

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Мічуріна Дениса Сергійовича
**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІШАНОАНІОННИХ
ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Неорганічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Стусь Н.В., к.х.н., доц.

Допустити до захисту:

Член-коресподент НАН України,
Завідувач кафедри, д.х.н., професор

Слободяник М.С.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1 Змішаноаніонні подвійні фосфати – склад та будова	5
1.2 Методи синтезу змішаноаніонних подвійних фосфатів.	8
1.3. Властивості та перспективи застосування змішаноаніонних подвійних фосфатів	11
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	17
2.1. Вихідні речовини	17
2.2 Методика проведення експерименту	17
3.3. Методи дослідження	18
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	19
3.1. Твердофазний синтез змішаноаніонних подвійних фосфатів $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (M= Cr, Fe, In).	20
3.2. Ізо- та гетеровалентне заміщення в структурі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ в умовах твердофазного синтезу	22
ВИСНОВКИ	27
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ПОСИЛАНЬ	28

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РФА – рентгенфазовий аналіз

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

NFPP – $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$

NFP – NaFePO_4

WLED – (White Light Emitting Diode) – технологія світлодіодів

LED – (Light-Emitting Diode) – технологія світловипромінюючого діоду

LIA – літій-іонні акумулятори

KIA – калій-іонні акумулятори

NIA – натрій-іонні акумулятори

SBE – (Standard Hydrogen Electrode) стандартний водневий електрод

ВСТУП

На сьогоднішній день відомо не так багато фосфатів, що містять два види фосфатних аніонів з різним ступенем конденсації. Більша частина синтезованих змішаноаніонних фосфатів є подвійними орто-дифосфатами (в структурі є ізольовані ортофосфатні тетраедри й дифосфатні групи), в структурі інших присутні поліфосфатні чи метафосфатні аніони.

Загальні методи спрямованого синтезу змішаноаніонних фосфатів поки що не напрацьовані. Багато з них було отримано, як побічний продукт при кристалізації з розчинів-розплавів, – середовища, в якому існує динамічна рівновага між фосфатними аніонами різного типу. Такі змішаноаніонні фосфати було ідентифіковано лише завдяки встановленню їхньої кристалічної структури. Також для отримання змішаноаніонних фосфатів використовують твердофазний та гідротермальний методи синтезу, йонний обмін і осадження з розчинів, яке дає можливість кристалізації ряду кислих солей. Перевагою твердофазного методу синтезу є можливість отримання індивідуальних сполук чи твердих розчинів заданого складу, але утворення однофазного продукту не завжди є можливим.

Подвійним змішаноаніонним фосфатам притаманна відкрита каркасна будова, відповідно, за присутності в структурі однозарядних катіонів невеликого розміру (літію, натрію, аргентуму) вони мають властивості йонних провідників. Багато з них мають нецентросиметричну будову. Пошук нових фосфатів із каркасною структурою був надзвичайно інтенсивним в останні роки, адже неорганічні фосфати привертають увагу своїм потенційним застосуванням в якості іонних провідників, іонообмінних матеріалів, катодних матеріалів для акумуляторів, каталізаторів, матеріалів для оптики.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Змішаноаніонні подвійні фосфати – склад та будова

Серед отриманих подвійних змішаноаніонних фосфатів найбільш численною є група орто-дифосфатів, які відрізняються за мольним співвідношенням $\text{PO}_4:\text{P}_2\text{O}_7$, а також за ступенем окиснення йонів металічних елементів та їх вмістом. Прикладами подвійних змішаноаніонних фосфатів, до складу яких крім однозарядних йонів входять металічні елементи в ступені окиснення +2, $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ [1], $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [2], $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [3], $\text{Li}_{1.52}\text{Na}_{4.48}\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [4], $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [5], ще ряд подвійних фосфатів нікелю й кобальту +2 описано в [6]. Представниками подвійних фосфатів, які містять металічні елементи в ступенях окиснення +3 й +4 $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{V}$) [6-14], $\text{AgM}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{V}$) [15,16], $\text{Na}_3\text{Th}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [17]. Фосфат $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ містить ванадій у ступенях окиснення +3 й +4 [18]. Також до складу подвійних змішаноаніонних фосфатів може входити кілька багатозарядних йонів, наприклад $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [19], $\text{Cs}_{3.70}\text{Mg}_{0.60}\text{Ti}_{2.78}(\text{TiO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)_2$ [20].

Для Mo й W +5 та +6 більш характерне утворення подвійних змішаноаніонних фосфатів, в яких октаедри MO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) мають термінальні вершини: $\text{A}(\text{MoO})_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{K}$) [21-26], $\text{Cs}_3\text{Mo}_2(\text{Mo}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [27; 28], $\text{KM}_2\text{WO}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ [29;30] а для $\text{U}(+6)$ – похідних уранілу $\text{Cs}_{11}\text{Eu}_4(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_6(\text{PO}_4)$ [31], $\text{Rb}_2((\text{UO}_2)_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{12}))$ [32].

Можливі й інші поєднання різних фосфатних аніонів в одній кристалічній структурі. Так, в структурах $\text{CsTa}_2(\text{PO}_4)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [33;34], $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [35;36], $\text{NH}_4\text{Cd}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [37;38] й $\text{AMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [39] присутні трифосфатні та ди- чи ортофосфатні аніони. В структурах $\text{CaNb}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ [40,41] та $\text{Pb}_{9-x}\text{Ba}_x[\text{Li}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_4\text{O}_{13})_2]$ [42] присутні дифосфатні й тетрафосфатні аніони.

Нескінчені ланцюгові метафосфатні аніони можуть поєднуватися з дифосфатними групами, як в структурі $\text{KTa}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_3)_2$ [43;44], а також з циклічними метафосфатними йонами, наприклад з тетрафосфатними, як в $\text{Sr}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$ й $\text{Pb}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$ [45;46].

Для ряду подвійних орто- дифосфатів отримані тверді розчини, як із заміщенням як однозарядних катіонів, так і з заміщенням металічного елемента в більш високих ступенях окиснення, наприклад: $\text{Li}_{4-x}\text{A}_x^+(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}, \text{Cs}, \text{K}$), $\text{Li}_{4-x}\text{Ba}_{x/2}^{2+}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ [47]. В структурі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ можливе часткове заміщення індію на хром, ферум чи манган з утворенням $\text{Na}_7\text{In}_{4-x}\text{M}_x(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$) [48]. Також повідомлялося про утворення $\text{Na}_7\text{V}_3\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ й $\text{Na}_7\text{V}_2\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, які можна розглядати, як представників твердих розчинів $\text{Na}_7\text{V}_{4-x}\text{Al}_x(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ [49].

При вивченні кристалічної будови змішаноаніонних фосфатів, зазвичай, приділяють увагу взаємному розташуванню фосфатних аніонів та їх геометрії (валентні кути, довжини зв'язків) [6]. Розташування фосфатних аніонів в структурах $\text{CaNb}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ й $\text{Pb}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$ представлено на рис. 1. [40]

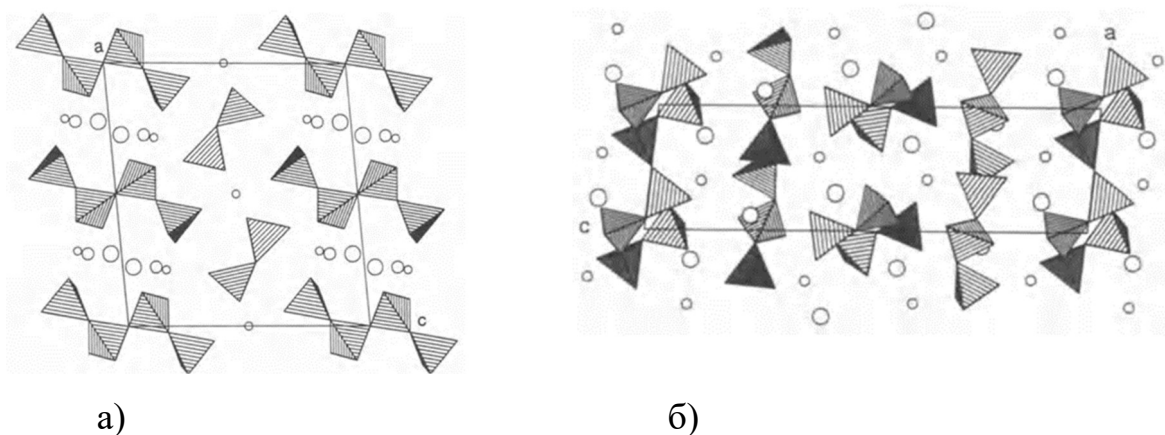


Рис. 1. Проекції кристалічних структур а) $\text{CaNb}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ й б) $\text{Pb}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$ вздовж осі b. (Великі кола – місткові атоми оксигену, які поєднують поліедри NbO_6 , маленькі й середні кола – катіони.)

