

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Бондаренко Марина Олександрівна

УДК 546.185(7+31+46+62+82)

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ОДНО- ТА ПОЛІВАЛЕНТНИХ
МЕТАЛІВ НА БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ
СКЛАДНОЗАМІЩЕНИХ ФОСФАТІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

На здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник –
член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук,
професор **СЛОБОДЯНИК М.С.**

КИЇВ – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4-9
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд.....	10-33
1.1 Складні натрійвмісні фосфати NASICON-ового типу.....	10-22
1.2 Особливості будови складних фосфатів лангбейнітового структурного типу.....	22-26
1.3 Складні фосфати рубідію та полівалентних металів.....	26-30
1.4 Основні методи синтезу складних фосфатів лужних та полівалентних металів.....	30-33
РОЗДІЛ 2. Вихідні речовини та методики експерименту.....	34-38
2.1 Вихідні речовини.....	34
2.2 Методики експерименту.....	34-38
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
РОЗДІЛ 3. Взаємодія у системі $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^x_2O_x$, M^I – Na, Rb, Na/K, Na/Rb, M^x : M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr та M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi.	39-59
3.1 Взаємодія суміші $TiO_2+M^{II}O$ з натрій фосфатними розплавами (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn, Cu, Ca, Sr)	40-46
3.2 Взаємодія суміші $TiO_2+M^{III}_2O_3$ з розплавами $Na_2O-P_2O_5$ (M^{II} – Al, Ga, Fe, Mn, Y, Bi).....	47-50
3.3 Взаємодія TiO_2 зі змішаними лужнофосфатними розплавами типу $M^I_2O-P_2O_5$ (M^I – Na/K, Na/Rb, Rb, Cs).....	50-58
3.4 Короткі висновки.....	59
РОЗДІЛ 4. Взаємодія суміші $TiO_2+M^{II}O$, $TiO_2+ M^{III}_2O_3$ та $M^{II}O+M^{III}_2O_3$ з розплавами $M^I_2O-P_2O_5$ (M^I – Rb, Cs, K/Rb, Rb/Cs; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr; M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi).....	60-95
4.1 Взаємодія у розчин-розплавах системи $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ (M^I – Rb, K /Rb, Na/Rb; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr).....	61-75

4.2 Фазоутвоорення у розчинах-розплавах $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^I – Rb, Cs, K/Rb, Rb/Na, Rb/Cs, Na/K; M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi).....	76-86
4.3 Особливості взаємодії суміші $M^{II}O+M^{III}_2O_3$ з розплавами $M^I_2O-P_2O_5$ (M^I – Rb, K/Rb, M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Fe, Al, Ga).....	87-93
4.4 Короткі висновки.....	94-95
РОЗДІЛ 5. Структурні особливості нових синтезованих фосфатів.....	96-124
5.1 Вплив природи лужного металу на будову фосфатів синтезованих у системі Na-K-Ti-P-O.....	96-100
5.2 Особливості будови фосфатів $Rb_2M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) ізоструктурних лангбейніту.....	101-106
5.3 Дослідження будови фосфатів $(K/Rb)_{1+2x}M^{II}_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) ізоструктурних лангбейніту.....	106-110
5.4 Вплив природи лужного металу на структуроутворення фосфатів $M^I_2FeTi(PO_4)_3$ та твердих розчинів $M^I_2M^{III}Ti(PO_4)_3$ (M^I – Na, Rb, Rb/K, Na/K; M^{III} – Fe, Al) ізоструктурних лангбейніту.....	111-122
5.5 Короткі висновки.....	123-124
РОЗДІЛ 6. Електропровідні властивості синтезованих фосфатів NASICON-ового структурного типу.....	125-162
6.1 Дослідження електропровідних властивостей фосфатів $Na_{5-x}M^I_xTi(PO_4)_3$ (M^I – Li, K; x = 0; 1,0).....	126-137
6.2 Синтез та провідні властивості фосфатів складу $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$ (M^I – Li, K; x = 0,2, 0,3, 0,5 та 1,0).....	138-140
6.3 Короткі висновки.....	141
ВИСНОВКИ.....	142–144
Перелік використаних джерел.....	145–162

ВСТУП

Складні фосфати лужних та полівалентних металів викликають широкий інтерес завдяки розмаїттю складів, структурних типів та корисних властивостей, які закладають базу для створення на їх основі ефективних функціональних матеріалів. Серед них слід відмітити матеріали з нелінійно-оптичними властивостями, суперйонні провідники, катоди та аноди для портативних джерел струму, люмінофори, а також біоматеріали. Такі широкі можливості застосування складних фосфатів і обумовлюють актуальність проведення досліджень для встановлення кореляцій між умовами їх одержання (співвідношеннями компонентів, методу синтезу), природою каркасоформуючих атомів і лужних металів, їх складом та будовою. Зокрема, встановлення основних факторів впливу на процеси структуроформування фосфатів в умовах розчин-розплавної кристалізації є важливим на шляху створення нових ефективних матеріалів.

Слід відмітити, що на сьогодні актуальним залишається з'ясування взаємовпливу природи лужного металу (різного йонного радіусу та координаційної ємності) у змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах на процеси фазоутворення, що дозволить одержувати сполуки не лише різної будови, але й з покращеними характеристиками у тому числі і провідними властивостями.

Актуальність теми. Складні фосфати на основі пари полівалентних металів (NASICON-го, лангбейнітового, цеолітового чи вітлокітового структурних типів) проявляють широкий спектр властивостей (нелінійно-оптичні, люмінесцентні, каталітичні, йонпровідні та інші), що роблять їх перспективними для практичного застосування. Актуальним залишається встановлення основних факторів впливу на процеси структуроформування сполук різної будови не лише таких як зміна співвідношень вихідних компонентів при їх синтезі, але й шляхом підбору певних пар полівалентних каркасоформуєчих атомів та лужного металу. Це передбачає встановлення взаємозв'язку між складом, будовою і властивостями складних фосфатів. Важливим також є встановлення можливості формування складних фосфатів (NASICON-го чи лангбейнітового типу) за участю пари різних лужних металів з подальшим дослідженням особливостей їх будови для встановлення ролі кожного з них при структуроформуванні та подальшому впливу на властивості сполук, зокрема йонпровідні. Встановлені закономірності утворення складних фосфатів різних структурних типів сформулювати основні фактори впливу на їх будову та властивості. Це закладе підґрунтя для одержання нових матеріалів з покращеними електрофізичними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Виконана робота є продовженням систематичних досліджень по синтезу складнозаміщених фосфатів лужних та полівалентних металів з використанням різних підходів щодо їх одержання, в тому числі методів кристалізації високотемпературних багатокомпонентних розчин-розплавів, твердофазного синтезу, розплавного методу, вивчення їх властивостей, які проводяться на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з держбюджетною темою: «Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів» (номер державної реєстрації 0111U005046).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є дослідження впливу природи лужного і полівалентних металів, а також взаємовпливу природи M^I у змішаних лужнофосфатних розплавах на процеси формування кристалічних каркасів складних фосфатів на основі пар металів $Ti^{IV} + M^{II}$ (або M^{III}) чи $M^{II} + M^{III}$ у багатокомпонентних розчин-розплавах. Встановлення кореляцій між умовами синтезу, складом, будовою та провідними властивостями для ряду одержаних сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення наступних задач:

- дослідити закономірності кристалоутворення у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ (чи $M^{III}_2O_3$) і $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^I – Na, Rb, Na/Rb, K/Rb, Na/K; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr; M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi) та оптимізувати умови одержання складних фосфатів і розробити методики вирощування їх кристалів;

- визначити вплив природи каркасоформуючої пари $Ti^{IV}-M^{II}$ (або M^{III}) чи $M^{II}-M^{III}$ та лужного металу на будову складних фосфатів;

- встановити взаємовплив присутності пари лужних металів на принцип структуроформування у багатокомпонентних змішаних лужнофосфатних розчинах-розплавах;

- дослідити провідні властивості фосфатів, що містять пару лужних металів, встановити вплив заміщення в катіонній підгратці складних фосфатів на властивості сполук та оцінити перспективи застосування синтезованих фосфатів.

Об'єкт дослідження. Розчин-розплави систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ (чи $M^{III}_2O_3$) і $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^I – Na, Rb, Cs, Na/Rb, K/Rb, Rb/Cs, Na/K; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr; M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi), складні фосфати лангбейнітового, NASICON-го чи цеолітового структурних типів.

Предмет дослідження. Закономірності процесів кристалоутворення у багатокомпонентних Na- чи Rb-вмісних та змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах.

Методи дослідження. Синтез складних фосфатів здійснювали з використанням методів кристалізації високотемпературних багатокомпонентних розчин-розплавів, твердофазної взаємодії та розплавного методу. Елементний склад одержаних зразків визначали за допомогою атомно-емісійного та рентгенфлюоресцентного методів аналізу. Синтезовані сполуки охарактеризовано з використанням рентгенівської порошкової дифракції, диференціально-термічним та термогравіметричним методами, а також методами електронної та інфрачервоної спектроскопії, будову нових сполук досліджено з допомогою рентгеноструктурного аналізу монокристалу. Для ряду фосфатів досліджено електропровідні властивості методом імпедансної спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше систематично досліджено закономірності фазоформування у натрій- чи рубідій, а також змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах, що містили комбінації полівалентних металів $Ti+M^{II}$, $Ti+M^{III}$ та $M^{II}+M^{III}$. Встановлено основні фактори впливу (співвідношення компонентів, природи каркасоформуєчої пари атомів чи лужного металу) на формування різних типів каркасів (лангбейнітового, NASICON-го чи цеолітового). Оптимізовано умови одержання складних фосфатів різного складу та будови.

На основі результатів дослідження будови нових фосфатів встановлено роль лужного металу в процесі фазоформування сполук в умовах розчин-розплавної кристалізації.

Вперше для ряду синтезованих фосфатів NASICON-го типу, що містили комбінації лужних атомів, з використанням методу імпедансу досліджено електропровідні властивості.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені фактори впливу на процеси фазоформування в умовах розчин-розплавної кристалізації багатокомпонентних натрій- чи рубідій та комбінованих лужнофосфатних розчин-розплавів є важливими при одержанні сполук

контрольованого складу та будови для створення нових функціональних матеріалів.

Аналіз результатів вимірювання електропровідних властивостей фосфатів NASICON-го типу та їх порівняння з відповідними даними для існуючих аналогів свідчать про перспективи застосування синтезованих сполук, як основи функціональних матеріалів для мікроелектронних компонентів.

Особистий внесок здобувача. Дисертант особисто проводив експериментальні дослідження, обробку та попередній аналіз результатів та приймав активну участь у плануванні і постановці задач роботи. Постановка первинних задач, їх коригування, обговорення та остаточний аналіз одержаних результатів експерименту проводились за участю наукового керівника член-кор. НАН України, д.х.н., проф. Слободяника М.С. та наукових консультантів д.х.н. Затовського І.В. і к.х.н., н.с. Струтинської Н.Ю. Запис порошкових рентгенограм виконано д.х.н. Затовським І.В. і к.х.н., н.с. Бабариком А.А., а ІЧ-спектри – к.х.н., м.н.с. Ліціс О.О. Структурні дослідження одержаних фосфатів проведено у співробітництві з к.х.н., с.н.с. Баумером В.М. (НТК „Інститут монокристалів” НАН України, м. Харків). Диференціально-термічні та термогравіметричні дослідження здійснено к.х.н., м.н.с. Одинцем Є.В. Дослідження провідних властивостей методом імпедансної спектроскопії проведено у співробітництві з інж. Кузьмінім Р.М.

