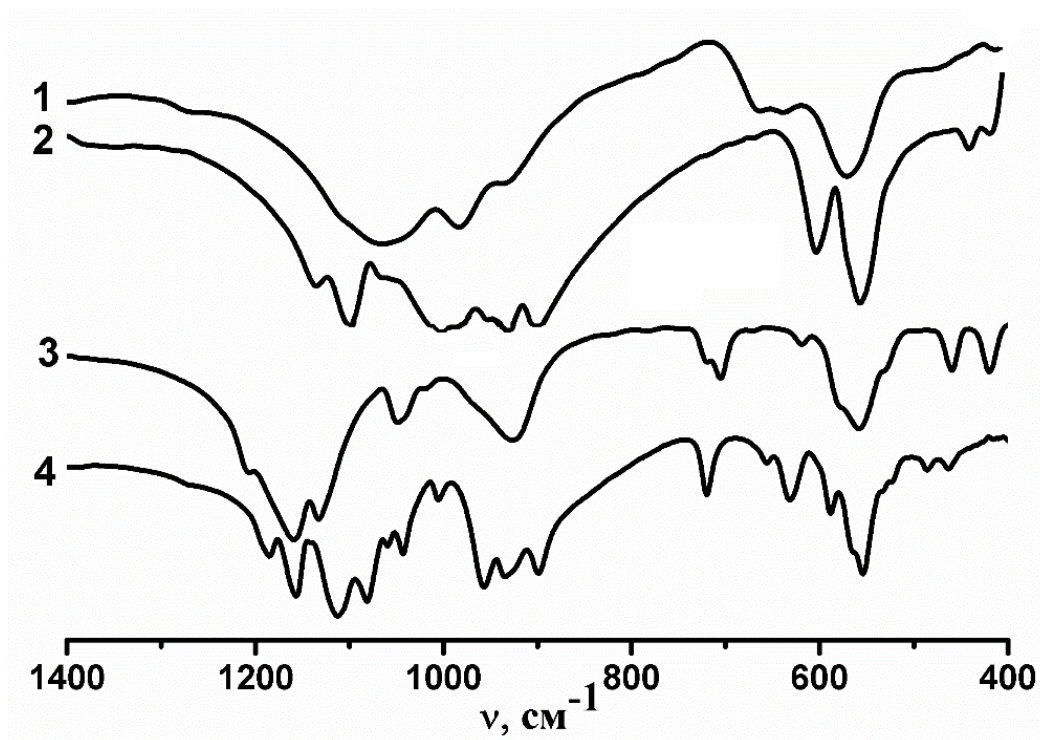
ІЧ-спектри фосфато-ванадатів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$, $x=1-6$.



До Розділу 8.

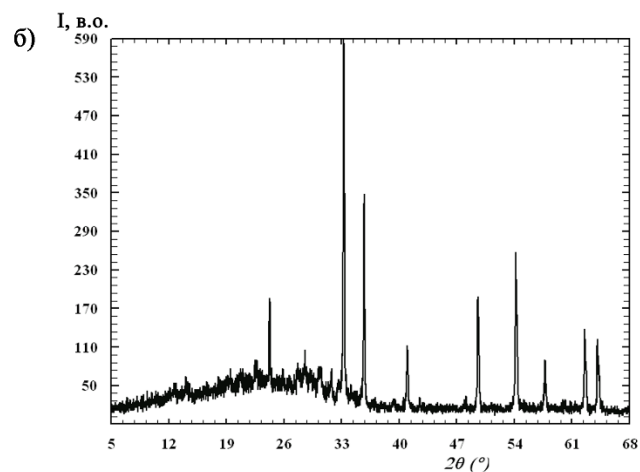
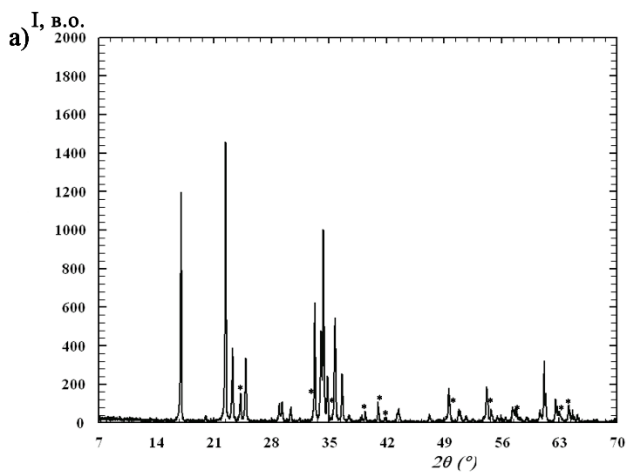
Додаток 8.1