Також важливим є спосіб формування змішаного каркасу з поліедрів багатозарядних катіонів й фосфатних аніонів. Такі каркаси часто є відкритими й містять канали, по яким може здійснюватися транспорт однозарядних іонів. Так, в структурі фосфатів $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{V}$) [6-14] змішаний каркас утворений октаедрами MO_6 , дифосфатними та ортофосфатними аніонами (рис. 2). Дифосфат-йон має дві спільні вершини з одним октаедром InO_6 , утворюючи блоки InP_2O_7 . Чотири таких блоки приєднуються через атоми оксигену октаедрів InO_6 до вершин майже правильного тетраедра PO_4 , утворюючи структурні блоки більшого розміру складу $[(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4]$. Через вершини дифосфатних груп ці блоки поєднуються в колонки, розташовані вздовж осі c . Через одну з вершин аніон P_2O_7 з'єднується з октаедром InO_6 того ж блоку $[(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4]$, через іншу – з октаедром InO_6 іншого блоку тієї ж колонки, а через третю – з сусідньою колонкою блоків $[(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4]$. Ще один оксиген дифосфатної групи має в координаційному оточенні лише атом фосфору та йони натрію.

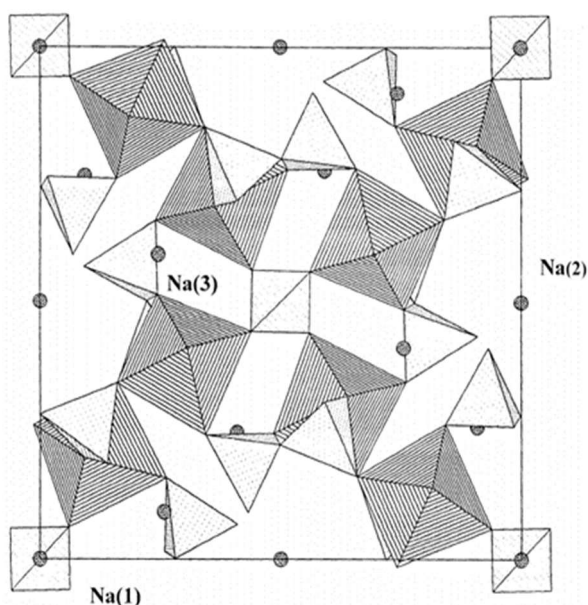


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, проекція вздовж осі c .

Координаційні поліедри оточення іонів $\text{Na}(2)$ й $\text{Na}(3)$ в кристалічній структурі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ представлене на рис 3. $\text{Na}(2)$ має сильно

викривлене тетраедричне оточення, а Na(3) – октаедричне [14]. В структурах $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (M= Cr, Al, Fe) через менший радіус тризарядного катіона йон Na(3) має к.ч. 8. Третій із трьох структурно нееквівалентних йонів натрію Na(1) має к.ч. 4, тетраедри Na(1)O_4 з'єднані з тетраедрами PO_4 через спільні ребра й утворюють ланцюжки вздовж осі с [7-10].

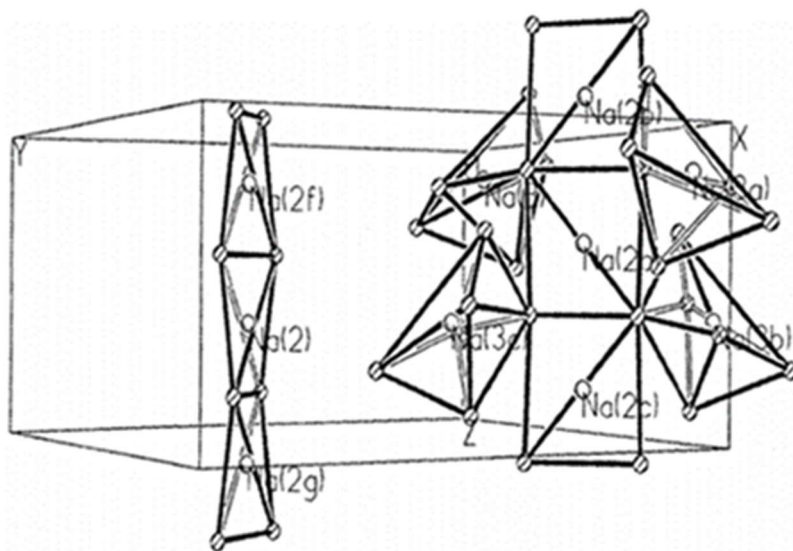


Рис. 3. Частина підґратки катіонів натрію в кристалічній структурі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.

1.2 Методи синтезу змішаноаніонних подвійних фосфатів

Для синтезу змішаноаніонних подвійних фосфатів поки що не напрацьовані спеціальні методи спрямованого синтезу, тому використовуються методи, за допомогою яких отримують подвійні фосфати: кристалізація з розчинів-розплавів, твердофазний та гідротермальний методи синтезу, йонний обмін і осадження з розчинів, золь-гель метод з подальшою термообробкою.

Методи кристалізації з розплавів та з розчинів-розплавів найчастіше використовуються для синтезу змішаноаніонних подвійних фосфатів. При протіканні реакцій в розплаві реагентами є оксиди й фосфати металів, в якості розчинників часто використовуються хлориди і молібдати лужних металів.

Гомогенізовану суміш реагентів поступово нагрівають до температури порядку 1073-1473 К, витримують протягом декількох годин, зазвичай, з періодичним перемішуванням. Отриманий розплав повільно охолоджують до температури вищої за температуру плавлення; при отриманні кристалів невеликого розміру розплав загартовують різким охолодженням до кімнатної температури, при отриманні великих кристалів розплав зливають, а кристали повільно охолоджують. Кристали відмивають від залишків розплаву водою чи розбавленим розчином кислоти й висушують. Перевагою методу є можливість отримання монокристалів.

Фосфати $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ й $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ були отримані з розплавів систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ й $\text{K}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [48]. Монокристали $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ були отримані зі стехіометричного розплаву [2]. З розплавів систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ були отримані кристали $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}$) [6-13] та $\text{Na}_7\text{V}_3\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ й $\text{Na}_7\text{V}_2\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ [49]. Монокристали $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ були отримані з використанням в якості флюсу MoO_3 . Фосфат $\text{Pb}_{9-x}\text{Ba}_x[\text{Li}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_4\text{O}_{13})_2]$ було отримано спонтанною кристалізацією (реагенти LiF , PbO , BaCO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) [42].

Твердофазний метод один з найбільш загальних і часто використовуваних методів синтезу каркасних фосфатів. В якості вихідних реагентів використовують солі (нітрати, хлориди, карбонати), або оксиди відповідних елементів і дигідрофосфат амонію. Суміш вихідних реагентів гомогенізують, і проводять попередню термообробку при відносно невисокій температурі для видалення основної кількості летких продуктів; після чого проводять ступінчасту термообробку з покроковим підвищенням температури з проміжним диспергуванням. Для найбільш повного протікання реакції, а також для отримання керамічних зразків, в окремих випадках суміш ретельно змелюють, пресують в циліндри і відпалюють при високих температурах (1073-1273 К і вище). Метод вимагає більш високих температур термічної обробки (достатніх для термічної активації реагентів і розкладання проміжних

сполук). Якщо ці температури перевищують температуру розкладу цільового продукту, метод є непридатним для його отримання.

Підвищити реакційну здатність вихідних реагентів та інтенсивність протікання твердофазних реакцій дозволяє спосіб механохімічної активації. Обробка реагентів в апаратах для подрібнення сприяє виникненню нових активних центрів на поверхні часток твердих тіл і прискоренню дифузійних процесів внаслідок зростання концентрації дефектів.

Твердофазним методом синтезу отримані змішаноаніонні фосфати $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), (реагенти $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; MnCO_3 ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\text{CoCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (реагенти P_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsCl , Cs_2CO_3 , Bi_2O_3 , SrO , атмосфера Ar), $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{V}$) [3, 19, 1]. Твердофазною реакцією в атмосфері Ar/H_2 з використанням механохімічної активації було отримано $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [18]. Високотемпературну твердофазну взаємодію реакційної суміші, отриманої з CsPO_3 , TiO_2 MgO й концентрованої H_3PO_4 було використано на першій стадії синтезу сполуки $\text{Cs}_{3.70}\text{Mg}_{0.60}\text{Ti}_{2.78}(\text{TiO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)_2$ [20]. На другій стадії гомогенізовану шихту розплавляли при більш високій температурі й проводили кристалізацію з розплаву системи $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5 - \text{LiF}$.

Перевагою методу спільного осадження з водних розчинів є висока ступінь гомогенності й нижча температура синтезу. Недоліком цього методу є можливість співкристалізації домішкових фаз, тому порядок змішування розчинів реагентів й перемішування реакційної суміші є важливими. З водних розчинів були отримані кислі солі $\text{Na}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ta}_2\text{Rb}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_5\text{O}_{16})$ [6].