Апробація роботи. Основні результати роботи представлено на міжнародній конференції ОМЕЕ-2014 (Львів, 2014 р), XV Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2014 р), VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» (Харків, 2015р.), XVI Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2015 р), XVI Науковій конференції "Львівські хімічні читання - 2015" (Львів, 2015 р), VIIIth Scientific International conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse”

(Toulouse, 2015), XXth International seminar on Physics and chemistry of Solids (Lviv 2015), XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса 2016).

Публікації. Основний зміст роботи викладено у 5 статтях та 9 тезах доповідей на наукових конференціях.

Об'єм та структура дисертації. Дисертація викладена на 162 сторінках і складається зі вступу, шести розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел (153 найменувань), містить 68 рисунків та 37 таблиць.

РОЗДІЛ 1

Літературний огляд

1.1 Складні натріймісні фосфати NASICON-ового типу

Сполуки NASICON-ового типу – це клас сполук зі 3D топологією структури та високим значенням йонної провідності, часто співрозмірною з відповідною для рідких електролітів при високій температурі. Першими представниками даного класу, що детально досліджувалися та мали високе значення провідності були 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 $E_a = 0,29 \text{ eV}$). Саме останні стали початком напрямку досліджень твердих електролітів, що швидко розвивається. NASICON (**Na Super Ionic Conductor**) означає натрієвий суперіонний провідник. Основними властивостями, важливими для практичного застосування, сполук даного сімейства є стійкість при високих температурах та тиску, радіаційному випромінюванні та низький коефіцієнт термічного розширення.

До 1960 року інтенсивно досліджувалися та вважалися перспективними йонними провідниками $\alpha\text{-AgI}$, MgAg_4I_5 та Ca^{2+} чи Y^{3+} -вмісний ZrO_2 [3]. Однак, O^{2-} провідність в останньому була суттєво нижчою, ніж провідність для галогеніду срібла $\alpha\text{-AgI}$, що є нестійким на повітрі та легко розкладається.

В загальному склад фосфатів NASICON-ового структурного типу можна описати формулою: $\text{ABC}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (А – катіони лужного металу – Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , лужноземельного – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} або Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} чи може бути вакантним; В та С позиції заселені 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+}). Фосфор може бути частково замінений на атом Si або As. Це в свою чергу свідчить про значне розмаїття складів сполук зазначеного класу. В залежності від складу сполуки її кристалічна структура може відноситися до тригональної (більшість NASICON-ів),

моноклінної, орторомбичної або кубічної (лангбейніти) сингоній чи SW ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -скандій вольфрамат) типу.

Розглянемо більш детально закономірності впливу гомо- та гетеровалентного заміщення в матриці подвійних натрійвмісних ортофосфатів NASICON-го типу на особливості їх будови та електрофізичні властивості.

Оскільки початком інтенсивного дослідження NASICON-ів була серія твердих розчинів в системі $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ – $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ розглянемо особливості формування кристалічних каркасів на основі натрію та чотиривалентних металів. Аналіз будови сполук типу $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{IV} – Ti, Zr, Hf) показав, що усі вони ізоструктурні та належать до NZP типу ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) з утворенням ромбоedrничних каркасів (пр.гр. $R3c$), параметри яких корелюють зі зростанням радіусу M^{IV} [1, 4-6]. Їх кристалічний каркас побудований з одного типу $M^{\text{IV}}\text{O}_6$ -поліедрів та PO_4 -тетраедрів. Зв'язування двох сусідніх $M^{\text{IV}}\text{O}_6$ -поліедрів трьома PO_4 -тетраедрами призводить до формування будівельного блоку (так званого «ліхтарика») $[\text{M}^{\text{IV}}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, які утворюють нескінченні колонки вздовж вісі c .

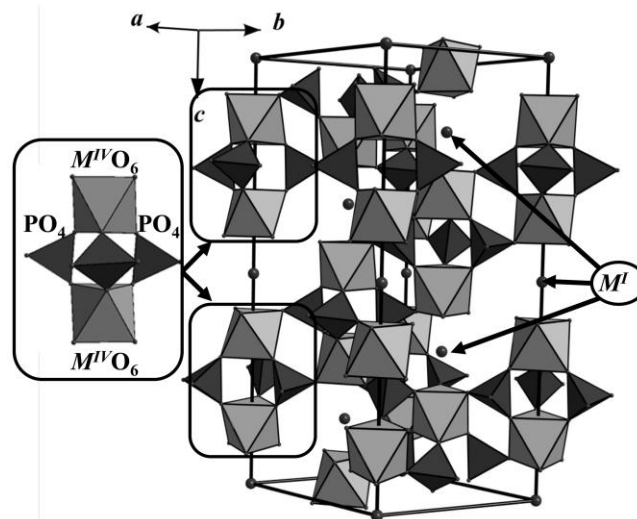


Рисунок 1.1. «Ліхтарик» $[\text{M}^{\text{IV}}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, тривимірний каркас та розміщення в ньому атомів лужного металу у структурах фосфатів $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{IV} – Ti, Zr, Hf) (пр. гр. $R3c$).

Два типи атомів натрію нейтралізують заряд аніонної підґратки. Одна позиція знаходиться у спеціальному положенні на осі третього порядку між двома групами $[M^{IV}_2P_3O_{18}]$, однієї колонки, а інша у загальному положенні між колонками та розмножується на три позиції віссю 3. Таким чином, кристалохімічна формула фосфатів NZP-типу є $(M1)^{[6]}(M2)_3^{[8]}[L_2^{[6]}(PO_4)_3]$, де L – каркасоформуєча позиція; M1 та M2 – позиції в порожнинах каркасу; $^{[6]}$, $^{[8]}$, $^{[6]}$ – показують тип координаційного кисневого поліедра. У випадку сполук $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ (M^{IV} – Ti, Zr, Hf) – натрій розміщений в M1 позиції, атоми M^{IV} – в L позиції, а M2 – вакантна.

Дослідження будови сполук $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ M^{IV} – Ge, Sn показали їх приналежність до пр. гр. $R\bar{3}$ [7], особливістю будови яких є існування двох незалежних позицій перехідного металу в $[M^{IV}_2P_3O_{18}]$ -групі, дві позиції натрію при цьому по чергово розташовані між «ліхтариками», формуючи ряди $M^{IV}2-M^{IV}1-Na2-M^{IV}1-M^{IV}2-Na1-M^{IV}2-M^{IV}1$. В той же час у роботі [8] повідомляється про гідротермальний синтез та будову фосфату $NaSn_2(PO_4)_3$, що кристалізується в просторовій групі $R3c$.

Зупинимось більш детально на різних типах гетеровалентного заміщення титану на одно-, дво- чи тривалентні метали в матриці $NaTi_2(PO_4)_3$ та його вплив на будову та характеристики одержаних фосфатів.

При заміщенні $Ti^{4+} \rightarrow 4Na^+$ відбувається утворення фосфату $Na_5Ti(PO_4)_3$, для якого характерним є збереження мотиву NASCON-го типу каркасу з приналежністю до пр. гр. $R3_2$. Збільшення кількості натрію призводить до заселення обох позицій M1 і M2 та формуванням двох різних типів будівельних блоків: $[Ti_2(PO_4)_3]$ та $[Na_2(PO_4)_3]$ [9]. Подібний принцип формування кристалічного каркасу відмічається і для $Na_5Zr(PO_4)_3$ [10].

При гетеровалентному заміщенні атомів титану двовалентним металом $Ti^{4+} \rightarrow M^{II}$ у матриці $NaTi_2(PO_4)_3$ відбувається збільшення кількості натрію та формування сполук $Na_3TiM^{II}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ca) [11-12]. В залежності від природи двовалентного металу спостерігається дещо відмінний принцип побудови їх каркасів, що належать до різних просторових груп. Так, у

структурі $\text{Na}_3\text{TiCa}(\text{PO}_4)_3$ (пр.гр. $R3_2$) титан та кальцій заселяють різні кристалографічні позиції, що, як і у випадку вищеописаного $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, передбачає формування двох типів будівельних блоків: $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ та $[\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3]$ [11]. В той час, як фосфат $\text{Na}_3\text{TiMg}(\text{PO}_4)_3$ кристалізується в просторовій групі $R-3$ [12] в структурі якого також спостерігається заселення атомами магнію та титану різних кристалографічних позицій, однак принцип поєднання поліедрів TiO_6 та MgO_6 з фосфатними тетраедрами є відмінним. В даному випадку формується будівельний блок з різних поліедрів полівалентних металів $[\text{TiMg}(\text{PO}_4)_3]$. Таке катіонне впорядкування призводить до формування нескінченних рядів вздовж напрямку $[001]$: $[\text{TiO}_6][\text{MgO}_6][\text{Na1O}_6][\text{MgO}_6][\text{TiO}_6][\text{Na2O}_6][\text{TiO}_6][\text{MgO}_6]$. В структурі існує дві різні позиції M1: Na1 – є повністю заповненою і розміщена між двома поліедрами MgO_6 , Na2 є частково заповненими атомами натрію та знаходиться між двома сусідніми TiO_6 . Залишкові атоми натрію розміщені у великих порожнинах каркасу в позиціях M2 [12].

У випадку заміщення $\text{Ti}^{4+} \rightarrow M^{III}$ формуються тверді розчини $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}M^{III}_x(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al, Cr, Fe, Sc, In, Yb, Y) ромбоєдричного NZP типу каркасу (пр.гр. $R3c$) [13-17]. В роботі [13] повідомляється про твердофазний синтез твердих розчинів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x_{\text{max}} = 0,9$) та дослідження їх будови. Показано, що при заміщенні атомів титану алюмінієм відбувається статистичне заселення Ti/Al октаєдричної позиції. При цьому надлишковий натрій, що є необхідним для компенсації заряду, заселяє позицію M2. Йонний радіус Al^{3+} ($0,675\text{\AA}$) є дещо менший за відповідний для Ti^{4+} , що пояснює зменшення об'єму комірки зі збільшенням кількості алюмінію в складі твердих розчинів на фоні помітного зменшення лише параметру c та майже незмінного a . Автори пояснюють, що зменшення c відбувається за рахунок зменшення усередненої довжини зв'язку M-O у змішаних $(\text{Ti}/\text{Al})\text{O}_6$ -поліедрах та зменшенням відстаней між (Ti/Al) - (Ti/Al) в межах одного будівельного блоку $[(\text{Ti}/\text{Al})_2(\text{PO}_4)_3]$ та між сусідніми блоками. Заповнення позиції M2 атомами натрію також впливає на його оксигенове оточення. Для

фосфату $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, позиція M2 є вакантною, відстані до 8 найближчих атомів оксигену є більші в межах (2,62-2,92Å) для Na2-O1 та менші – (2,24-2,31Å) для Na2-O2, що характеризує значну анізотропію порожнини. Однак, у випадку зростання x для серії твердих розчинів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ збільшується заселеність позиції Na2 та відбувається більша «симетризація» його оксигенового оточення, що характеризується незначним скороченням відстаней Na2-O1 (2,58-2,80Å) та подовженням Na2-O2 (2,29-2,38Å) у випадку крайнього члена ряду твердих розчинів $\text{Na}_{1,9}\text{Ti}_{1,1}\text{Al}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$. Аналіз одержаних результатів свідчить, що основним фактором який забезпечує заселеність позиції Na2 атомами натрію є гнучкість MO_6 -поліедру, що для досліджених твердих розчинів формує пара Ti/Al. Така гнучкість проявляється у можливості зміщення атомів O1 в напрямку позиції Na2. Дослідження коефіцієнту термічного розширення для твердих розчинів показало його низьке значення, а йонна провідність Na^+ є нижчою, ніж це очікувалося для фосфату NASICON-го типу, каркас якого побудований «малим» катіоном, що перебуває в октаедричній позиції, в якому «шляхи» руху йонів є більш придатні для «меншого» за розмірами літію.