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ – 1, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ – 2,
 $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ – 3, $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 4.



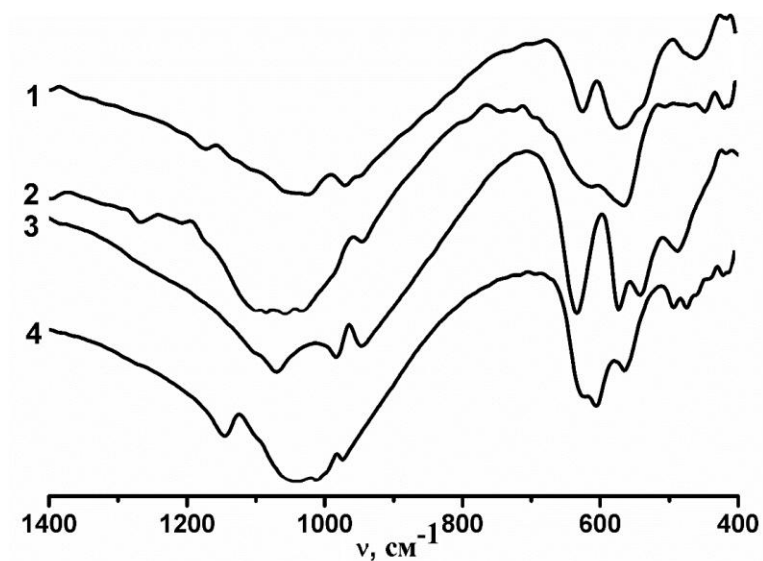
Додаток 8.2

Рентгенограми продуктів взаємодії: а) кристалічних фаз: $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ та Fe_2O_3 (показано зірочками); б) аморфної компоненти та кристалічного Fe_2O_3 .



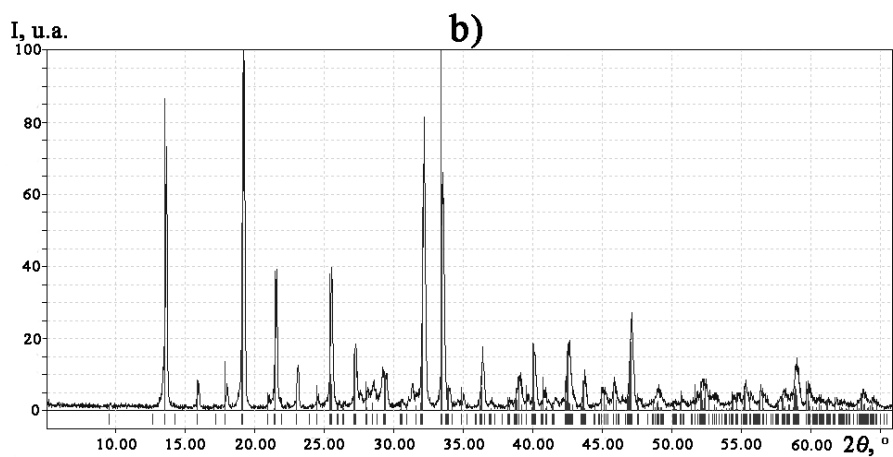
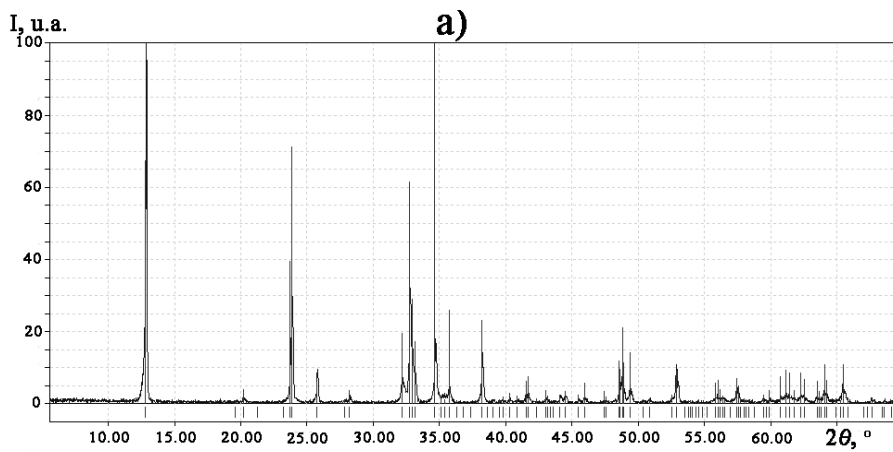
Додаток 8.3