При використанні золь-гель методу для синтезу подвійних і більш складних фосфатів важливо отримати гомогенний гель, що досягається перемішуванням реакційної суміші й правильним порядком зливання реагентів. Також для отримання однофазного кінцевого продукту важливою є

послідовність та тривалість стадій термообробки з проміжною гомогенізацією, які чергуються з подрібненні зразків.

Для синтезу орто-дифосфату $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ також використовували золь-гель метод з наступною термообробкою. Реагенти (Na_2CO_3 ; Na_3PO_4 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; NH_4VO_3 ; $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)COOH-CH}_2\text{COOH}$) розчиняли в дистильованій воді і витримували при 80°C та магнітному перемішуванні до утворення вологого гелю. Гель сушили при 100°C під вакуумом, сухий гель подрібнювали й витримували при 700°C в атмосфері аргону протягом 12 годин [7].

1.3. Властивості та перспективи застосування змішаноаніонних подвійних фосфатів

Подвійні змішаноаніонні фосфати показують гарну йонну провідність. Це обумовлене відкритою каркасною будовою сполук та розташуванням йонів (Na, Li, Ag), а саме інтервалом між ділянками натрію, літію чи срібла у структурах. Крім того, виготовлені повноцінні елементи з іонами цих металів забезпечують надзвичайно високу ємність та хорошу стійкість до циклічності.

У посиланні [50] автори зазначають, що розробили легкий та універсальний метод нанесення покриттів на основі золь-гелю з подальшою термічною обробкою, щоб підготувати катод NFPP@NFP@C-CC без зв'язуючого матеріалу для натрій-йонних батарей. Контролюючи частку сировини, отримані наночастинки NFPP@NFP@C рівномірно вирощують на p-CC , який діє як провідна платформа для швидкого переносу електронів. Також виявлено, що наноархітектури з двома оболонками ядра ефективно обмежують розмір частинок марицитового NFP і полегшують його електрохімічну активацію шляхом спонтанного структурного впорядкування в процесі дезодіації. Поєднуючи високу напругу та здатність швидкої іонної дифузії ядра NFPP з високою теоретичною ємністю оболонки $\text{NFPP@NFPP@NFP@C-CC}$ було отримано високу розрядну здатність (136

mAh g⁻¹ при 0,1°C), чудову стійкість до циклічності (без зменшення ємності понад 3000 циклів при 10°C) і хорошу швидкість (68 mAh g⁻¹ при 100°C). Це дослідження відкриває новий шлях для використання синергетичного ефекту між NFPP та NFP для отримання чудових електрохімічних характеристик на гнучких підкладках.

В роботі [12] автори виявили, що Na₇V₄(P₂O₇)₄PO₄ може використовуватися як катодний матеріал, так як він демонструє окремі чітко виражені плато при 3,88V проти Na/Na⁺ на всьому діапазоні потужності. Теоретичний аналіз показує, що дуже дрібний енергетичний рівень проміжної фази внаслідок ізоенергетичних структурних перебудов (упорядкування заряду та обертання каркаса) є джерелом цієї поведінки напруги. На основі результатів XRD, SEM та TEM виявлено архітектуру наностержнів із прямокутними сторонами, що забезпечує хороші електрохімічні характеристики з точки зору великої оборотної ємності, чудової швидкості та високої стійкості до циклічності натрій-йонних батарей.

У статті [9] було зазначено, що структура Na₇Cr₄(P₂O₇)₄PO₄ містить тунелі вздовж напрямку [001], де розташовані іони Na⁺. Іонну поведінку досліджували за допомогою комплексної імпедансної спектроскопії. Ефективність іонної провідності досліджуваного матеріалу привела до 0,45*10⁻⁶ S*cm⁻¹ при 574K, що відповідає енергії активації 0,73eV. За цими показниками його можна віднести до середніх іонних провідників.

Структура LiMg₃(PO₄)P₂O₇ належить до нового структурного типу; в ній шари складу [Mg₃O₁₀]_∞ поєднуються йонами PO₄ та P₂O₇, розташованими між шарами. Іони Li⁺ розташовані в каналах, які простягаються уздовж двох напрямків [1 0 0] та [0 1 0]. Іонну провідність літію у LiMg₃(PO₄)P₂O₇, подібну до LiGd(PO₃)₄, можна пояснити інтервалом між ділянками Li у структурі [1].

У циклах Na₇V₃Al(P₂O₇)₄(PO₄) як матеріалу катода, іони Na⁺ деінтеркалюються з каркасу за двохстадійним механізмом, стадії розділені потенціалом 0,1V в інтервалі напруги між 2,7 та 4,2 V, наступним йде додатковий етап окислення при 4,6 V проти Na⁺/Na в області високої напруги.

В кінці першого кроку у творюється проміжна фаза, яка містить ванадій в різних ступенях окиснення $\text{Na}_5\text{V}^{3+}\text{V}_2^{4+}\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$.

На відміну від вищенаведеного, матеріал складу $\text{Na}_7\text{V}_2\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ утворює протягом деінтеркаляції однофазний твердий розчин, і має лише одне плато при 3,87 V відносно Na^+/Na . За допомогою РФА було доведено, що для $\text{Na}_7\text{V}_2\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$, на відміну від оборотного процесу між 2,7 і 4,2 V, електрохімічна реакція при високій напрузі не є оборотною. Тим не менш, також було визначено збільшення експериментальної потужності навіть при високій напрузі порівняно з спостережуваною потужністю з граничною напругою 4,2 V при різній густині струму. Таким чином, було показано, що активація окислювально-відновної пари $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, хоча й сприяє збільшенню загальної ємності нових матеріалів, проте обмежує оборотність електрохімічної реакції [49].

Також повідомлялося про фотолюмінесценцію люмінофорів CBSP, активованих Eu^{3+} . При збудженні випромінюванням 394 нм, люмінофори CBSP, активовані Eu^{3+} , випромінювали помаранчево-червоне світло з довжиною хвилі близько 612 нм через перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ іонів Eu^{3+} . Зі збільшенням концентрації Eu^{3+} інтенсивність випромінювання зростає до максимального значення при $x=0,25$; При $x > 0,35$ з'являються домішки. Для оптимального фосфорного CBSP: $0,25\text{Eu}^{3+}$, коли температура підвищується до 473 K, відносна інтенсивність випромінювання фотолюмінесценції все ще зберігається як 71,6% від початкового значення при 303 K. Внутрішня квантова ефективність та час життя фотолюмінесценції при збудженні 394 нм були визначені приблизно 92% та 2,18 мс відповідно. Ці характеристики роблять люмінофор CBSP, активований Eu^{3+} , перспективним матеріалом, який випромінює червоне світло, для застосування WLED на основі LED [19].

У статті [15] було передбачено, що відкритий каркас $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ та розташування іонів срібла в його каналах є передумовами досить високої

йонної провідності. Однак цей матеріал має низьку провідність зі значенням $\sigma = 58.27 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

У роботі [18] автори демонструють детальне уявлення про внутрішні дефекти, рухливість іонів літію та вплив легування елементами в ступені окиснення +4 на електрохімічні властивості шаруватих $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ як катодів LIA. Перевагою цього матеріалу є низький рівень енергії Li (Френкель): (0,44 eV / дефект). Це забезпечує високу концентрацію вакансій Li^+ , які є необхідними для дифузії іонів Li. Також були розглянуті енергії для RO_2 (R = Ce, Zr, Ti, Si і Ge) і підраховано, що GeO_2 і ZrO_2 мають найнижчі показники. Вони набагато вищі, ніж у Li(Френкель). У будь-якому випадку, для $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$, легуваного GeO_2 , буде меншою енергія активації міграції (на 0,08 eV вздовж осі c) і більшою концентрація вакансій іонів Li. Сучасна інженерія спрямованого створення дефектів може бути застосована до подібних систем для посилення дифузії літій-іонів.

В роботі [47] встановлено, що для $\text{Li}_3\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Li}_3\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ спостерігається антиферромагнітний перехід при низькій температурі, тоді як інші сполуки у статті демонструють ферромагнітний перехід. При низькій температурі (приблизно при 10 K), відбувається магнітні переходи для всіх сполук: перехід в антиферромагнітний стан при $T = 10$ K для $\text{Li}_3\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Li}_3\text{Na}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ і ферромагнітний перехід для $\text{Li}_{2.5}\text{Ag}_{1.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Li}_{2.5}\text{Ag}_{1.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$. Через відсутність точних даних про структуру цих фосфатів, відмінність в їх магнітних властивостях поки що не пояснена.