У роботі [14] розглянуто можливість часткового заміщення натрію літієм для твердих розчинів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ та його впливу на провідні властивості фосфатів. З урахуванням неможливості одержання фосфатів $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ прямим спіканням вихідних компонентів, синтез твердих розчинів було проведено шляхом реакції йонного обміну $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ в розплаві LiNO_3 . В результаті одержано ряд фосфатів $(\text{Li}, \text{Na})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ формування яких супроводжується з утворенням незначної кількості Li_3PO_4 . Аналіз зміни параметрів комірки для твердих розчинів показав, що збільшення кількості літію в M2 позиції призводить до зменшення параметру a , однак, параметр c в більшій мірі чутливий до типу заселення позиції M1. Дослідження йонпровідних властивостей синтезованих фосфатів показали їх нижчі характеристики та вищі значення енергій активації, ніж для чистих натрійвмісних аналогів. Даний факт автори пов'язують з «йонпровідним

блокуванням», що викликаний різною рухливістю двох провідних одиниць і може вказувати на «змішаний ефект» лужних металів в неорганічних сполуках. Подібний вплив спостерігався раніше для склоподібних речовин [15-16].

Ці результати свідчать, що заміщення атомів натрію «меншим» за розміром літієм, що характеризується більшою рухливістю для досліджених твердих розчинів не призводить до покращення йонпровідних властивостей фосфатів на основі пари металів Ti+Al з NASICON-вим типом структури.

У випадку заміщення атомів титану атомами феруму одержано також тверді розчини складу $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ з NZP типом структури з ромбоєдричною симетрією для значень $0 < x < 2$, а моноклинне викривлення спостерігалось лише для фосфату складу $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [17]. Параметри комірок фосфатів плавно змінюються зі зростанням x , що обумовлено в більшій мірі входженням додаткових йонів натрію в порожнини каркасу при частковому заміщенні Ti^{4+} ($0,745\text{\AA}$) близьким за розміром Fe^{3+} ($0,785\text{\AA}$).

Подібна ситуація зміни параметрів комірки також спостерігається і у випадку твердих розчинів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$, які формуються при частковому заміщенні титану близьким за розміром Cr^{3+} ($0,755\text{\AA}$) [18]. При цьому формування NZP типу каркасів ромбоєдричної симетрії спостерігається для твердих розчинів за значень x від 0,15 до 2,0.

Заміщення титану більшим за розміром атомом європію також призводить до формування твердих розчинів складу $\text{Na}_{1+x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, для яких спостерігається зменшення параметру a та збільшення c , що вказує на чутливість параметру c до заміщень атомів Ti [19].

При повному заміщенні M^{IV} на M^{III} формуються сполуки типу $M^{\text{I}}_3M^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$, що також є спорідненим до фосфатів NZP-типу та характеризуються високим значенням йонної провідності [20-23]. Методом твердофазної взаємодії та при різних тисках синтезовано фосфат $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. Встановлено, що значення йонної провідності для нього значним чином залежить від умов його одержання [20]. Особливістю

одержання останнього є необхідність підвищеного тиску для стабілізації NZP-типу каркасу за участю найменшого тривалентного металу. Так, при 650°C та тиску $0,5\text{ГПа}$ формується $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ з NZP-типом структури та провідністю $5 \cdot 10^{-2}\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 327°C , а при $0,3\text{ ГПа}$ одержано іншу його модифікацію з нижчими показниками провідності: $5 \cdot 10^{-4}\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 627°C та $5 \cdot 10^{-6}\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 327°C .

Допування $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ йонами Ce^{3+} , Eu^{3+} і Mn^{2+} та дослідження їх люмінесцентних властивостей показали перспективи їх використання як сцинтиляторів ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$) або елементів для флуоресцентних ламп та світлових діодів ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ чи Mn^{2+}) [21]. Слід також відмітити, що навіть незначне допування матриці $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ йонами Ce^{3+} , Eu^{3+} і Mn^{2+} призводить до її стабілізації навіть у відсутності додаткового тиску.

Синтезовано також фосфати складу $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, що містять тривалентні титан чи ванадій. Ванадійвмісний ортофосфат має типовий ромбодричний каркас NZP-типу, синтезований у керамічному вигляді в атмосфері аргону з V_2O_3 [22], а у монокристалічному з суміші NaVP_2O_7 та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин-розплавним методом [23]. Титанвмісний фосфат $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ одержано в результаті взаємодії $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ з металічним натрієм або його розчином у нафталіні [24]. Слід відмітити, що $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ існує в двох формах: ромбодрична (γ -модифікація існує лише за температур вище 87°C) та моноклинна (α -фаза) є стабільною за кімнатної температури [25].

Фосфат $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризується суперйонними провідними властивостями при температурі вище 167°C , а за величиною провідності знаходиться в ряду найкращих суперйонних провідників. Саме це і стимулює проведення досліджень різних властивостей даного фосфату та пояснює наявність значної кількості робіт присвячених дослідженню $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в області рентгеноструктурного аналізу, вимірювання його провідності та калориметрії [26-34]. Для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ відомі три структурні модифікації (α , β та γ). При $\alpha \rightarrow \beta$ переході [27, 35-38] структура сполуки змінюється з моноклинної на тригональну (пр.гр. $R\bar{3}c$, NZP-тип). При $\beta \rightarrow \gamma$ переході

тригональна структура $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ не змінюється. Рентгенографічно γ -фаза відрізняється від β -фази відсутністю дуже слабких рефлексів на її рентгенограмі.

Найкраще фазові переходи між різними модифікаціями досліджені для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [38-47]. У випадку низькотемпературної моноклінної (α -форма) позиції M1 – вакантні, третина M2 позицій є заповненою натрієм, решта M2 позицій, що розміщені на відстані одна від одної на 1,28 та 1,44 Å, мають відмінну ступінь заселення близько 25% [41]. В роботі Калініна та Стефановича [39] відмічено, що саме ці позиції можуть характеризуватися як диполь, що викликає симетричну деорієнтацію та полярність структури. Згідно [46] фазові переходи $\alpha \rightarrow \beta$ та $\beta \rightarrow \gamma$ відбуваються при нагріванні при 60 та 160°C, відповідно. При $\alpha \rightarrow \beta$ переході структура перетворюється в ромбоєдричний тип в якій позиція M1 – заселена повністю, а M2 – є заповненою лише на дві третини. При цьому відмічено, що співвідношення заселення позицій залежить від температури. Температура 60°C була встановлена як температура фазового переходу в [41, 44], однак Деля Рошере та колегам [48] вдалося стабілізувати α -фазу при температурі рідкого азоту. В той час, як Коліном та колегами [33] одержано усі три форми при кімнатній температурі.

Подібні фазові переходи також спостерігалися у для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ за температур 95 та 145°C та ентальпій переходів 3 та 0,7 кДж·моль⁻¹ [49]. Як і у попередньо розглянутому випадку низькотемпературна модифікація має незначне моноклінне викривлення за рахунок заселення позицій атомами натрію та їх впорядкуванням [46, 49]. Катіонне впорядкування зникає при $\beta \rightarrow \gamma$ переході. В роботі [50] повідомляється про незначне розщеплення катіонних позицій в структурі низькотемпературної α -фази $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (відстань між позиціями – 0,22 та 0,44 Å).

Аналогічна пара фазових переходів при 57 та 229°C спостерігається для $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ [51, 46], а у випадку $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ – при 275, 138 та 166°C. Результати порошкової рентгенографії свідчать, що під час фазових

переходів відбувається підвищення симетрії елементарної комірки. Структурні аспекти фазових переходів детально розглянуто в [49, 52].

Найвище значення йонної провідності зафіксовано для γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Так, для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ встановлено значення провідності від $3 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 27°C та від 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 127°C , а енергія активації провідності для α та β форм є від 38 до 80 та від 27 до 47 кДж/моль, відповідно [29-30, 37 43, 53]. При цьому Калініним разом зі співробітниками [44] було встановлено, що найбільше енергії необхідно при переході катіонів між позиціями M1 та M2, відстань між якими дорівнює $3,4\text{\AA}$, а також факт, що значний вплив на провідні характеристики фосфату має природа лужних та каркасоформуєчих металів. Так, для фосфатів на основі тривалентного металу, об'єм елементарної комірки зростає від хрому до феруму та скандію: від 233 до 237 та до 261 \AA^3 при 20°C та від 233 до 240 та 261 \AA^3 при 300°C [44, 54], у цьому ж напрямку від хрому до скандію зростають провідні властивості.

В роботі [55] представлено результати дослідження процесів переносу електричного заряду в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ поблизу $\beta \rightarrow \gamma$ переходу та показано стрибок $\sigma \sim 1,5$ разів при 197°C в режимі нагрівання та $\sim 2,5$ при 157°C в режимі охолодження. При цьому в суперйонному стані величина $\sigma = 0,07\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 700K, а енергія активації йонного транспорту складає $0,42\text{eV}$.

Досліджено також вплив заміщення натрію на аргентум в матрицях ромбоєдричного та моноклинного $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ у водному розчині AgNO_3 різної концентрації [56]. З використанням методу порошкової рентгенографії показано, що вже через 30 хв після початку обмінної взаємодії зникають рефлекси, що є характерним для надструктури ромбоєдричного $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Цей факт автори пояснюють виникненням тиску під час обміну Na-Ag за участю верхніх блоків монокристалу, що ініціює фазовий перехід для залишкової частини монокристалу. У випадку моноклинної модифікації $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ обмін Na-Ag також завершується через 30 хв після початку обміну, однак в даному випадку обмін супроводжується формуванням

фосфатів різного складу та модифікації. Так, до 10 хв обміну відбувається перехід моноклінного $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в ромбічний $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, через 10-20 хв реалізується перехід моноклінний у ромбічний $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ на фоні обміну Na-Ag. Після 30 хв обміну кристалічний зразок містить дві ромбоєдричні фази $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Відомо, що α -фаза є сегнетоелектричною, а в β -стані дипольний момент зникає і фаза стає йонним провідником. Таким чином, авторами показано, що при обміні Na-Ag в кристалах $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ у водних розчинах незначних концентрацій AgNO_3 в рамках одного кристалічного зразка можна реалізувати фази, що проявляють сегнетоелектричні, йонні та суперйонні властивості [56].