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: NaFePO_4 – 1, NaMgPO_4 – 2,
 KNiPO_4 – 3, KZnPO_4 – 4.



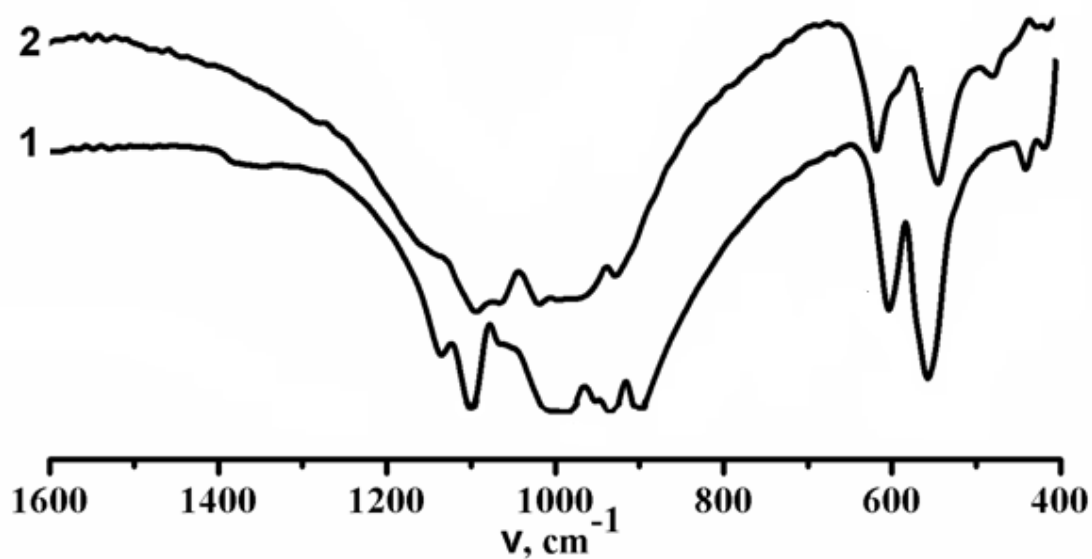
Додаток 8.4

Порошкові рентгенограми отриманих фосфатів $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (а) і
 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ (б) та їхні ICDD стандарти.