Іонну провідність $\text{Li}_{3.2}\text{Cs}_{0.8}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_3\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_3\text{Na}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Li}_{2.5}\text{Ag}_{1.5}(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$ вимірювали при різних температурах ($150 < T(^{\circ}\text{C}) < 400$). Продемонстровані результати $\sigma(300^{\circ}\text{C})$ та E_a показують $\ln(\sigma T)$ по $(10^3/T)$ для чотирьох сполук. Значення $\sigma(300^{\circ}\text{C})$ коливаються від $1,3 \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{cm}^{-1}$ для сполуки цезію і до $4,1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{cm}^{-1}$ для сполуки натрію. Значення E_a досить подібні і коливаються від 0,73 eV для Ва-вмісної сполуки і до 0,89 eV для Na-вмісної сполуки. Ці результати, свідчать,

що йонна провідність не змінюється суттєво залежно при заміні катіона А (Na, Ag, K, Ba, Cs).

Дослідження магнітних властивостей сполуки $\text{Na}_4\text{Ni}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ свідчать про наявність антиферромагнітних взаємодій у підгратці Ni^{2+} приблизно при 8 К. Йонна провідність, зумовлена рухом іонів натрію, вимірювалася при різних температурах (300-700°C) в діапазоні частот 1-10⁵Гц. Визначена енергія активації становила 0,99 eV, а провідність при 500 ° С становить $2,8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [51].

При дослідженні властивостей $\text{K}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, було виявлено, що він забезпечує велику питому розрядну потужність $\sim 119 \text{ mAh g}^{-1}$ при C/20 (1C = 120 mAh g^{-1}) в діапазоні напруг 2,1–4,1 V (на K^+/K), що відповідає його теоретичній здатності. Навіть при 5°C зберігалось до $\sim 70\%$ теоретичної питомої потужності. Крім того, $\text{K}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ також має низькою енергію активації $\sim 330 \text{ meV}$, незважаючи на міграцію іонів K^+ з великими іонними розмірами. Варто зазначити, що $\text{K}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ також характеризується високою стабільністю циклу із збереженням $\sim 82\%$ початкової ємності після 500 циклів при 5°C, що було результатом низької зміни об'єму ($\sim 4\%$) під час заряду/розряду. Автори вважають, що їх висновки будуть корисними для розробки нових недорогих електродних матеріалів з такими електрохімічними властивостями для КІА та інших акумуляторних систем [52].

Насьогодні літій-йонні акумулятори (LІА) вважаються одними з найкращих систем зберігання енергії для широкомасштабного застосування, а також портативної електроніки. Однак, незважаючи на численні переваги LІА, поточне виробництво може не задовольнити зростаючий глобальний попит на LІА через обмеженість запасів та локалізований розподіл ресурсів Li в земній корі. Таким чином, численні дослідження зосереджувались на розробці недорогих систем зберігання енергії як альтернативи LІА для масштабних програм. Останнім часом натрій-йонні (NІА) та калій-йонні (KІА) акумулятори привернули значну увагу через велику кількість ресурсів натрію та калію, а також нижчий окислювально-відновний потенціал металевого

натрію (Na^+/Na : 2,71 V на СВЕ) та калію (K^+/K : 2,93 V на стандартний водневий електрод (SHE)) порівняно з цим приведемо рідкісноземельний елемент (Mg^{2+}/Mg : 2,27 V на СВЕ). Крім того, було підтверджено, що подібно до йонів літію, йони натрію та калію можуть бути інтеркальовані в графіт, який в даний час прийнятий в якості комерціалізованого анодного матеріалу для LIA, що передбачає можливість використання NIA та KIA . Особливу увагу у пошуку нових систем зберігання енергії привертають саме змішаноаніонні подвійні фосфати, адже завдяки своїм властивостям вони ідеально підходять на цю роль .

Насьогодні літій-йонні акумулятори (LIA) вважаються одними з найкращих систем зберігання енергії для широкомасштабного застосування, а також портативної електроніки. Однак, незважаючи на численні переваги LIA, поточне виробництво може не задовольнити зростаючий глобальний попит на LIA через обмеженість запасів та локалізований розподіл ресурсів Li в земній корі. Таким чином, численні дослідження зосереджувались на розробці недорогих систем зберігання енергії як альтернативи LIA для масштабних програм. Останнім часом натрій-йонні (NIA) та калій-йонні (KIA) акумулятори привернули значну увагу через велику кількість ресурсів натрію та калію, а також нижчий окислювально-відновний потенціал металевого натрію (Na^+/Na : 2,71 V на СВЕ) та калію (K^+/K : 2,93 V на стандартний водневий електрод (SHE)) порівняно з цим приведемо рідкісноземельний елемент (Mg^{2+}/Mg : 2,27 V на СВЕ). Крім того, було підтверджено, що подібно до йонів літію, йони натрію та калію можуть бути інтеркальовані в графіт, який в даний час прийнятий в якості комерціалізованого анодного матеріалу для LIA. Особливу увагу у пошуку нових систем зберігання енергії привертають саме змішаноаніонні подвійні фосфати, адже завдяки своїм властивостям вони ідеально підходять на цю роль .

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини

В якості вихідних компонентів використовувались наступні речовини: CoO (“х.ч”), Na₂CO₃ (“х.ч.”), (NH₄)₂HPO₄ (“х.ч.”), TiO₂ (“х.ч.”), NiO (“х.ч.”), In₂O₃ (“х.ч.”), Fe₂O₃ (“х.ч.”), ZrO₂ (“х.ч.”), Y₂O₃ (“х.ч.”), In(OH)CO₃ (“х.ч.”), Eu₂O₃ (“ч.д.а”), Cr₂O₃ (“х.ч.”).

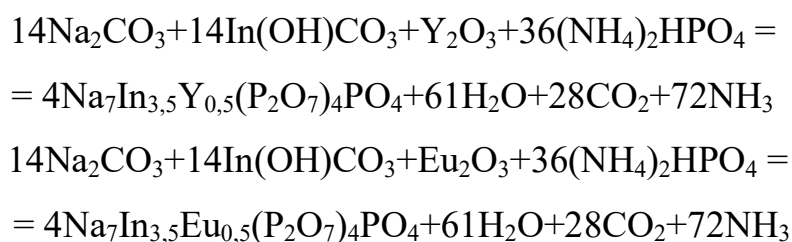
2.2 Методика проведення експерименту

Дослідження взаємодії в системах проводили з використанням порцелянового посуду (тиглі, чашки). Твердофазну взаємодію здійснювали у муфельних печах. Контроль температури здійснювали з використанням термопар хромель-алюмель. Градієнт температури у зоні знаходження зразків не перевищував 10 °С. Відхилення значення температури при ізотермічних умовах складали ±3 °С для температурного інтервалу 400 - 900 °С.

Методика проведення твердофазного синтезу для систем вихідних компонентів Na₂CO₃ – M₂O₃ – (NH₄)₂HPO₄ (M= In, Cr, Fe, Y), Na₂CO₃ – In₂O₃ – M₂O₃ – (NH₄)₂HPO₄ (M= Fe, Y, Eu), Na₂CO₃ – TiO₂ – MO – (NH₄)₂HPO₄ (M = Co, Ni), Na₂CO₃ – ZrO₂ – NiO – (NH₄)₂HPO₄ була наступною: розраховані кількості натрій карбонату, оксидів металів M₂O₃, MO₂ та MO або In(OH)CO₃ та гідрофосфату амонію, ретельно перетирали у агатовій ступці й поміщали в тиглі.

Дегазацію вихідної шихти проводили шляхом повільного нагріву печі до 500 °С. Оптимальну температуру та тривалість дегазації підбирали експериментальним шляхом. На першому етапі роботи проводили дегазацію з витримкою протягом 3-4 годин при температурі 500 °С, також проводили дегазацію в дві стадії (по 1 годині при 400 °С та 500 °С). Для більшості зразків використовувалася витримка протягом 4 годин при температурі 500 °С. Контроль здійснювали за втратою маси, у всіх випадках дегазація була повною.

Після дегазації суміші ретельно перетирали, поміщали в тиглі й нагрівали при 600 °С протягом 6 годин. Частина зразків проходили наступні стадії термічної обробки при 700 °С та при 800 °С протягом 7 годин з ретельним перетиранням продуктів взаємодії після кожної стадії. Охолодження синтезованих зразків здійснювали протягом 12 годин у закритій печі до температури < 100 °С. Реакції отримання твердих розчинів на основі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ з заміщенням частини індію на ітрій та європій можна представити наступними схемами:



Всі синтезовані зразки досліджувались методами ІЧ-спектроскопії та РФА після останньої стадії синтезу, також вибірково проводили дослідження методами ІЧ-спектроскопії та РФА після проміжних стадій синтезу.

3.3. Методи дослідження

Дослідження продуктів взаємодії проводили із використанням наступних фізико-хімічних методів:

1. Фазовий склад отриманих зразків встановлений за результатами рентгенофазового аналізу (далі РФА). Дифрактограми порошкових зразків знімали на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (CuK α -випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ в режимі безперервного сканування зі швидкістю $1-2,0^\circ/\text{хв}$ у діапазоні кутів $2\theta = 10,0-70,0^\circ$). Ідентифікація фаз проводилась шляхом порівняння дифрактограми одержаних порошоків зі стандартами бази даних COD, ICDD та PDF-2.