Розглянемо особливості формування NASICON-вих фаз на основі пари дво- та тривалентних металів. Так, заміщення атомів хрому магнієм в структурі $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ призводить до формування твердих розчинів $\text{Na}_{3+x}\text{Mg}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ з дещо нижчими провідними властивостями [57]. Цікавим фактом є те, що навіть при введенні незначної кількості магнію в моноклінний кристалічний каркас $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, для якого характерним є впорядкування заселення позицій атомами натрію, призводить до формування ромбоєдричних твердих розчинів. Авторами відмічено, що найвища провідність реалізується для фосфатів NASICON-го типу, які в своїй структурі містять три йони натрію на формульну одиницю.

При заміщенні тривалентного атому у $\text{Na}_3M^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ двовалентним реалізується схема гетеровалентного заміщення $M^{\text{III}} \rightarrow M^{\text{II}} + \text{Na}$, що передбачає формування фосфатів з NASICON-вим типом кристалічної ґратки складу $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ [58-65]. Однак, як показують результати досліджень будови одержаних сполук, симетрія їх каркасів залежить від природи каркасоформуєчих металів. Так, переважна більшість сполук та твердих розчинів належить до пр.гр. $R-3c$ [58-62], однак у випадку $\text{Na}_4M^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Mn}$) виявлено їх кристалізацію у пр.гр. $R3_2$ [63-64].

Кристалічний каркас фосфатів $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, M^{\text{III}} - \text{Fe}, \text{Cr}$) (пр.гр. $R-3c$) побудований зі змішаних $(M^{\text{II}}/M^{\text{III}})\text{O}_6$ -полієдрів та

PO₄-тетраедрів. Два (M^{II}/M^{III})O₆-поліедри поєднано трьома PO₄-тетраедрами в будівельні блоки [(M^{II}/M^{III})₂(PO₄)₃], які чергуються з NaIO₆-поліедрами вздовж осі *c*, формують ряди, що додатково об'єднано у тривимірний каркас. Інший тип позицій атомів натрію Na₂ знаходиться в порожнинах каркасу, найближче координаційне оточення для яких формують вісім атомів кисню [58-62]. При цьому параметри елементарної комірки зростають зі збільшенням йонних радіусів каркасоформуєчих металів (Табл. 1.1).

Таблиця 1.1.

Параметри елементарної комірки фосфатів Na₄M^{II}M^{III}(PO₄)₃ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Mn, M^{III} – Fe, Cr), що кристалізуються в пр.гр. *R-3c*.

Фосфат	$r(M^{III}), \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Література
Na ₄ NiCr(PO ₄) ₃	0,755	8,789	21,481	60
Na ₄ MgCr(PO ₄) ₃	0,755	8,831	21,500	57
Na ₄ CoCr(PO ₄) ₃	0,755	8,840	21,541	57
Na ₄ NiFe(PO ₄) ₃	0,785	8,771	21,729	59
Na ₄ MgFe(PO ₄) ₃	0,785	8,867	21,403	61
Na ₄ MnFe(PO ₄) ₃	0,785	8,974	21,449	64
Na ₄ CoFe(PO ₄) ₃	0,785	8,860	21,493	64
Na ₄ MgY(PO ₄) ₃	1,040	9,064	21,470	64
Na ₄ CoY(PO ₄) ₃	1,040	9,141	21,084	64
Na ₄ CuY(PO ₄) ₃	1,040	9,144	22,168	64

У випадку твердого розчину Na_{3,4}Mn_{0,4}Fe_{1,6}(PO₄)₃ [62], що також належить до пр.гр. *R-3c* спостерігається подібний принцип побудови кристалічного каркасу: манган та ферум також формують змішані поліедри (Mn/Fe)O₆ (зі ступенем заселення позиції: 20% для мангану та 80% для феруму), однак заселення атомами позицій Na₁ та Na₂ становить 85%.

Дещо інший принцип побудови кристалічного каркасу виявлено у випадку фосфатів Na₄M^{II}Al(PO₄)₃ (M^{II} – Mn, Mg), що кристалізуються в центросиметричній пр.гр. *R3₂* [63-64]. В структурах зазначених фосфатів алюміній та двовалентний метал перебувають в різних кристалографічних позиціях і відповідно формуються два типи будівельних блоків [Al₂(PO₄)₃] та [M^{II}₂(PO₄)₃], які чергуються вздовж осі *c* та паралельних колонок з цих блоків

вздовж двох інших напрямків. Особливістю їх будови є наявність трьох типів позиції для атомів натрію: Na2 перебуває між двома блоками $[Al_2(PO_4)_3]$ і $[M^{II}_2(PO_4)_3]$ та є шестикоординованою, Na1 та Na3 знаходяться в порожнинах каркасу та оточені, відповідно, вісьмома та шістьма атомами оксигену.

Оскільки для компенсації заряду каркасу на одну формульну одиницю необхідно три катіони лужного металу, тому для великих за розміром катіонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ за рахунок стеричних факторів утворення складних фосфатів із тривимірним каркасом $[M_2P_3O_{12}]_{\infty}$ й пояснює існування незначної кількості калій- чи рубідій вмісних фосфатів з NASICON-овим типом каркасу [66-73]. Приклади відомих калій- чи рубідій вмісних, у тому числі і натрійвмісних фосфатів на основі чотиривалентних металів та параметри їх комірок наведено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Параметри елементарної комірки для складних фосфатів $M^I M^{IV}_2(PO_4)_3$
(M^I – Na, K, Rb; M^{IV} – Ge, Sn, Ti, Zr, Hf)

Фосфат	M^I	Пр.гр.	a, Å	c, Å	Літер.
$M^I Ge_2(PO_4)_3$	Na	R-3c	8,112(3)	21,533(1)	[6]
	K	R-3c	8,01	22,31	[66]
$M^I Sn_2(PO_4)_3$	Na	R-3c	8,526	22,465	[8]
	K	R-3c	8,3381(1)	23,5508(3)	[67]
	Rb	R-3	8,340(4)	24,007(6)	[71]
$M^I Ti_2(PO_4)_3$	Na	R-3c	8,450(2)	21,833(9)	[4]
	K	R-3c	8,367(1)	23,074(3)	[68]
	Rb	R-3c	8,289(6)	23,530(4)	[72]
$M^I Zr_2(PO_4)_3$	Na	R-3c	8,815(1)	22,746(7)	[1]
	K	R-3c	8,71(1)	23,89(2)	[69]
$M^I Hf_2(PO_4)_3$	Na	R-3c	8,770(7)	22,66(2)	[5]
	K	R-3c	8,6819(4)	23,862(2)	[70]

Загальною закономірністю для сполук складу $M^I M^{IV}_2(PO_4)_3$ (M^I – Na, K; M^{IV} – Ge, Sn, Ti, Zr, Hf) є зростання параметрів їх комірки при зростанні радіусу каркасоформуєчого йону в ряду сполук з однаковим лужним металом. У випадку сполук $M^I Ti_2(PO_4)_3$, зростання радіусу йону лужного металу в ряду від натрію до рубідію також призводить до збільшення

параметру c на фоні зменшення a (Табл. 1.2). Дослідження будови фосфату $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ показало його ізоструктурність до відповідних натрій- та калійвмісних сполук [72]. Також авторами встановлено зростання параметру c і об'єму комірки з одночасним зменшенням a та зменшення деформації кисневого поліедру титану з формуванням практично правильних TiO_6 -октаєдрів.

На відміну від $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та $M^I\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^I – Na, K), що кристалізуються в пр.гр. R-3с, фосфат $\text{RbSn}_2(\text{PO}_4)_3$ належить до пр.гр. R-3 [71]. Його аніонна підгратка побудована з двох типів дещо деформованих SnO_6 -полієдрів та PO_4 -тетраєдрів, заряд якої нейтралізують катіони рубідію, які перебувають в порожнинах каркасу в двох типах позицій в оточенні дванадцяти атомів кисену.

1.2 Особливості будови складних фосфатів лангбейнітового структурного типу

Формування тривимірного каркасу типу $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$ з MO_6 октаєдрів та PO_4 тетраєдрів, як найпростіших структурних елементів, також спостерігається і у випадку сполук, структурного типу мінералу лангбейніту $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [74], що належать до кубічної сингонії (пр. гр. P 2₁3). Фосфати даного класу не є суперіонними провідниками.

В структурі лангбейніту, як і у випадку NASICON-ів, також спостерігається утворення будівельного блоку $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, однак принцип їх поєднання у тривимірний каркас є відмінним, що й визначає симетрію каркасу та, відповідно, наявність певних фізико-хімічних властивостей цих сполук (Рис. 1.2). У просторі угруповання $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ розташовуються у чотирьох напрямках – вздовж тілесних діагоналей елементарної кубічної комірки, утворюючи нескінченні колонки [75] (Рис. 1.2). Два сусідні блоки $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, які розташовані на одній осі відмежовані порожниною на відстані 10,2-10,5 Å, що, приблизно, в два рази більше ніж у NZP. Вісім таких

будівельних блоків $[M_2P_3O_{12}]$ зв'язані таким чином, що вони формують стінки великої закритої порожнини, в якій знаходяться дві кристалографічні позиції катіонів-компенсаторів ($M1$ – знаходиться у дев'ятикоординатному кисневому оточенні та $M2$ – у дванадцятикоординатному). Слід відмітити, що у лангбейнітах на одну формульну одиницю припадає лише дві позиції лужного металу, тоді як у NZP – чотири.

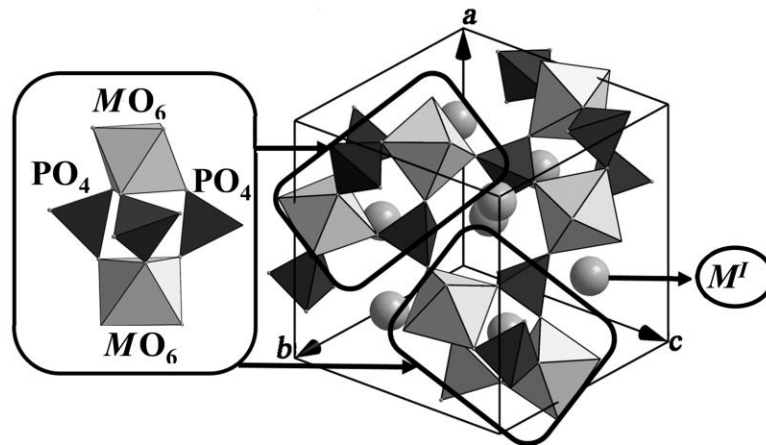


Рисунок 1.2. Принцип поєднання «ліхтариків» $[M_2P_3O_{12}]$ у кристалічних каркасах лангбейнітового типу.

Слід відмітити, що саме за рахунок значних розмірів такої порожнини, можливим є заселення позицій $M1$ та $M2$ саме великими катіонами (K, Rb, Cs), що й пояснює існування значної кількості складних фосфатів лангбейнітового типу на основі калію, рубідію та цезію [76-97], та незначну кількість прикладів натрійвмісних сполук. Для натрію формування лангбейнітового типу каркасу зафіксовано лише у випадку наступних пар каркасоформуючих іонів Cr-Ti та Fe-Ti для сполук складу $Na_2CrTi(PO_4)_3$ та $Na_2FeTi(PO_4)_3$ [75]. При цьому дослідження їх провідних властивостей підтверджують припущення про неможливість руху йонів, що знаходяться в закритих порожнинах і відсутність провідних властивостей для фосфатів лангбейнітового типу.