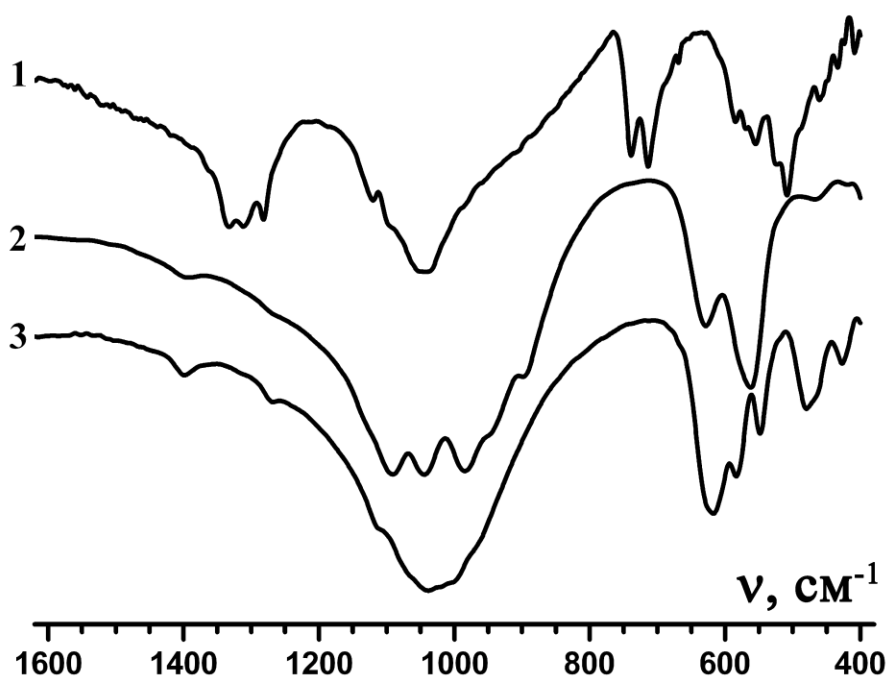
Додаток 8.5

ІЧ спектри синтезованих фосфатів: $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ – 1, $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ – 2.



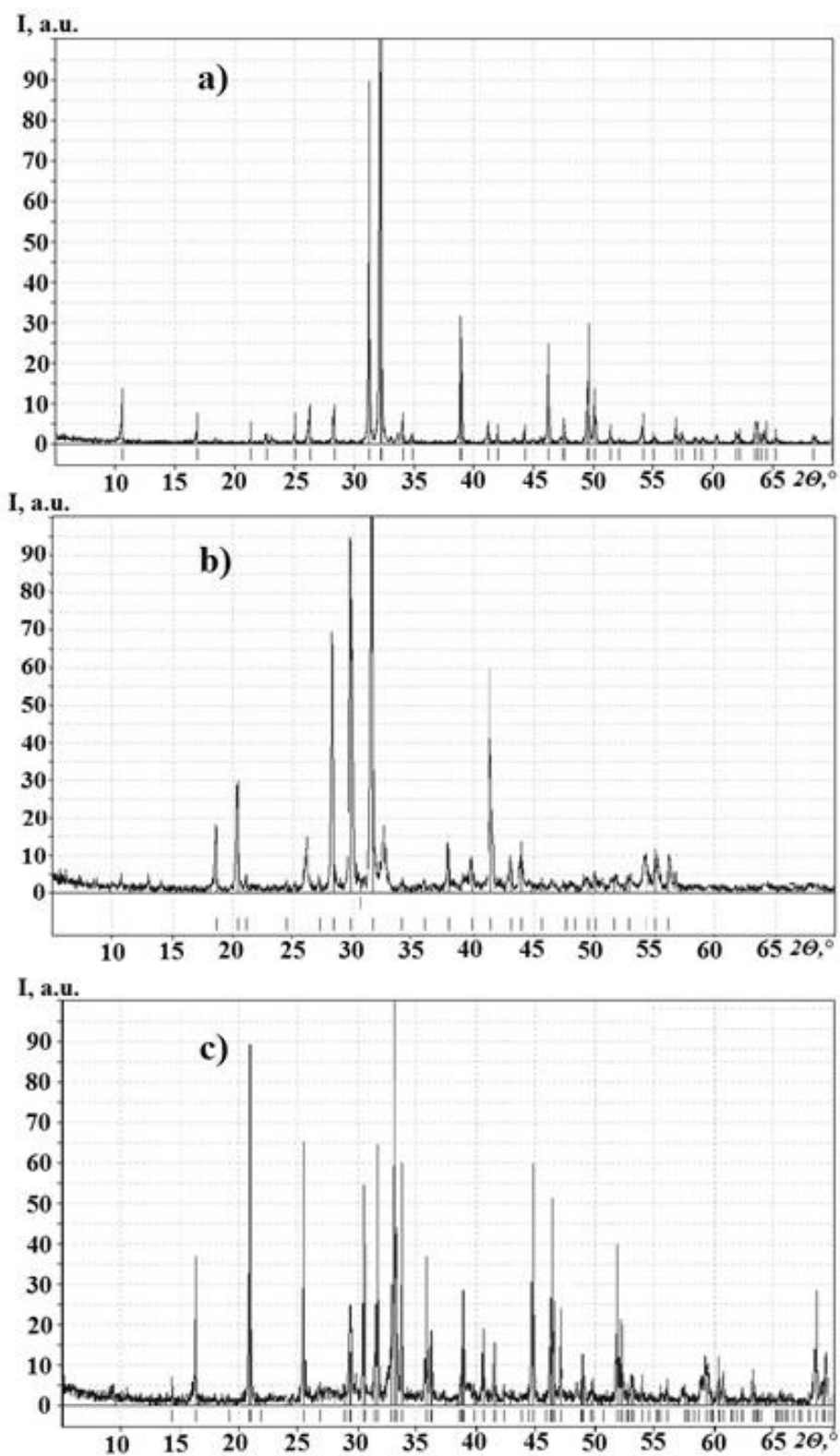
Додаток 8.6.