2. Інфрачервоні (ІЧ) спектри записано на спектрофотометрі VERTEX X70 для зразків, спресованих у таблетки з KBr (масові співвідношення

зразок:KBr становили близько 1:100), у діапазоні частот 400-4000 cm^{-1} при роздільній здатності 1 cm^{-1} .

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Твердофазний синтез змішаноаніонних подвійних фосфатів

$\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (M= Cr, Fe, In)

Досліджувані зразки відрізнялися за температурами топлення. Для зразка складу $\text{Na}_7\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ при температурі 800 °С спостерігалось часткове плавлення, зразки з Cr та In після термообробки при 800 °С не спікалися. За результатами РФА, зразок з M = Fe після термообробки при 700 °С містив дві кристалічні фази (рис. 4), які відповідають стандартам бази PDF-2 01-084-0900 ($\text{Na}_7\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, приблизно 60%), й 01-076-2174 й (NaFeP_2O_7 , приблизно 40%). Утворення NaFeP_2O_7 має супроводжуватися утворенням такої ж кількості речовини ортофосфату Na_3PO_4 , але інтенсивність піків домішкових фаз є дуже низькою (рис.4).

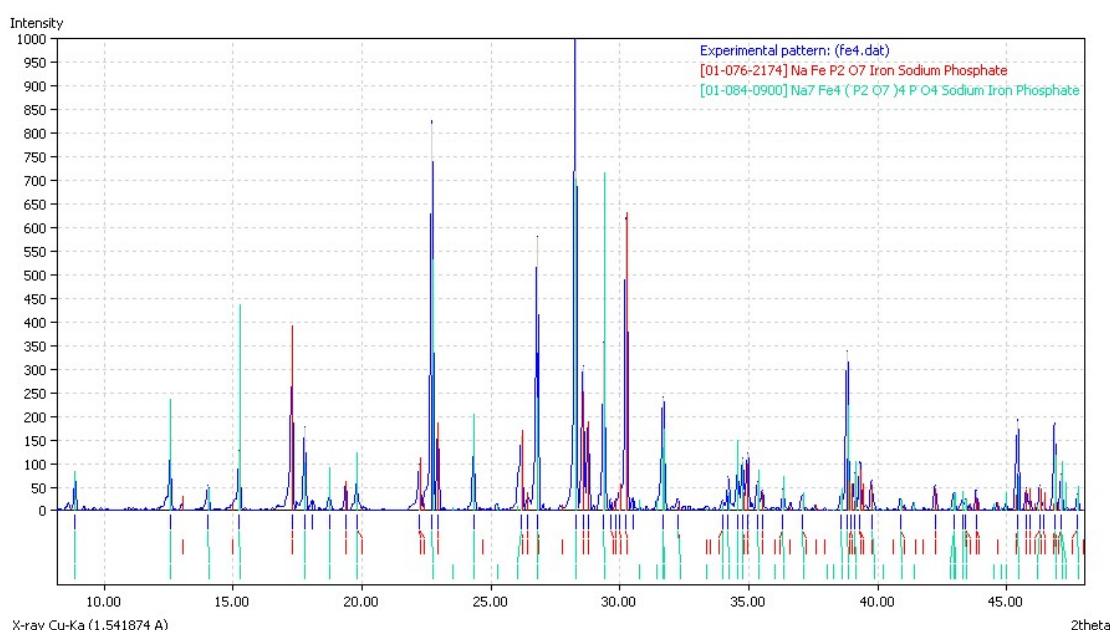


Рис. 4. Дифрактограма зразка складу $\text{Na}_7\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, отриманого при 700 °С.

Зразки складу $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (M= In, Cr), також були двофазними й містили фази, ізоструктурні отриманим для зразка з Fe. Для індійвмісного зразка масові частки змішаноаніонного фосфату й дифосфату є приблизно

рівними, а для хромвмісного основною фазою був подвійний дифосфат хрому NaCrP_2O_7 , а кількість домішки $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ була незначною.

ІЧ-спектри зразків складу $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Fe}, \text{Cr}$) мають складну будову через одночасну присутність нееквівалентних дифосфатних груп і ортофосфатних груп. На рис. 5 наведено ІЧ-спектри зразків складу $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, зняті після їх термообробки за різних температур.

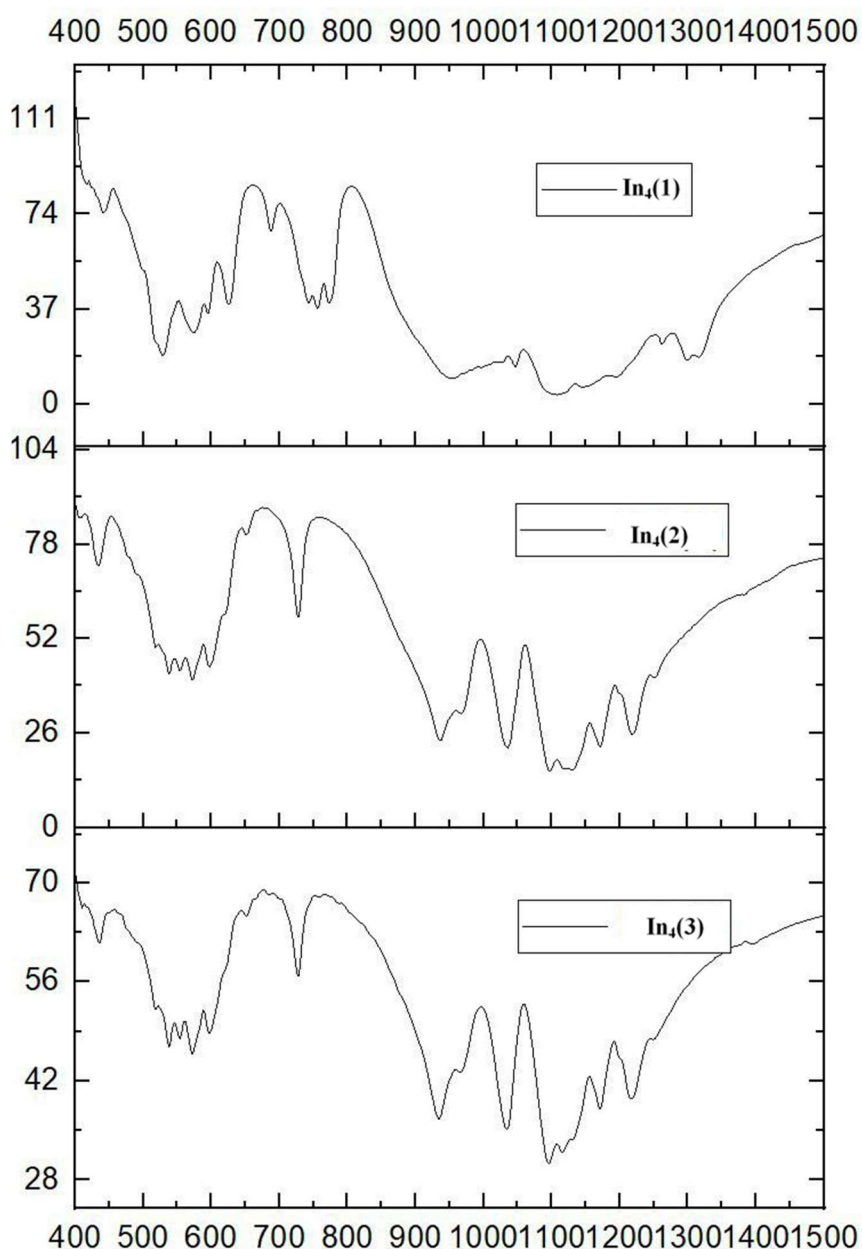


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків складу $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, зняті після термообробки при 650 °C (In₄(1)), 700 °C (In₄(2)) й 800 °C (In₄(3)).

Якщо ІЧ-спектр зразка після прожарювання при 650°C має менш виражену тонку структуру, через можливу присутність проміжних фаз, то ІЧ-спектри зразка після прожарювання при 700°C й 800°C є практично ідентичними, так само, як і їх дифрактограми.

3.2. Ізо- та гетеровалентне заміщення в структурі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ в умовах твердофазного синтезу

При ізовалентному заміщенні індію на ферум з використанням в якості In-вмісного реагенту оксиду індію було отримано двохфазні зразки, які містили подвійний дифосфат і орто- дифосфат. Для зразка складу $\text{Na}_7\text{InFe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ масова частка цих фаз була приблизно однаковою. Слід відмітити можливість утворення твердих розчинів на основі $\text{Na}_7\text{InFe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, неоднорідних за своїм складом, або зниження симетрії кристалів (на дифрактограмі спостерігається подвоєння піків, які відносяться до даної сполуки).