Найбільш дослідженими є складні калій та титанвмісні фосфати одержані в результаті часткового заміщення титану в матриці $KTi_2(PO_4)_3$ [76] іншими полівалентними металами, а саме це сполуки складу: $K_2M^{III}Ti(PO_4)_3$

(M^{III} – Ti [77], V [78], Cr, Y, Er, Yb [79], Gd-Lu [80, 81]. $K_2M^{II}_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg [80, 82-91]. Відомі також фосфати на основі інших чотиривалентних металів, зокрема цирконію $K_2M^{III}Zr(PO_4)_3$ (M^{III} – Fe [87], Ce, Yb, Y [88], La-Nb, Sm-Lu [80, 89]) і $K_2M^{II}_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) [80, 90], гафнію $K_2M^{III}Hf(PO_4)_3$ (M^{III} – Ga, Fe, Cr [80, 91], Bi [92], Y, La-Nb, Sm-Lu [80]) $K_2M^{II}_{0.5}Hf_{1.5}(PO_4)_3$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) [80, 90] та стануму $K_2M^{III}Sn(PO_4)_3$ (M^{III} – Ga, Fe, Cr [91]).

Основні принципи побудови жорсткого кристалічного каркасу для зазначених сполук є подібними. У всіх випадках спостерігається формування будівельного блоку $[M_2P_3O_{12}]$ з двох октаєдрів полівалентних металів та трьох PO_4 тетраєдрів. Ці фрагменти розташовуються вздовж великих діагоналей кубічної комірки. Між двома сусідніми фрагментами $[M_2P_3O_{12}]$, що лежать на одній осі, розташована велика порожнина, де розміщені дві позиції йону-компенсатора.

У роботі [80] узагальнюючи результати дослідження будови фосфатів на основі чотири- та три- чи двовалентних каркасоформуєчих йонів, виявлено ряд принципів структуроформування сполук цього типу. У структурі складних фосфатів на основі титану та полівалентного металу розподіл атомів перехідного металу носить наступний характер: пріоритетне заселення елементом із більшим йонним радіусом у порівнянні з радіусом Ti^{4+} (0,745 Å) позиції $M1$, а для алюмінію, який має менший йонний радіус (0,675 Å), навпаки, позиції $M2$. Також було встановлено, що ступінь викривлення оксигенового октаєдру полівалентного металу збільшується із зростанням різниці між йонними радіусами титану та полівалентного металу та при підвищенні вмісту атомів металу із більшим йонним радіусом. Проведений кристалохімічний аналіз фосфатів на основі цирконію та гафнію показав подібний принцип розподілу полівалентного металу по позиціях, як і у випадку калію: метали із більшими йонними радіусами пріоритетно заселяють позицію $M2$. Октаєдри $M1O_6$ та $M2O_6$ дещо стиснені у напрямку головної осі, причому ступінь стиснення зростає при збільшенні ефективного

йонного радіусу каркасоутворюючих металів. Автором [80] відмічається, що для сполук, що містили калію менше 2 на одну формульну одиницю, характерне однакове заповнення обох позицій, що дещо відрізняється від фосфатів зі структурою лангбейніту на основі титану, де є певна перевага щодо заповнення дев'ятикоординованої позиції. Цей факт автор пов'язує із зростанням розмірів порожнини у цирконійвмісних фосфатів у порівнянні із титанвмісними (значне зростання діапазону відповідних довжин зв'язків К–О). Геометрія ортофосфатного тетраедра однакова у всіх досліджених сполуках.

Для рубідію методом твердофазної взаємодії одержано лише декілька титанвмісних фосфатів з лангбейнітовим типом структури: $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Y [93], Yb [94], Er [95], Fe [96]). Решта відомих рубідійвмісних сполук містять у своєму складі в якості одного з каркасоформуєчих йонів – цирконій: $\text{Rb}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Rb}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [90].

Для цезію ряд синтезованих фосфатів лангбейнітового типу, як і у випадку калію, є досить широким: $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_{0.5}\text{M}^{\text{IV}}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{IV} – Zr, Hf; M^{II} – Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{IV} – Zr, Hf; M^{III} – Cr, Fe, Ga, In, Y, La-Nd, Sm-Lu, Bi) [80, 90, 98].

У роботі [98] повідомляється про синтез цезійвмісних лангбейнітів $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Ln = Sm-Lu) та дослідження їх будови. Авторами детально проаналізовано будову одержаних сполук та встановлено ряд закономірностей формування їх кристалічних каркасів. Октаедрична позиція $M2$ більш сприятлива для заселення великими атомами лантанноїду, що аналогічно до розподілу атомів перехідного металу із різними йонними радіусами у раніше представлених фосфатах на основі калію-титану та калію-цирконію(гафнію) [77-91]. У цезійвмісних лангбейнітах ступінь заселення цієї позиції близький до 0,5 для усього ряду сполук. Решта лантанноїду заселяє позицію $M1$ із ступенем заселення $\sim 1/3$ - $1/5$. Цирконій, відповідно, локалізований пріоритетно у позиції $M1$. Дев'ятикоординована позиція $\text{Cs}1$ заповнена цезієм повністю, тоді як дванадцятикоординована $\text{Cs}2$

лише частково (заповнення $\sim 0,5-0,85$). Встановлено, що сформовані переважно невеликим цирконієм октаедри $M1O_6$ є дещо витягнутими вздовж осі третього порядку, тоді як октаедри $M2O_6$ трохи стиснені у цьому ж напрямку. Такий характер заповнення каркасних позицій, та деформації їх координаційних поліедрів, вважають автори, є необхідними для формування стійкого лангбейнітового каркасу із йонів, які значно різняться йонними радіусами. Характер координаційного оточення йонів цезію такий же як і йонів калію у відповідних сполуках. Більш того, величини зв'язків Cs–O та розміри порожнини каркасу близькі до цих характеристик калійвмісних лангбейнітів.

1.3 Складні фосфати рубідію та полівалентних металів

На сьогодні відомо відносно невелика кількість складних фосфатів на основі рубідію та полівалентних металів, що представлені декількома прикладами вище розглянутих сполук NASICON-го та лангбейнітового структурних типів, фосфатів з цеолітовим типом каркасу (ABW-тип) $RbM^{II}PO_4$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Mn, Zn) [99-107], змішаноаніонних сполук та ортофосфатів, що належать до сімейства широко відомого своїми нелінійно-оптичними властивостями – калій титаніл фосфат ($KTiOPO_4$).

Інтерес до дослідження фосфатів $M^I M^{II} PO_4$ (M^I – Na, K, Rb, Cs, M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Mn, Zn) цеолітового структурного типу обумовлено перспективами їх практичного застосування в різних галузях [108-110]. Зокрема, як йонні провідники, каталізатори чи катодні матеріали для натрій-йонних батарей [111-114]. А також в якості стійких матриць для захоронення радіоактивних відходів, сорбентів чи матриць для люмінесцентних матеріалів [100, 115-117]. Кристалічний каркас фосфатів $M^I M^{II} PO_4$ формують $M^{II}O_4$ та PO_4 -тетраедри, які поєднані через спільні оксигенові вершини з утворенням шести- та восьмичленних циклів в двох напрямках (Рис. 1.3). Катіони лужного металу знаходяться в порожнинах каркасу.

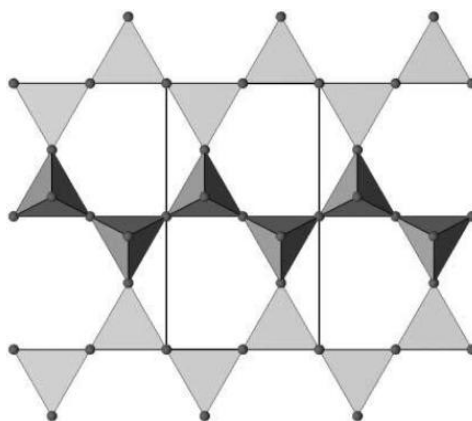


Рисунок 1.3. Проекція структури цеолітового типу (ABW-тип).

Особливістю зазначених сполук є наявність різних поліморфних форм, температура переходу між якими в значній мірі залежать від йонного радіусу катіону: для моноклінного KMgPO_4 існує дві модифікації з температурами переходу при 362 та 422°C [101], в той час як CsMgPO_4 за кімнатної температури є орторомбічним (пр.гр. $Pnma$ [102]). Поліморфізм для RbMgPO_4 досліджено у роботі [103]: високотемпературні β - та γ -форми, що одержані методом твердофазного синтезу, мають типову ABW структуру та належать до орторомбічної сингонії пр.гр. $Pna2_1$ та $Pnma$, відповідно. Перехід між β - та γ -формами зафіксовано при 169°C, що супроводжується незначною зміною параметрів комірки та об'єму (0,3Å, менш ніж 0,07%) та є типовим переходом другого роду. В той час, як α - β -перехід супроводжується зміною координації магнію та класифікується, як перехід першого роду. При цьому об'єм комірки змінюється на 2,2 Å³ (0,5%).

Структура RbNiPO_4 також побудована з фосфатних тетраедрів та значно деформованих оксигенових тетраедрів NiO_4 [104], тоді як калійвмісний аналог побудований з поліедрів NiO_5 , що являють собою викривлену піраміду [105].

Для RbCuPO_4 також повідомляється про синтез двох структурно подібних та стабільних за кімнатної температури фаз, що відрізняються між собою кольором та одержані за різних умов [106].

Манганвмісний фосфат RbMnPO_4 належить до пр.гр. $P2_1$ та має подібну топологію кристалічного каркасу, як і цеоліти ABW-типу, однак особливістю

його структури є присутність пентакоординованих атомів мангану, які пов'язані з PO_4 тетраедрами через спільні ребра [107]. В даному випадку шестичленні цикли формують два MnO_4 поліедра, два PO_4 тетраедра та один MnO_5 поліедр. Слід відмітити, що у випадку структури KMnPO_4 [118] формуються лише один тип кисневих поліедрів атомів мангану MnO_4 . Такі відмінності у досліджених структурах автори пов'язують з зменшенням відстані Mn-O від 2,54Å (для KMnPO_4) до 2,30 Å (для RbMnPO_4) при заміні калію атомами рубідію.

Іншим типом рубідійвмісної сполуки в структурі якої спостерігається формування оксигенових тетраедрів полівалентних металів є $\text{Rb}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ [119]. Аніонна підгратка $(\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12})^{3-}$ побудована з AlO_4 та PO_4 -тетраедрів, а атоми рубідію розміщені в каналах гратки.

Серед рубідійвмісних фосфатів слід відмітити змішаноаніонні сполуки. Зокрема, відомі приклади одержання подвійних фосфатів рубідію, що одночасно містять ортофосфат та дифосфатну групу – $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ [120] і $\text{Rb}_6\text{V}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [121] та ортофосфатний і гідрофосфатний аніон $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ [120].

Кристалічний каркас фосфату $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ побудований з ізольованих TiO_6 – поліедрів та $[\text{Ti}_2\text{O}_{11}]$ груп, які зв'язані між собою P_2O_7 -групами. Рубідій розташований в одномірних каналах каркасу та оточений вісьмома атомами кисню [120].

Тривимірний каркас змішаноаніонного фосфату $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ побудований з поліедрів TiO_6 , PO_4 та HPO_4 , зв'язаних між собою через спільні оксигенові вершини. Три сусідніх TiO_6 октаедрів зв'язані між собою в транс –O-Ti-O ланцюги з утворенням фрагментів $[\text{Ti}_3\text{O}_{16}]$ [120].