ІЧ-спектри отриманих фосфатів: крива 1 – $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, крива 2 – $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$, крива 3 – KCoPO_4 .



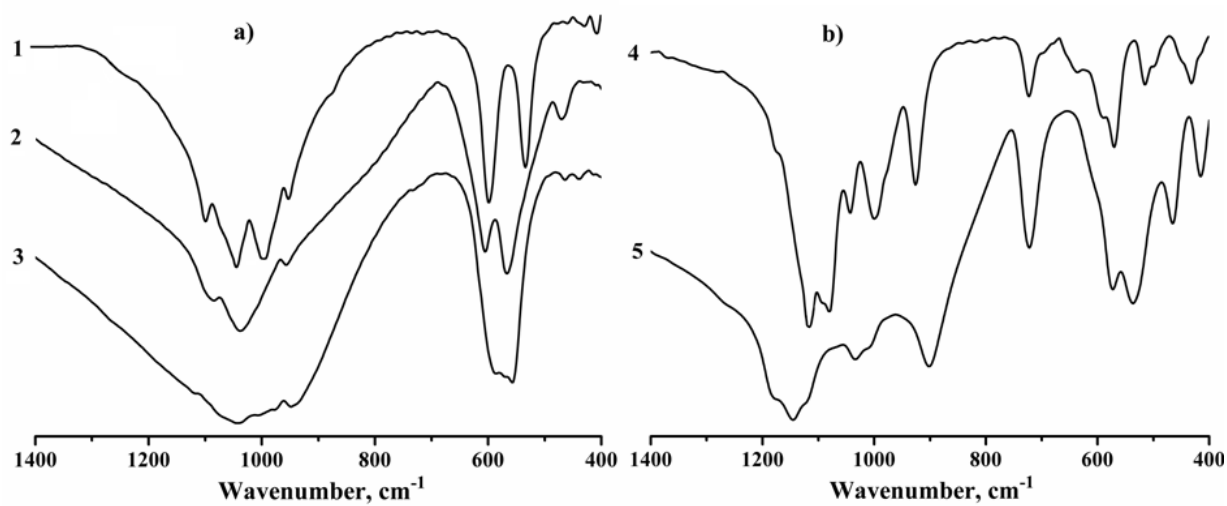
Додаток 8.7.