При дослідженні можливості повного гетеровалентного заміщення індію на комбінацію йонів M^{+4} й M^{+2} ($\text{M}^{+4} = \text{Ti}, \text{Zr}$, $\text{M}^{+2} = \text{Co}, \text{Ni}$), для нікель-вмісних зразків були отримані складні суміші фаз, які не містили подвійних орто- дифосфатів, ізоструктурних $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$. Одним з компонентів сумішей були сполуки, які належать до структурного типу NASICON. Для зразка, який містив кобальт і титан спостерігалось значне зниження температури топлення (до температури порядку 650°C), тому подальше дослідження таких зразків не проводилося.

Була досліджена можливість використання твердофазного методу синтезу для отримання твердих розчинів на основі $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, як з ізовалентним заміщенням (Fe, Y, Eu), так і з повним гетеровалентним заміщенням In на комбінацію йонів M^{+4} й M^{+2} ($\text{M}^{+4} = \text{Ti}, \text{Zr}$, $\text{M}^{+2} = \text{Co}, \text{Ni}$):



Слід відмітити, що при повному заміщенні індію на ітрій сполука $\text{Na}_7\text{Y}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ не утворюється, натомість, кристалізується ксенотим YPO_4 (рис. 6).

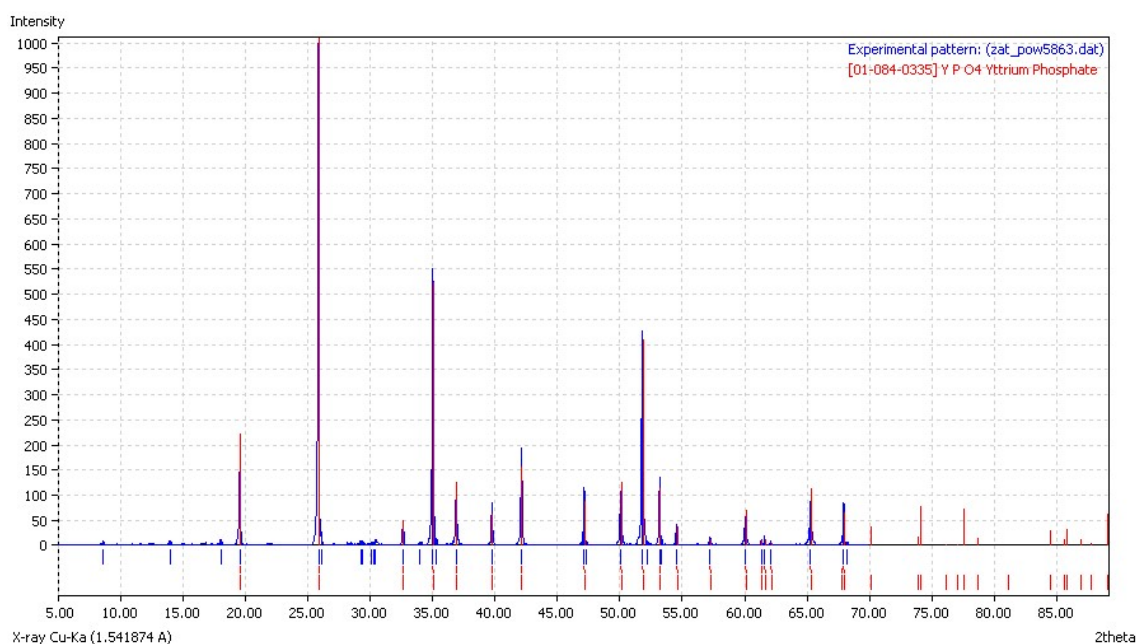


Рис. 6. Рентгенограми зразка складу $\text{Na}_7\text{Y}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$

При спробі замінити на ітрій лише половину атомів індію (склад $\text{Na}_7\text{In}_2\text{Y}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$) утворилася суміш фаз YPO_4 й $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (рис. 7) при цьому спостерігався зсув піків фази $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ в сторону менших брегівських кутів, що могло свідчити про часткове входження ітрію в структуру $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.

Тому була здійснена спроба замінити на Y близько 15% йонів In в структурі подвійного орто- дифосфату натрію й індію з метою отримати твердий розчин складу $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Y}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$. Також було замінено In-вмісний реагент: замість оксиду було використано основний карбонат. В результаті було отримано однофазні зразки, ізоструктурні $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, з дещо більшими параметрами кристалічної ґратки (рис. 8, табл. 1).

Аналогічний синтез було проведено з використанням Eu замість Y. Було отримано однофазний зразок складу $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, параметри кристалічної ґратки наведено в табл.1.

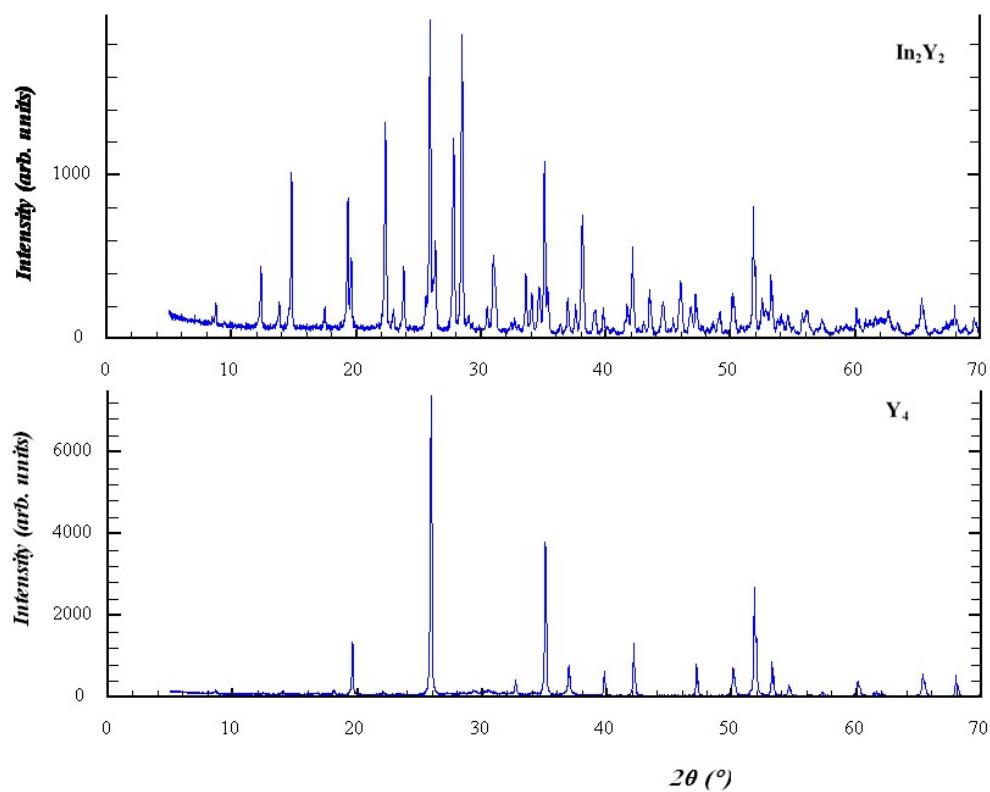


Рис. 7. Рентгенограми зразків складу $\text{Na}_7\text{Y}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (внизу) й $\text{Na}_7\text{In}_2\text{Y}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (вгорі).

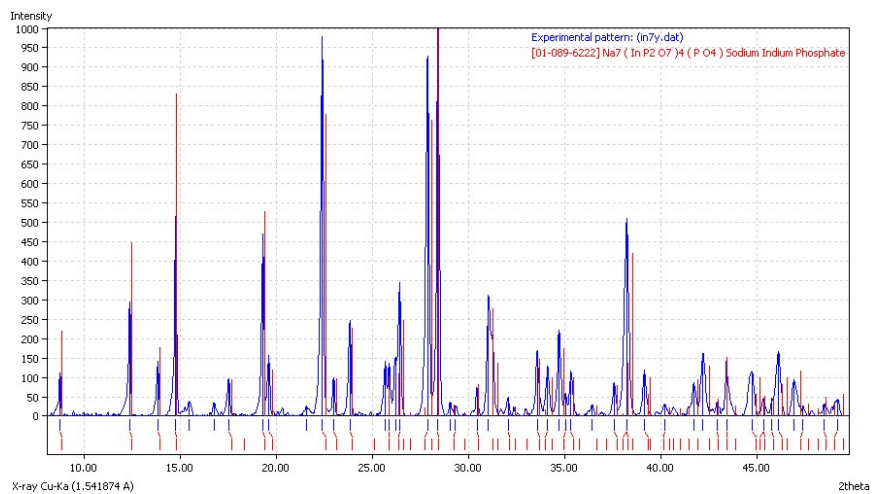


Рис. 8. Рентгенограми зразка складу $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Y}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.

В ІЧ-спектрі зразка складу $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Y}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (Рис. 9) присутні смуги поглинання ортофосфатних і дифосфатних груп. (рис. 9).