Підвищений інтерес до дослідження сполук $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Rb}_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$ обумовлений їх приналежністю до нецентросиметричної просторової групи та наявністю в їх структурах двох-та трьох зв'язаних TiO_6 октаедрів, відповідно, що дозволяє розглядати їх як нелінійно-оптичні матеріали таких як КТР чи РбТР [120]. Наявність

короткого титанільного зв'язку $Ti=O$ в структурах фосфатів $Rb_3Ti_3O(P_2O_7)(PO_4)_3$ та $Rb_2Ti_3O_2(PO_4)_2(HPO_4)_2$, як і для КТР, може обумовлювати нелінійно-оптичні властивості. Однак, авторами було одержано дуже слабкий сигнал генерації другої гармоніки у порівнянні з КТР та RbTP.

У роботі [121] представлено результати дослідження будови та провідних властивостей фосфату $Rb_6Bi_4(PO_4)_2(P_2O_7)_3$. Його кристалічна ґратка побудована з BiO_5 та BiO_6 поліедрів поєднаних спільними вершинами з PO_4 тетраедрами та P_2O_7 -групами. Структура може бути описана як нескінченні аніонні сітки складу $[Bi_4(PO_4)(P_2O_7)_3]^{6-}$, які паралельні площині [301]. Тривимірний каркас пронизаний тунелями вздовж [100] та [010], в яких розміщені атоми рубідію. Низьке значення провідності іонів рубідію ($\sigma = 2,45 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ при 367°C , автори пов'язують з відносно невеликими розмірами тунелів та повне заповнення позицій атомів рубідію.

Важливим для практичного застосування є клас сполук титаніл ортофосфатів $M^I TiOPO_4$ (M^I – Na, K, Rb, Cs), які широко відомі як нелінійно-оптичні матеріали [122-126]. Для цих сполук характерним є фазові переходи за високих температур (пр.гр. $Pmna \rightarrow$ пр.гр. $Pna2_1$) [127-128]. Для рубідій титанілфосфату одержано дві поліморфні модифікації: орторомбічна α - $RbTiOPO_4$ та кубічна β - $RbTiOPO_4$. Дослідження будови α - $RbTiOPO_4$ показали його ізоструктурність до відповідного калійвмісного аналогу [129], з близькими характеристиками їх оптичних властивостей [122, 130], що й обумовлює більший інтерес до практичного застосування саме α - $RbTiOPO_4$.

Гнучкість матриці $M^I OTiPO_4$ щодо заміщення двох атомів Ti^{IV} парою різновалентних металів надає можливості одержання ряду нових сполук, зокрема при заміщенні $Ti^{IV} \rightarrow W^{VI} + M^{II}$ (M^{II} – Mg, Ni, Co, Fe, Mn, Cd) утворюються сполуки складу $M^I_2MWO_2(PO_4)_2$ [131-134]. Останні не є ізоструктурними до $M^I OTiPO_4$, однак мають схожі принципи побудови їх кристалічних каркасів. Фосфати $K_2MWO_2(PO_4)_2$ кристалізуються в пр.гр. $R4_12_12$ і характеризуються більш впорядкованою структурою, окрім

$K_2NiWO_2(PO_4)_2$ [131], який проявляє різні фазові переходи в температурному інтервалі $-173-597^\circ C$ [131-133]. Кристалічний каркас сполук $K_2MWO_2(PO_4)_2$ побудований з $M^II O_6$ та WO_6 поліедрів, зв'язаних між собою спільними кисневими вершинами в ланцюги. Атоми калію розміщені в різної форми порожнинах аніонної підгратки. При чому динаміка локалізації K^+ в порожнинах обумовлює температурнозалежні фазові переходи та аномальну поведінку електричної провідності зазначених сполук [132-133].

Однак, питання яка саме структурна одиниця зумовлює НЛО властивості даних сполук залишається відкритим. Цікавим виявився вплив заміщення калію рубідієм у випадку $M^I_2MgWO_2(PO_4)_2$, а саме формування центросиметричного каркасу для $Rb_2MgWO_2(PO_4)_2$, та відсутності можливості генерації другої гармоніки. Такі особливості зумовлені змінами в принципі поєднання кисневих поліедрів, а саме два MgO_6 поєднані між собою через ребро та з двома WO_6 октаедрами через спільні оксигенові вершини. Характерною особливістю структури $Rb_2MgWO_2(PO_4)_2$ та КТР є наявність тунелів, в яких розміщені атоми лужних металів.

Таким чином, на основі літературних даних проведено аналіз особливостей будови складних фосфатів за участю рубідію та полівалентних металів, що належать до різних структурних типів.

1.4 Основні методи синтезу складних фосфатів лужних та полівалентних металів.

Вище розглянуто лише незначну кількість прикладів сполук, що належать до різних структурних типів: NASICON, лангбейніт чи КТР (калій титаніл фосфати), які володіють різними властивостями та, відповідно, мають перспективи застосування в якості йонних провідників, стійких матриць для захоронення радіоактивних відходів чи нелінійно-оптичних матеріалів. При цьому досить часто, області застосування вимагають одержання різних форм складних фосфатів, зокрема у вигляді скло-кераміки,

полікристалів чи монокристалів. Це в свою чергу потребує застосування різних підходів щодо їх синтезу. Зупинимось детальніше на розгляді найбільш широко застосованих методів синтезу складних фосфатів лужних та полівалентних металів розглянутих структурних типів.

Твердофазна взаємодія є основним методом для отримання керамічних зразків. Перевагою даного методу є відносна простота проведення експерименту, що полягає в ступінчастому нагріванні стехіометричної суміші вихідних компонент до температур 680-1000 °С. Для збільшення швидкості взаємодії між твердими речовинами необхідним є перешихтування вихідних компонентів та проміжних продуктів взаємодії перед кожною стадією підвищення температури. Основним недоліком даного методу є довготривалість нагрівання, а також можливість неповноти взаємодії і забруднення кінцевого продукту вихідним реагентом чи утворення домішкових фаз. Для скорочення часу синтезу і прискорення взаємодії застосовують їх змішування на іонно-молекулярному рівні, зокрема сумісне осадження або золь-гель метод. При сумісному осадженні катіони металів зв'язуються у малорозчинні сполуки, які в подальшому нагрівають. При застосуванні золь-гель методу до розчину, що містить вихідні компоненти, додають реагент (наприклад, лимонну кислоту з етиленгліколем), який вступає в реакцію конденсації, утворюючи золі. З часом золь перетворюється в гель. При подальшій термообробці видаляються залишки органічних сполук і полімерів та утворюється дрібнодисперсний продукт взаємодії.

Розчин-розплавна кристалізація. Досить поширеним методом для вирощування монокристалів складних фосфатів є кристалізація багатокомпонентних розчин-розплавів. На першому етапі експерименту відбувається розчинення оксидів або інших сполук (карбонатів, фторидів та ін.) полівалентних металів у фосфатних розплавах. При цьому останній є не лише середовищем синтезу, а також виступає в ролі реагенту. Одержані гомогенні розчин-розплави повільно охолоджують, при цьому основним фактором кристалоутворення є симбатне зниження розчинності кристалічної

фази із температурою. Широко даний підхід застосовують для одержання монокристалів КТР або лангбейнітових фаз.

Гідротермальний метод. Не менш важливим методом синтезу монокристалів складних фосфатів є гідротермальний синтез. Взаємодія між вихідними компонентами відбувається у герметичних автоклавах в присутності води при відносно невисоких температурах (до 300°C). При нагріванні в посудині створюється високий тиск, що сприяє розчиненню реагентів та їх подальшій взаємодії. При пониженні температури відбувається формування кристалічних фаз.

Розплавний синтез. У випадку складних фосфатів, що плавляться конгруентно, застосовують розплавний метод для їх синтезу, що полягає в плавленні стехіометричної суміші та одержання гомогенного розплаву. В подальшому розплав швидко охолоджують для одержання скла, яке відпалюють за температур нижчих, ніж температури плавлення цільового продукту. При цьому відбувається його кристалізація й одержують так звану скло-кераміку.

Узагальнюючи та систематизуючи літературні дані, слід відмітити наступне:

- Значну кількість робіт присвячено твердофазному синтезу та дослідженню електропровідних властивостей NASICON-ових фаз на основі натрію та чотири- або тривалентних металів, а також комбінації дво- та тривалентних металів. При цьому питання можливості формування кристалічних каркасів за участі титану та дво- чи тривалентних металів в умовах розчин-розплавної кристалізації залишається не з'ясованим. Більш того, важливим є встановлення основних факторів, що визначають формування центр- чи нецентросиметричних типів каркасів;
- також відкритим залишається питання залежності електропровідних властивостей змішаних по лужному металу складних фосфатів від природи лужного металу;

- важливим є виявлення закономірностей взаємодії суміші оксидів $\text{TiO}_2 + M^{II}\text{O}$, $\text{TiO}_2 + M^{III}_2\text{O}_3$ чи $M^{II}\text{O} + M^{III}_2\text{O}_3$ з рубідійфосфатними розплавами чи змішаними лужнофосфатними розплавами, що може бути використано для синтезу нових фосфатів з заданим типом кристалічного каркасу та властивостями для створення нових матеріалів;
- актуальним також є дослідження можливості впливу на локальне координаційне оточення полівалентних каркасоформуючих металів шляхом підбору лужного металу або їх комбінації при одержанні нових фосфатів.

РОЗДІЛ 2

Вихідні речовини та методики експерименту

2.1. Вихідні речовини

Основними компонентами фосфатних розчин-розплавів були дигідрогенфосфати лужних металів NaH_2PO_4 (“х.ч.”), KH_2PO_4 (“х.ч.”) та RbH_2PO_4 (“х.ч.”). Дослідження взаємодії в розчин-розплавах проводили для різних розрізів мольних співвідношень $M^I/P = 0,75, 1,0$ та $1,2$. У випадку розплавів зі значенням $M^I/P < 1,0$ до суміші вихідних компонентів додавали необхідну кількість фосфатної кислоти H_3PO_4 (“ч.д.а.”, близько 85 %), а для $M^I/P > 1,0$ – карбонат відповідного лужного металу (Na_2CO_3 (“ч.д.а.”) K_2CO_3 (“ч.д.а.”) та Rb_2CO_3 (“х.ч.”). При твердофазній взаємодії джерелом фосфату виступав гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (“ч.д.а.”).

В роботі використані наступні оксиди металів: Fe_2O_3 (“о.с.ч.”), Al_2O_3 (“х.ч.”), Ga_2O_3 (“х.ч.”), Mn_2O_3 (“ч.д.а.”), Bi_2O_3 (“ч.д.а.”), MgO (“х.ч.”), NiO (“ч.д.а.”), CoO (“ч.д.а.”), CuO (“ч.”), ZnO (“ч.д.а.”), Y_2O_3 (“х.ч.”). Алюміній також вносили в розплав у формі $\text{Al}(\text{OH})_3$, а лужноземельні метали у вигляді карбонатів.

Для проведення високотемпературних синтезів використовували платиновий посуд, а для твердофазної взаємодії – порцеляновий.

Кристалічні фази відмивали від залишків розплаву розведеним розчином фосфатної H_3PO_4 .

2.2. Методики експерименту

Дослідження кристалізації у розчин-розплавах здійснювали у шахтних печах СШОЛ-116 обладнаних автоматичним регулятором температури РИФ-101, а твердофазну взаємодії – у муфельних печах СНОЛ-7.2/1300 із цифровим регулятором ТermoPro-601. Для вимірювання температури в зоні знаходження зразків використано термопари типу ХА, ПП-1 або ПР-1.