Порошкові рентгенограми для синтезованих фосфатів: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (ICDD, #00-033-0271) (a), $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (ICDD, #00-022-0805) (b) і $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ (ICDD, #00-072-0010) (c) та їхні ICDD стандарти.



Додаток 8.8.

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ (1), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (2),
 KCaPO_4 (3), $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (4) та $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (5).



ДОДАТОК Б

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

Публікації, що відображають основні результати дисертаційного дослідження (31 стаття):

1. Струтинська Н.Ю. Фазоутворення у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Cu, Zn}$ / Н.Ю. Струтинська, М.М. Яцкін, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доповіді НАН України. – 2012. – №4 – С. 13-20.
2. Струтинская Н. Ю. 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 $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ / Н.Ю. Струтинская, И.В. Затовский, М.М. Яцкин, Н.С. Слободяник, И.В. Огородник // Неорганические Материалы. – 2012. – Том 48, № 4. – С. 472–477.
3. Yatskin M.M. NASICON-related $\text{Na}_{3.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ / M.M. Yatskin, N.Yu. Strutynska, V.N. Baumer, I.V. Ogorodnyk, N.S. Slobodyanik // Acta Cryst. – 2012. – E68. – P.i55.
4. Яцкін М.М. Фазоформування складних фосфатів у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) / М.М. Яцкін, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, І.В. Огородник, М.С. Слободяник // Біоресурси і природокористування. – 2012. – Т. 4, №3-4. – С. 33-38.
5. Струтинская Н. Ю. / Взаимодействие в растворах-расплавах систем $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}(\text{CaF}_2)$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na, K}$) и Структура $\text{Na}_{2.5}\text{CaFe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / Н. Ю. Струтинская, Я. Ю. Ковба, И. В. Затовский, В. Н. Баумер, И. В. Огородник, Н. С. Слободяник // Неорганические Материалы. – 2013. – Том 49, № 7. – С. 759–764.
6. Яцкин М.М. Кристаллообразование сложных фосфатов в растворах-расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) / М.М. Яцкін, Н.Ю.Струтинская, Н.С. Слободяник, И.В. Затовский, В.Н. Баумер // Український хімічний журнал – 2013. – Т.79, №3. – С. 21-24.

7. Strutynska N.Yu. $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ - the new type of structure for compounds of composition $M^{\text{I}}M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ / N.Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky V. N. Baumer, I. V. Ogorodnyk, N. S. Slobodyanik // Acta Crystallogr., Sect. C. – 2014. – Vol. C70, – P. 160-164.

8. Струтинская Н. Ю. Синтез та термічні перетворення складно заміщених карбонатвмісних гідроксоапатитів / Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, А.І. Малишенко, Б.Г. Місчанчук, О.О. Беда // Доповіді НАН України. – 2014. – №2. – С. 124-128.

9. Бондаренко М.О. Взаємодія у розчинах-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ (Me^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) / М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доповіді НАН України – 2014. – №12, – С. 117-121.

10. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури / Н.Ю.Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, Я.Ю. Ковба // Український хімічний журнал – 2014. – Т.80, №1. – С. 11-14.

11. Strutynska N. Yu. The solid solution $\text{K}_{3.84}\text{Ni}_{0.78}\text{Fe}_{3.19}(\text{PO}_4)_5$ / N. Yu. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, O. V. Livitska, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2014. – Vol. E70, – P. I39-i40.

12. Струтинська Н.Ю. Взаємодія у розплавлених системах $M^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)-M^{\text{I}}\text{Cl}$, M^{I} – Li, Na, K. / Н.Ю.Струтинська, О.В. Лівіцька, М.С. Слободяник, І.В. Затовський // Доповіді НАН України – 2014. – №7, – С. 127-131.

13. Струтинская Н.Ю. Взаимодействие $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ с нитратными (хлоридными) эталонами и щелочных эталонами / Н.Ю. Струтинская, О.В. Ливецкая, И.В. Затовский, Н.С. Слободяник // Журнал неорганической химии – 2014. – №9. – С. 1148-1152.