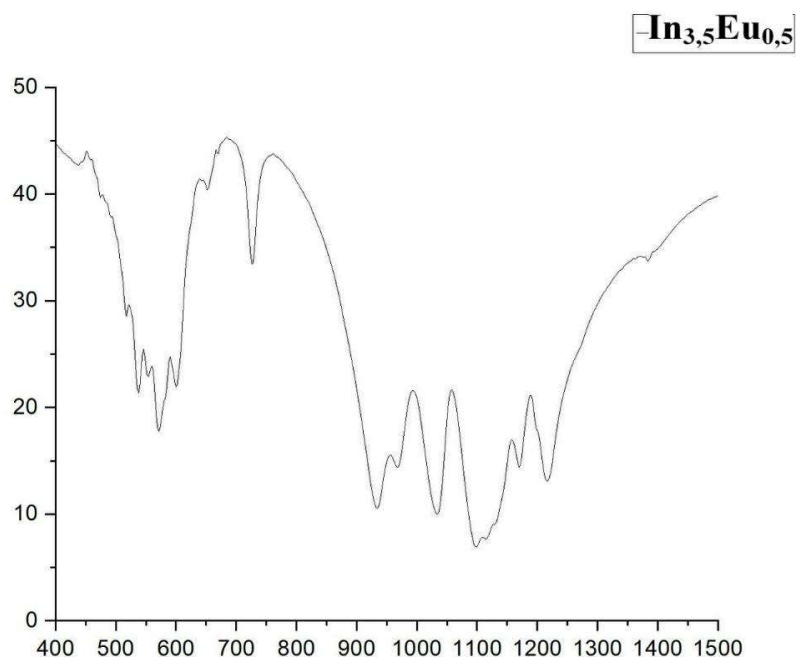


Рис. 9. ІЧ-спектр зразка складу $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Y}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, знятий після термообробки при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Віднесення смуг поглинання йону PO_4^{3-} : смуги між 700 й 500 cm^{-1} (570 , 554 , 538 й 516 cm^{-1}) відносять до деформаційних асиметричних коливань δ_{as} $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, а смуги при 476 й 440 cm^{-1} – до δ_{s} ($\text{O}-\text{P}-\text{O}$). Смуги поглинання при 1170 й 1116 cm^{-1} відповідають валентним асиметричним коливанням ν_{as} ($\text{P}-\text{O}$) груп PO_3 в PO_4 , а смуги при 1096 й 1032 cm^{-1} – ν_{s} ($\text{P}-\text{O}$) груп PO_3 в PO_4 . Для йону $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ смуги поглинання в області 962 й 728 cm^{-1} відносять, відповідно, до асиметричних і симетричних коливань місткових зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ дифосфатної групи.

При ізовалентному заміщенні індію на ферум з використанням в якості In -вмісного реагенту оксиду індію було отримано двохфазні зразки, які містили подвійний дифосфат і орто- дифосфат. Для зразка складу $\text{Na}_7\text{InFe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ масова частка цих фаз була приблизно однаковою. Слід відмітити можливість утворення твердих розчинів на основі $\text{Na}_7\text{InFe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, неоднорідних за своїм складом, або зниження симетрії кристалів (на дифрактограмі спостерігається подвоєння піків, які відносяться до даної сполуки).

При дослідженні можливості повного гетеровалентного заміщення індію на комбінацію йонів M^{+4} й M^{+2} ($M^{+4} = \text{Ti, Zr}$, $M^{+2} = \text{Co, Ni}$), для нікельвмісних зразків були отримані складні суміші фаз, які не містили подвійних орто-дифосфатів, ізоструктурних $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$. Одним з компонентів сумішей були сполуки, які належать до структурного типу NASICON. Для зразка, який містив кобальт і титан спостерігалось значне зниження температури топлення (до температури порядку 650°C), тому подальше дослідження таких зразків не проводилося.

ВИСНОВКИ

1. Метод твердофазного синтезу може використовуватися для синтезу змішаноаніонного подвійного фосфату $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ та його частково чи повністю заміщених аналогів за виконання ряду умов: використання в якості вихідних компонентів сполук, які розкладаються за відносно низьких температур ($\text{In}(\text{OH})\text{CO}_3$, замість In_2O_3 , обгрунтованого підбору температурного режиму для кожного складу вихідної шихти, попереднього встановлення меж ізо- чи гетеровалентного заміщення.
2. Встановлено можливість і умови отримання методом твердофазного синтезу однофазних твердих розчинів $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Y}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ і $\text{Na}_7\text{In}_{3,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.
3. Встановлено можливість утворення композитів $\text{Na}_7\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4/\text{NaM}(\text{P}_2\text{O}_7)$ з домішкою рентгеноаморфного Na_3PO_4

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Sung-Chul Kim, Mi-Sun Lee, Jinyeong Kang, Young-Il Kim, Seung-Joo Kim. Crystal structure and ion conductivity of a new mixed-anion phosphate $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, p 235-239.
2. Rachid Essehli, Brahim El Bali, Said. Benmokhtar, Hartmut Fuess, Ingrid Svoboda, Said Obbade. Synthesis, crystal structure and infrared spectroscopy of a new non-centrosymmetric mixed-anion phosphate $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, p 654-660.
3. F. Sanz, C. Parada, J. M. Rojo, C. Ruíz-Valero. Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). *Chem. Mater.* 2001, 13, p. 1334-1340.
4. Yuan Fang, Zhaohui Chen, Yunjing Shi, Wenyao Zhang, Xiaoyu Dong. $\text{Li}_{1.52}\text{Na}_{4.48}\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$: A new mixed-anion diphosphate containing four types of dimensions groups. *Inorganic Chemistry Communications* 86, 2017, p. 253–257.
5. K. K. Palkina, S. I. Maksimova. Structure of crystals of double, mixed orthopyrophosphate of potassium and nickel, $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, 1980, Volume 250, Number 5, p. 1130–1134.
6. A. Durif. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. 1995, p 351-358.
7. M. de la Rochre, A. Kahn, F. d'Yvoire and E. Bretey Laboratoire de Chimie Applique. Crystal structure and cation transport properties of the orthodiphosphates $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$). *mat. Res. Bull.*, Vol. 20, 1985, p. 27-34.
8. Dan Zhao. Heptasodium tetraaluminium tetrakis- (diphosphate) orthophosphate, $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$. *Acta Crystallographica Section E*, 2011
9. Noura Fakhra Bourguibaa, Habib Boughazalaa, Mohamed Faouzi Zida. Ionic behavior, Na^+ mobility and infrared spectroscopy in $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$

- material. *Journal of Advances in Chemistry* Vol. 10, No. 7, 2014, p 2955-2966.
10. Noura Bourguiba Fakhar, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss. $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$. *Acta Cryst.*, 2013, E69, i27–i28.
 11. Soo Yeon Lim, Heejin Kim, Jaehoon Chung, Ji Hoon Lee, Byung Gon Kim, Jeon-Jin Choi, Kyung Yoon Chung, Woosuk Cho, Seung-Joo Kim, William A. Goddard III, Yousung Jung, and Jang Wook Choi. Role of intermediate phase for stable cycling of $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ in sodium ion battery. *PNAS*, vol. 111 | no. 2, 2014, p. 599–604.
 12. Wenying Fang, Zhongxun An, Jiaqiang Xu, Hongbin Zhao and Jiujuan Zhang. Superior performance of $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ in sodium ion batteries†. *The Royal Society of Chemistry*, 2018, p. 21224–21228.
 13. A. P. Ivanenko, P. G. Nagorny, R. S. Boiko, Z. I. Kornienko. Synthesis of Substitutional Solid Solutions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe, and Mn}$) Systems. *Russian journal of inorganic chemistry*, Vol. 57, No. 5, 2012, p. 650-653.
 14. N.V. Stus, V.V. Lisnyak, P.G. Nagorny. The crystal structure and ionic conductivity of a novel indium and sodium phosphate $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 314, 2001, p. 62–66.
 15. Brahim Ayed. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$. *C. R. Chimie*, 25, 2012, p. 603-608.
 16. A. Grandin, A. Leclaire, M. M. Borel, Raveau. A V(III) Phosphate Built Up from Biocahendral V_2O_{10} Units: $\text{AgV}_2(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 115, 1995, p. 521-524.
 17. B. Kojic-Prodic, M. Sljukic, Z. Ruzic-Toros, “The structure of hexasodium bis[μ -(phosphato-O,O')-pyrophosphatothorate(IV)]”, *Acta Cryst.*, B38, 1982, p. 67-71.
 18. Navaratnarajah Kuganathan, Sashikesh Ganeshalingam & Alexander Chroneos. Defects, Dopants and Lithium Mobility in $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. *Scientific reports*, 2018, 8:8140.