Дослідження кристалоутворення у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$, $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^I – Na, Rb, Na/Rb, K/Na, K/Rb) та $Rb_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ (M^{II} – Ca, Sr, Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Fe, Al, Ga, Mn, Bi) проводили за дискретних значень $M^I/P = 0,5, 1,0$ і $1,3$ та фіксованому вмісті полівалентних металів $Ti/P = 0,15-0,3$; $Ti/M^{II}(M^{III})=1,0$ або $M^{III}/P = 0,3$, $M^{II}/M^{III} = 1,0$. В залежності від співвідношення M^I/P вихідні розплави готували двома способами: у випадку розплавів з $M^I/P < 1,0$ – суміш $M^IH_2PO_4$ та оксидів полівалентних металів ретельно перетирали в агатовій ступці та поміщали в платинові тиглі, після чого добавляли розраховану кількість ортофосфорної кислоти. Тиглі нагрівали від кімнатної температури до $1000^\circ C$ за 2-3 год. Одержані розплави нагрівали в ізотермічних умовах протягом години для гомогенізації та в подальшому охолоджували до $680-650^\circ C$ зі швидкістю $20-50^\circ/хв$. Для систем зі значенням мольного співвідношення $M^I/P > 1,0$ вихідні компоненти – фосфат, карбонат лужного металу та оксиди полівалентних металів ретельно перетирали в агатовій ступці та розплавляли в платинових тиглях при температурі $1000^\circ C$. Розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 1-2 годин, в залежності від складу вихідної суміші, для розчинення оксидів. Одержані гомогенні розчин-розплави охолоджували до температур $680-650^\circ C$ у режимі спонтанної кристалізації зі швидкістю $20-50^\circ/хв$. Розчинення оксидів та початок формування кристалічних фаз фіксували шляхом періодичного відбору проб. Пробу розплаву розчиняли в дистильованій воді, а одержаний твердий залишок досліджували за допомогою оптичної мікроскопії. У випадку формування кристалічних фаз, подальше охолодження розчин-розплавів проводили повільніше. Після різкої зміни в'язкості розплаву припиняли охолодження, витримуючи в ізотермічних умовах. В подальшому кристалічні фази відмивали від залишків плаву у дистильованій воді при нагріванні (для натрійвмісних систем).

Синтез ряду NASICON-ових фаз проводили з використанням розплавного методу. В даному випадку методика проведення експерименту була наступною: стехіометричну суміш вихідних компонентів ретельно

перетирали в агатовій ступці, переносили в платинові тиглі та розплавляли при температурі 1100°C. Розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 3-5 годин. Після чого гомогенні розплави заморожували шляхом їх виливання на мідний лист. Одержане скло відпалювали при температурі 650°C протягом 2-5 годин, при цьому відбувалася його кристалізація.

При твердофазному синтезі складних фосфатів в якості вихідних компонентів використовували карбонати лужних металів, гідрогенфосфат амонію та оксиди полівалентних металів. Розраховані кількості реагентів ретельно перетирали в агатовій ступці та у фарфорових тиглях нагрівали до 500°C за 3 години для видалення летких сполук та витримували протягом 6-8 годин. Після чого шихту ретельно перетирали та ступінчасто нагрівали до 700-850°C (з кроком 50°C та проміжною перешихтовкою продуктів взаємодії). Загальний час синтезу складав 72–120 год. Повноту взаємодії оцінювали методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

Якісний аналіз присутності полівалентних металів у складі монофазних продуктів взаємодії здійснювали рентгено-спектральним флюоресцентним методом на спектрометрі “Elvax light”. А кількісний елементний аналіз для ряду зразків проводили за допомогою атомно-емісійної спектроскопії на оптичному емісійному спектрометрі з індукційно зв’язаною плазмою OES-ICP-ICAP 6500 DUO.

Дослідження отриманих сполук проводили з використанням наступних фізико-хімічних методів.

1. Фазовий склад одержаних зразків встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії. Рентгенограми записували на автоматичному порошковому дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (CuK α -випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, дуговий графітовий монохроматор на штанзі лічильника; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями від 1 або 2°/хв.; для діапазонів кутів 2θ від 5,00 до 90,00°)

2. Рентгеноструктурні дослідження монокристалів проводились на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” (монохроматизоване $MoK\alpha$ -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 для отриманих структурних даних здійснювали аналітичним методом індексування граней [135] або методом вимірювання симетрично пов’язаних рефлексів (Multiscan) [136]. При вирішенні та уточненні структур використано програми SHELXS-97 та SHELXL-97 [137].
3. Дослідження зразків методом інфрачервоної спектроскопії здійснено на спектрометрі “PerkinElmer Spectrum BX” у пресованих таблетках з KBr у діапазоні частот $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ при $T = 20^\circ\text{C}$.
4. 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
5. Вимірювання електрофізичних характеристик синтезованих фосфатів – питомої електропровідності та електричного опору, діелектричної проникності та діелектричного модулю здійснювалось по методиці безпосереднього осцилографування кривих синусоїдальної напруги, які надходять на вхід вимірювальної комірки та струму в ланцюзі. Загальна блок-схема методики наведена на рис.2.1. Тут $Z_{зр}$ позначає імпеданс зразка, $Z_{вх}$ – імпеданс входу підсилювача електричного сигналу (1) та з’єднуючих кабелів, $V(t)$ – зондуєча синусоїдальна напруга. U_1 і $U_2=V(t)$ – сигнали, що подаються на двопробеневий осциллограф - 2. Для утворення електричного контакту на поверхню склокерамічних зразків ($\varnothing = 10 \text{ мм}$; $d = 1 \text{ мм}$) з обох боків, за допомогою пасти “аквадаг”, наносили графітові електроди.

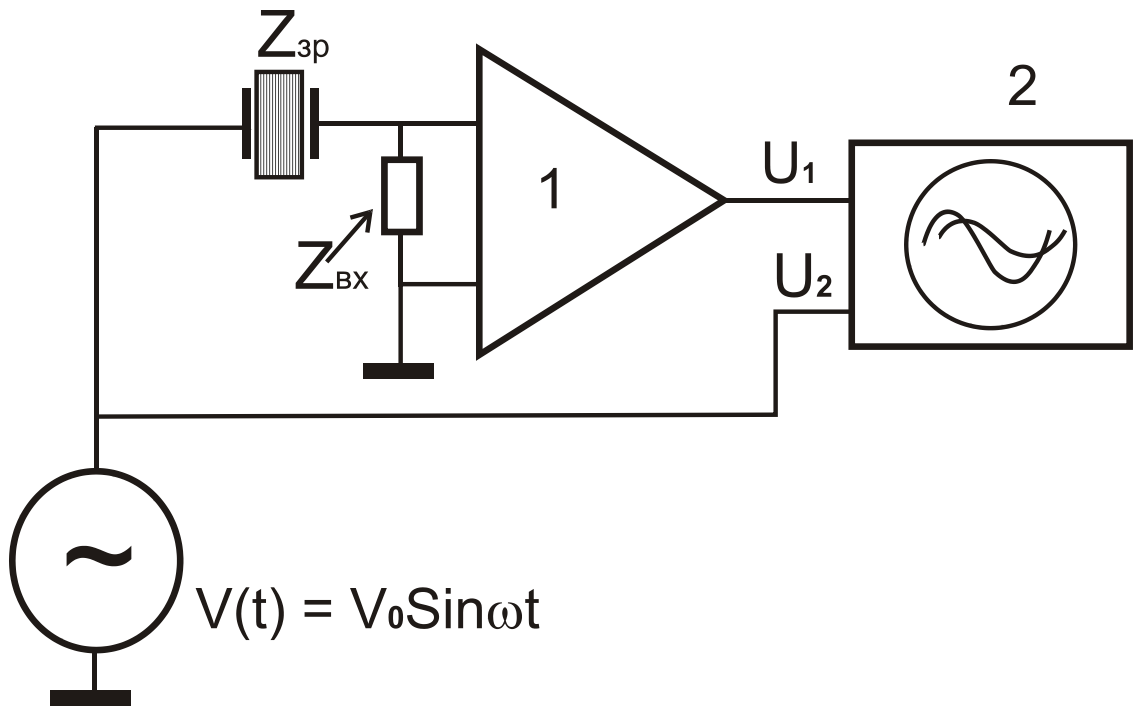


Рисунок 2.1. Блок-схема вимірювання електрофізичних характеристик синтезованих фосфатів.

РОЗДІЛ 3

**Взаємодія у системі $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^x_2O_x$, $M^I - Na, Rb, Na/K, Na/Rb$,
 $M^x: M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr$ та $M^{III} - Al, Ga, Fe, Mn, Bi$.**

З літератури відомо, що гетеровалентне заміщення атомів в підгратці NASICON-ової матриці, зокрема $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ призводить до підвищення провідних властивостей одержаних фосфатів. При цьому у роботі [64] показано, що в залежності від природи пари M^{II} та M^{III} формуються складні фосфати з центро- чи нецентросиметричними каркасами, що передбачає наявність в них різних корисних властивостей. В той же час, ряд робіт присвячено дослідженню синтезу та провідних властивостей складних титанвмісних фосфатів NASICON-го структурного типу та вивченню впливу заміщення на їх провідні характеристики, однак більшість відомих сполук синтезовано в результаті твердофазного синтезу. При цьому актуальним залишається дослідження можливості синтезу монокристалів складнозаміщених титанвмісних фосфатів NASICON-го типу у натрійфосфатних розчин-розплавах в умовах кристалізації високотемпературних багатокомпонентних розчин-розплавів. Враховуючи існування двох типів фосфатів, що мають центро- чи нецентросиметричний тип каркасу: $NaTi_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $R-3c$) та $Na_5Ti(PO_4)_3$ (пр. гр. $R3_2$), важливим є встановлення впливу природи полівалентного металу у вихідному розчин-розплаві на формування таких каркасів та ступінь заміщення атомів титану атомом дво- чи тривалентного металу. У випадку дослідження багатокомпонентних калій- чи цезійвмісних розчин-розплавів $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M_xO_y$ ($M_xO_y - M^{II}O$ чи $M^{III}_2O_3$) авторами робіт [64, 138] було синтезовано значну кількість гетерометалічних фосфатів лангбейнітового структурного типу. В той же час, систематичні дослідження кристалізації в розчин-розплавах системи $Na_2O-P_2O_5-TiO_2-M^x_2O_x$ не були проведені. Відсутні також і відомості про вплив часткового заміщення атомів натрію іншим лужним металом (Li чи K) на провідні властивості фосфатів.

3.1 Взаємодія суміші $\text{TiO}_2 + M^{II}\text{O}$ з натрій фосфатними розплавами ($M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Zn, Cu, Ca, Sr}$).