14. Лівіцька О.В. Взаємодія у системах $M^{\text{I}}\text{PO}_3-M^{\text{II}}\text{O}-M^{\text{I}}\text{NO}_3$, де M^{I} – Li, Na, K; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn / О.В. Лівіцька, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський,

М.С. Слободяник // Український хімічний журнал – 2014. – Т.80, №7-8. – С. 84-86.

15. Malysenko A.I. Synthesis of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations / A.I. Malysenko, N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, M. Epple, O. Prymak // *Functional Materials* – 2014. – 21, №3. – p. 333-337.

16. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження складних фосфатів цеолітового типу у системі $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-M^{\text{II}}\text{O}$, $M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ / Н.Ю.Струтинська, М.О. Бондаренко, І.В. Затовський, Є.В. Одинець, М.С. Слободяник // Український хімічний журнал – 2015. – Т.81, №2. – С. 97-100.

17. Strutynska N. Yu. Crystal structure of langbeinite-related $\text{Rb}_{0.743}\text{K}_{0.845}\text{Co}_{0.293}\text{Ti}_{1.707}(\text{PO}_4)_3$ / N.Yu. Strutynska, M.A. Bondarenko, I.V. Ogorodnyk, V.N. Baumer N. S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2015. – Vol. E71, – P. 251-253.

18. Strutynska N. Preparation, Characterization, and Thermal Transformation of Poorly Crystalline Sodium- and Carbonate-Substituted Calcium Phosphate / N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, A. Malysenko, Y. Prylutsky, O. Prymak, I. Vorona, S. Ishchenko, N. Baran, A. Byeda, A. Mischanchuk // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2015. - P. 622–629.

19. Strutynska N. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of γ -Induced Defects of Nanoparticles of $(M^{\text{I}}, \text{CO}_3)$ -Containing Apatites ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}$) / N. Strutynska, N. Slobodyanik, A. Malysenko, I. Zatovsky, I. Vorona, Y. Prylutsky, O. Prymak, N. Baran, S. Ishchenko V. Nosenko // *Solid State Phenomena* – 2015. – Vol. 230. – P. 133-139.

20. Livitska O. V. Chemical Interaction of Phosphates $M^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ with Melted $M^{\text{I}}\text{Cl}$ or $M^{\text{I}}\text{NO}_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$; $M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) / O. V. Livitska, N. Yu. Strutynska, I V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik // *Solid State Phenomena* – 2015. – Vol. 230. – P. 297-302.

21. Струтинська Н.Ю. Кристалізація розчинів-розплавів системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{III}} - \text{Al, Bi}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn}$) / Н.Ю.

Струтинська, О.В. Лівіцька, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доповіді НАН України – 2015. – №5, – С. 127-131.

22. Strutynska N.Yu. Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / N.Yu. Strutynska, M. A. Bondarenko, I.V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, A N. Puzan // Crystal Research and Technology – 2015. – Vol. 43, №4. – P. 362–3116.

23. Livitska O. V. The double phosphates $M^I M^{II} \text{PO}_4$ (M^I – Na, K; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Zn) – synthesis from chloride melts and characterization. / O. V. Livitska, N.Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik // Crystal Research and Technology – 2015. – Vol. 50, №8. – P. 626–632.

24. Nosenko V. Structure of Biocompatible Coatings Produced from Hydroxyapatite Nanoparticles by Detonation Spraying / V. Nosenko, N. Strutynska, I. Vorona, I. Zatovsky, V. Dzhagan, S.Lemishko, M. Epple, O.Prymak, N. Baran, S.Ishchenko, Slobodyanik, N. Y. Prylutsky, N. Klyui, V. Temchenko // Nanoscale Research Letters – 2015. – Vol. 10, Is. 1. – P. 1-7.