19. Shaoxing Guo, Pengyun Chen, Limei Song, Ping Guo, Jianhua Gao. A new mixed-anion phosphate $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$: Synthesis, characterization, structure and its Eu^{3+} -activated luminescence. *Journal of Solid State Chemistry* 288, 2020, 121411.
20. Ivan V. Ogorodnyk, Igor V. Zatovsky, Nikolay S. Slobodyanik, Vyacheslav N. Baumer, Oleg V. Shishkin. A crystal structure of mixed-metal dianionic phosphate $\text{Cs}_{3.70}\text{Mg}_{0.60}\text{Ti}_{2.78}(\text{TiO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2006, p. 3681–3687.
21. K. R. Johansson, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 22, 1889, p. 976-980.
22. J. J. Chen, K. H. Lii, and S. L. Lang. A new Mo^{5+} phosphate with a tunnel structure: $\gamma\text{-CsMo}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$. *J. Solid State Chem.* 76, 1988, p. 204-209.
23. A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, A novel form of molybdenum (V) phosphate: $\delta\text{-KMo}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$. *Z. Kristallogr.* 188, 1989, p. 77-83.
24. A. Leclaire, J. C. Monier, and B. Raveau. $\text{K}_4\text{MoV}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$, a tunnel structure characterized by an unusual valence of molybdenum. *J. Solid State Chem.* 48, 1983, p. 147-153.
25. A. V. Kroll, Über Ultraphosphate. I. Teil. Einige Salze von äußersten Anhydridstufen der Phosphorsäure. *Z. anorg. Chem.* 76, 1912, p. 387-418.
26. A. V. Kroll, *Z. anorg. Chem.* Über Ultraphosphate. 11. Teil. Thermische Untersuchung der glasigen Phosphate des Bleies. 77, 1912, p. 1-40.
27. A. V. Kroll, Thermische Untersuchung der Phosphate des Bleis und einige Erwägungen über die Konstitutionsformeln derselben sowie ihrer Derivate in Form von Komplexsalzen, namentlich denen der Thomasschlacke. *Z. anorg. Chem.* 78, 1912, p. 95-133.
28. K. H. Lii and C. C. Wang. A new mixed-valence molybdenum phosphate with a tunnel structure: $\text{Cs}_3\text{Mo}_6\text{P}_{10}\text{O}_{38}$. *J. Solid State Chem.* 77, 1988, 117-123.
29. S. Jaulmes, *C. R. Acad. Sci.* 268C, 1969, p. 935-937.

30. A. Benmoussa, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau. $\text{KMoWP}_3\text{O}_{12}$, a tunnel structure of the $\text{KMo}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -type. *Acta Crystallogr., Sect. C* 45, 1989, p. 1277-1279.
31. Pobedina, A. B.; Ilyukhin, A. B.. Synthesis, properties, and structure of $\text{Cs}_{11}\text{Eu}_4(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_6(\text{PO}_4)_2$, *Zh. Neorg. Khim.* 1997, 42, p. 1120-1124.
32. Alekseev, E. V.; Krivovichev, S. V.; Depmeier, W.. Rubidium uranyl phosphates and arsenates with polymeric tetrahedral anions: Syntheses and structures of $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{12})]$ and $\text{Rb}[(\text{UO}_2)_2(\text{As}_3\text{O}_{10})]$, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, p. 2074-2080.
33. D. Stachel, H. Paulus, C. Guenter, and H. Fuess, *Z. Kristallogr.* 199, 1992 p. 275-276.
34. G. G. Sadikov, V. P. Nikolaev, A. V. Lavrov and M. A. Porai-Koshits. Crystal structure of cesium and tantalum ortho-triphosphate $\text{CsTa}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_3\text{O}_{10}$. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1982, pp. 264, 862.
35. O. V. Yakubovich, O. V. Dimitrova, and A. I. Vidrevich, *Kristallografiya* 38, 1993, p. 77-85.
36. R. C. Haushalter and F. W. Lai. Synthesis and structure of $\text{Cs}_4\text{Mo}_{10}\text{P}_{18}\text{O}_{66}$. *J. Solid State Chem.* 76, 1988, p. 218-223.
37. Yu. A. Ivanov, M. A. Simonov, and N. V. Belov, *Dokl. Crystal structure of the cadmium ammonium phosphate $(\text{NH}_4)\text{Cd}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ with mixed anion radical.* *Akad. Nauk SSSR* 242, 1978, p. 599-602.
38. Белов Н.В. Аммонийкадмиевый фосфат со смешанным анионным радикалом из независимых диорто- и триортогрупп. *Минералогический сборник Львовского ГУ им. Ив. Франко.* - 1979. - Т. 33, №1. - С. 10-11.
39. P. G. Nagorny, N.S.Slobodyanik, T.I.Ushchapivska, R.V.Laurik. Double phosphates $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - advanced functional materials. *Functional Materials*, 25, №4, 2018, p. 689-694.
40. M. T. Averbuch-Pouchot, Crystal Structure of a Tetrapoly- Dipolyphosphate : $\text{CaNb}_2\text{O}(\text{P}_4\text{O}_{13})(\text{P}_2\text{O}_7)$. *Z. anorg. al/g. Chern.* 545, 1987, p. 118-124.

41. E. Thilo and H. Grunze. Der Entwässerungsverlauf der Dihydrogenmonophosphate des Li', Na', K' und NH₄'. *Z. anorg. allg. Chem.* 281, 1955, p. 262-283.
42. Xiangyu Zhang, Hongping Wu, Qiong Liu, Xiaoyu Dong, Yunlei Chen, Zihua Yang, Xiao-Dong Wen, Shilie Pan. Application of the dimensional reduction formalism to Pb_{9-x}Ba_x[Li₂(P₂O₇)₂(P₄O₁₃)₂] (x = 0, 2, 6, 7): a series of phosphates with two types of isolated polyphosphate groups†. The Royal Society of Chemistry, 2017.
43. Moulay El Hassan El Hafid. Cristallogenèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système PbO-Fe₂O₃-P₂O₅. 2016, p.75-77
44. M. Beucher. Données cristallographiques sur un ultraphosphate de calcium. *Mater. Res. Bull.* 4, 1969, p. 15-18.
45. M. T. Averbuch-Pouchot. Crystal Structure of a Tetrameta-Polyphosphate: Pb₂Cs₃(P₄O₁₂)(PO₃)₃. *Z. anorg. allg. Chem.* 529, 1985, p. 143-150.
46. Shujuan Han, Hao Li, Zihua Yang, H. H. Yu and Shilie Pan. Three new phosphates, Cs₈Pb₄(P₂O₇)₄, CsLi₇(P₂O₇)₂ and LiCa(PO₃)₃: structural comparison, characterization and theoretical calculation†. *Dalton Trans.*, 2019, 48, 8948–8954.
47. S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, M. Hervieu, J. Provost, and B. Raveau. Mo(V) Phosphates with an Opened Framework: Li_{4-x}A_x⁺(MoO)₃(PO₄)₃P₂O₇ (A = Na, Ag, Cs, K), Li_{4-x}Ba_{x/2}²⁺(MoO)₃(PO₄)₃P₂O₇. *Journal of Solid State Chemistry* 144, 1999, p. 297-310.
48. П. Г. Нагорний, Р. В. Лаврик, А. О. Любченко. Розчинність оксидів Mn₂O₃, NiO й CoO у системах M^I₂O–P₂O₅–Mn₂O₃ та M^I₂O–P₂O₅–Me_xO_y–MF (M^I — Li, Na, K). *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, №2, 2009, p. 135-142.
49. Vadim M. Kovrugin, Jean-Noël Chotard, François Fauth, Arash Jamali, Régnald David, Christian Masquelier. Structural and electrochemical studies of novel Na₇V₃Al(P₂O₇)₄(PO₄) and Na₇V₂Al₂(P₂O₇)₄(PO₄) high-voltage

- cathode materials for Na-ion batteries†. *J. Mater. Chem. A*, 5, 2017, p. 14365–14376.
50. Xudong Ma, Zhiyi Pan, Xuehang Wu, Pei Kang Shen. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)@\text{NaFePO}_4@\text{C}$ core-double-shell architectures on T carbon cloth: A high-rate, ultrastable, and flexible cathode for sodium ion batteries. *Chemical Engineering Journal* 365, 2019, p 132 – 141.
51. Crystal Structure, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of a New Mixed-Anion Phosphate $\text{Na}_4\text{Ni}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Francisca Sanz, Carmen Parada, Jose M. Rojo,‡ and Caridad Ruiz-Valero. *Chem. Mater.* 1999, 11, p. 2673-2679.
52. Hyunyoung Park, Hyungsub Kim, Wonseok Ko, Jae Hyeon Jo, Yongseok Lee, Jungmin Kang, Inchul Park, Seung-Taek Myung, Jongsoon Kim. Development of $\text{K}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as a novel Fe-based cathode with high energy densities and excellent cyclability in rechargeable potassium batteries. *Energy Storage Materials*, 28, 2020, p. 47–54.