25. Strutynska N.Yu. Interaction in the self-flux of systems $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ (M^I – Rb, Rb/K, M^{II} – Cu, Zn) / N.Yu. Strutynska, M. A. Bondarenko, I.V. Zatovsky, A.A. Babaryk, N.S. Slobodyanyk // Functional Materials – 2015. – 22, №2 – P. 269-273.

26. Livitska O. Nitrate (chloride) melts as media for crystal growth of complex phosphates of alkali and trivalent metals / O. Livitska, N. Strutynska, I. Zatovsky, Eu. Odynets, N. Slobodyanik // Journal of Crystal Growth – 2016. – Vol. 434. – P 30–35.

27. Zatovsky I.V. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group $R\bar{3}2_1$: synthesis and crystal structures of $\text{Na}_4 M^{II} \text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Mn) / I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, V. N. Baumer, M.M. Yatskin, N.S. Slobodyanik, I.V. Odynets // Structural Chemistry – 2016. – Vol. 27, Is. 1. –P. 323-330.

28. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження провідності фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0; 1,0$) зі структурою NASICON / Н.Ю. Струтинська, М.О. Бондаренко, Р.М. Кузьмін, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Український хімічний журнал – 2016. – №6. – С. 42-46.
29. Strutynska N. Phase formation in molten system $(\text{Na/K})_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates $(\text{K/Na})_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ and 0.357) / N. Strutynska, M. Bondarenko, N. Slobodyanik, V. Baumer, I. Zatovsky, K. Bychkov, A. Puzan // Crystal Research and Technology – 2016. – V. 51, Is. 10. – P. 627-633.
30. Livitska Ok. The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization / Ok. Livitska, N. Strutynska, Ol. Livitska and N. Slobodyanik // Functional Materials – 2017. – 24, №3. – P. 457-462.
31. Струтинська Н.Ю. Синтез карбонат та боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу та їх дослідження / Н.Ю. Струтинська, О.В. Лівіцька, М.С. Слободяник // Український хімічний журнал – 2017. – Т. 83, №6. – С. 89-94.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ (20 конференцій):

1. Тринадцята всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», м. Київ, 25-27 квітня 2012р. (очна форма участі).
2. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2012), Lviv, September 3-7, 2012 (очна форма участі).
3. Конференція стран СНГ по росту кристаллов, г. Харьков, 1-5 октября 2012г. (очна форма участі).

4. Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 15-17 травня 2013р. (очна форма участі).
5. Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013», м. Львів, 26-29 травня 2013р (очна форма участі).
6. VIIth scientific international conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”, Kyiv, June 2-7, 2013 (очна форма участі).
7. П’ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», м. Київ, 21-23 травня 2014р. (очна форма участі).
8. VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2014" (ХКЧ'14), м. Харків 22–24 квітня 2014р. (очна форма участі).
9. Міжнародна науково-практична конференція присвячена Всесвітньому дню здоров’я, м. Київ, 7-9 квітня 2014р. (очна форма участі).
10. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv, May 26-30, 2014 (очна форма участі).
11. VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ'15), м. Харків, 20-22 квітня 2015р. (очна форма участі).
12. Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», м. Київ, 20-22 травня 2015р. (очна форма участі).
13. П’ятнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015», м. Львів, 24-27 травня 2015р. (очна форма участі).
14. VIIIth International Chemistry Conference Toulouse-Kiev, Toulouse, June 1-4, 2015 (заочна форма участі).
15. The XXth Internetal seminar on Physics and chemistry of Solids. Lviv, 12-15 September 2015 (очна форма участі).
16. Міжнародна науково-практична конференція присвячена Всесвітньому дню здоров’я, м. Київ, 7-8 квітня 2015р. (очна форма участі).

17. XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії», м. Одеса, 17-20 травня 2016р. (очна форма участі).

18. Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», м. Київ, 20-22 травня 2016р. (очна форма участі).

19. IXth International conference in chemistry Kyiv-Toulouse, Kyiv, June 4-9, 2017 (очна форма участі).

20. Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», м. Київ, 17-19 травня 2017р. (очна форма участі).