Дослідження кристалізації розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ ($M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) проводили для змінних значень мольних співвідношень $\text{Na/P} = 1,0-1,3$, $M^{II}/\text{Ti} = 1,0-5,0$, $\text{Ti/P} = 0,15$ і $0,30$ та температури $1000-780^\circ\text{C}$. Встановлено, що фазовий склад продуктів взаємодії в значній мірі залежить від мольного співвідношення Na/P у вихідному розплаві (Табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Результати фазового аналізу для зразків отриманих у розчинах-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ ($M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Zn, Cu}$) при $1000-780^\circ\text{C}$

Мольне співвідношення			Фазовий склад
Na/P	Ti/P	Ti/ M^{II}	
1,0	0,10	0,25	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3 \ll \text{Скло}$
	0,15	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3 + \text{TiO}_2$
	0,15	0,5	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3 + \text{TiO}_2$
	0,30	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3 + \text{TiO}_2$
1,2	0,15	0,5	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3 + \text{Скло}$
	0,15	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3$ $x < 0,5$
1,3	0,15	1,0	Скло
	0,30	0,3	

На першому етапі дослідження кристалізації розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ ($M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) встановлювали вплив співвідношень вихідних компонентів у розплаві на сумісну розчинність суміші оксидів $\text{TiO}_2 + M^{II}\text{O}$ у фосфатних розплавах за різних значень мольних співвідношень: $\text{Na/P} = 1,0-1,3$, $M^{II}/\text{Ti} = 1,0-5,0$, $\text{Ti/P} = 0,10, 0,15$ чи $0,30$ та температури 1000°C . Встановлено, що у метафосфатному розрізі ($\text{Na/P} = 1,0$), незалежно від співвідношення M^{II}/Ti , залишається незначна кількість нерозчинного оксиду титану, навіть після 8 годин гомогенізації. При

підвищені співвідношення Na/P до 1,2 та 1,3 спостерігається повне розчинення оксидів уже через 2 год. нагрівання розплаву в ізотермічних умовах.

В процесі охолодження розчин-розплавів з Na/P 1,0 та 1,2 від 1000 °С до 850°С зафіксовано формування кристалів світло-коричневого кольору (у випадку кобальту), світло-зелених (для нікелю) та безбарвних (для магнію та цинку) (Рис. 3.1).

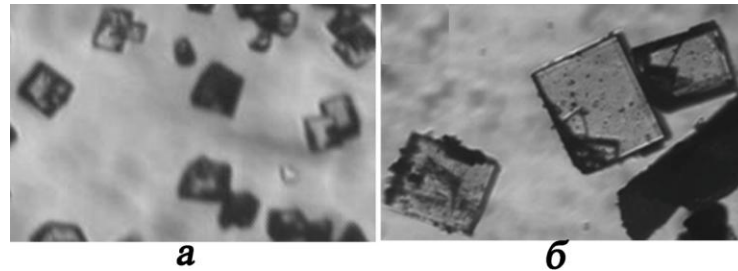


Рисунок 3.1. Мікрофотографії складних фосфатів: $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$) (б) (збільшення в 10 разів).

Подальше охолодження до 750°С призводило до збільшення розмірів кристалів. За даними фазового аналізу формуються фази на основі ортофосфату $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, що належить до NASICON-го структурного типу (Табл. 3.1) (Рис. 3.2). Рентгенограми індексовано у ромбоєдричній сингонії (пр. гр. $R\text{-}3c$), а розраховані параметри елементарної комірки практично не залежать від типу двовалентного металу та є близькими до відповідних, що наведені у літературі для чистого $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [4].

Положення та відносна інтенсивність смуг в ІЧ-спектрах синтезованих $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$) є близькими та свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону (Рис. 3.3). Коливальні моди в частотній області: 900-1200 cm^{-1} віднесені до симетричних та асиметричних валентних коливань PO_4^- групи (ν_s і ν_{as}), а в діапазоні 400-650 cm^{-1} до відповідних деформаційних коливань ($\delta(\text{P-O})$).

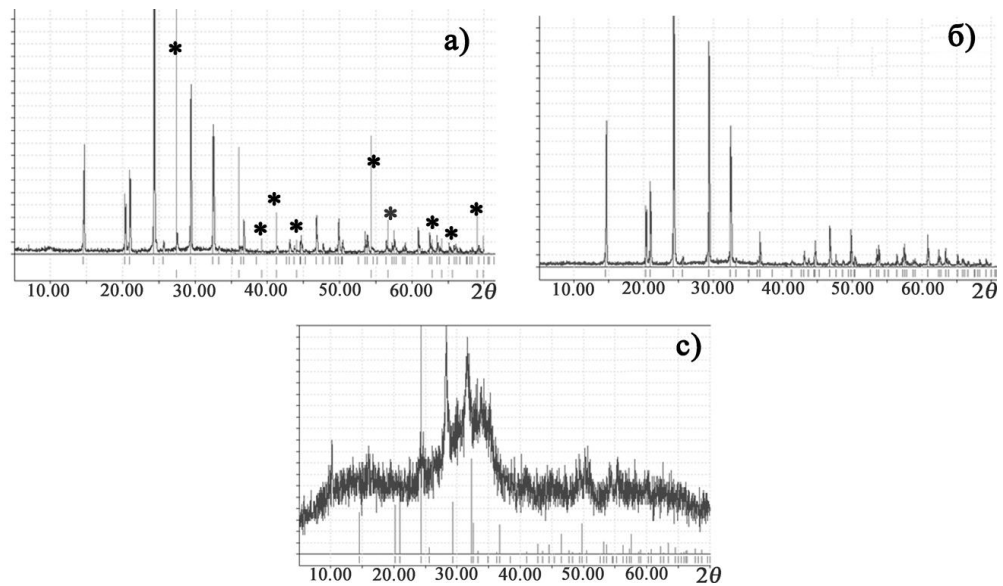


Рисунок 3.2. Рентгенограми складних фосфатів складу $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$) синтезованих в розчин-розплавах за значень $\text{Na/P} = 1,0$ (а) та $1,2$, при $\text{Ti/Ni} = 1,0$ (б) чи $0,5$ (в) (зірочками позначено TiO_2).

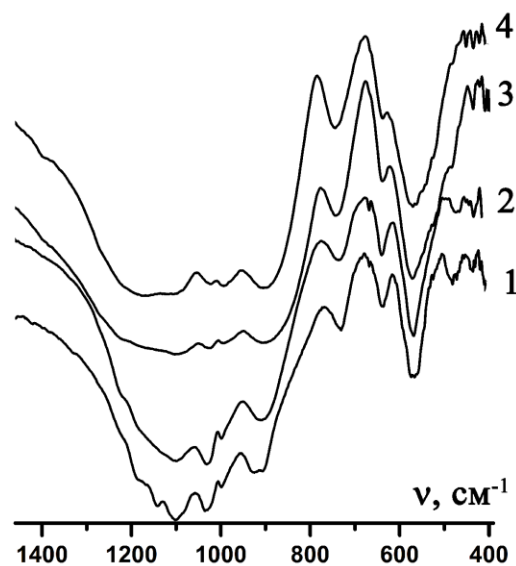


Рисунок 3.3. ІЧ-спектри синтезованих складних фосфатів: $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$) (M^{II} – Zn (1), Co (2), Ni (3) та Mg (4)).

Також було відмічено, що у розплавах з $\text{Na/P} = 1,2$ та невеликим вмістом полівалентних металів $\text{Ti/P} = 0,1$ кількість кристалів є значно меншою у порівнянні з кількістю скла. Це свідчить, про схильність таких розплавів до склування. Однак, при підвищенні вмісту TiO_2 і $M^{\text{II}}\text{O}$ у вихідному розплаві відбувається насичення фосфатних розплавів і в продуктах

кристалізації залишається незначна кількість вихідного оксиду титану (Рис. 3.2а). Схильність розплавів до склування спостерігалася і для розрізу $\text{Na/P} = 1,2$ та більшому вмісті двовалентних металів $\text{Ti}/M^{II} = 0,5$, про що свідчило широке гало на рентгенограмі в діапазоні $2\theta = 5-20$, на якому присутні рефлекси, що відносяться до кристалічної фази NASICON-го типу $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (Рис. 3.2в). Утворене скло містило значну кількість двовалентного металу, що візуально спостерігається оптичною мікроскопією – присутність безформених шматків скла забарвлених у фіалковий колір для кобальту та коричневий – для нікелю. Зменшення кількості двовалентного металу у розплаві призводило до збільшення виходу титанвмісного ортофосфату та розчинності склоподібного компонента, що полегшувало процес відмивання кристалів від залишків розплаву.

При підвищенні лужності у вихідному розплаві ($\text{Na/P} = 1,3$), незалежно від вмісту оксидів титану та двовалентного металу, кристалоутворення не спостерігалось, навіть при їх застиганні, що відбувалося при температурах $600-520^\circ\text{C}$ в залежності від природи двовалентного металу (Табл. 3.1).

Таким чином, аналіз результатів дослідження закономірностей кристалізації у розчин-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) показав, що на фазовий склад продуктів взаємодії (присутність нерозчинного оксиду титану чи нерозчинного у воді скла) впливають співвідношення компонентів у вихідному розплаві. При цьому утворюється один тип кристалічної фази – подвійний ортофосфат NASICON-го типу $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{II}_x(\text{PO}_4)_3$, що кристалізується в гексагональній сингонії (пр.гр. $R\text{-}3c$). Однак, забарвлення одержаних кристалів та розрахунок параметрів комірки свідчать лише про допування матриці двовалентним металом.

Деяко відмінний характер взаємодії зафіксовано у випадку розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{II}\text{O}$ (M^{II} – Ca, Sr) кристалізацію яких досліджували за значень мольних співвідношень $\text{Na/P} = 0,9-1,3$, $M^{II}/\text{Ti} = 1,0$, $\text{Ti/P} = 0,15$ чи $0,20$ та температурного інтервалу $1000-740^\circ\text{C}$. Як і у випадку вищеописаних систем, для кальцій чи стронційвмісних розчин-розплавів з

Na/P = 0,9 зафіксовано формування фосфатів загального складу $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ та залишається вихідний TiO_2 . При підвищенні вихідних мольних співвідношень Na/P виявлено вплив співвідношення компонентів на фазовий склад продуктів кристалізації (Табл. 3.2). А саме, в метафосфатному розрізі (Na/P = 1,0) та Ti/P = 0,15 формуються тверді розчини $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-1,0$) (пр. гр. *R-3c*) та залишається нерозчинне у воді фосфатне скло, в той час як незначне підвищення кількості полівалентних металів у розплаві до значення Ti/P = 0,2 призводить до суттєвого зменшення кількості скла (Табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Фазовий склад продуктів взаємодії у системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$
($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca, Sr}$) ($\Delta T = 1000-780$ °C, Ti/P=0,2, Ti/M^{II}=1,0)

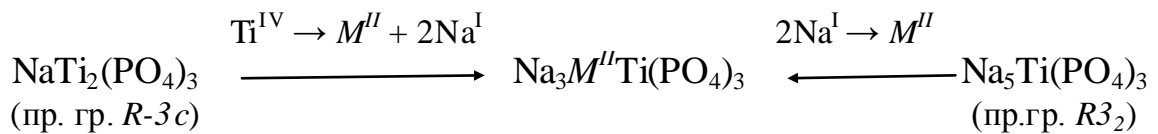
Мольне співвідношення			Склад кристалічних фаз
Na/P	Ti/P	Ti/M ^{II}	
0,9	0,20	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3 + \text{TiO}_2$
1,0	0,15	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3 + \text{скло}$
	0,20	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$
1,2	0,15	1,0	$\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3 \ll \text{скло}$
	0,20	1,0	$\text{Na}_3\text{CaTi}(\text{PO}_4)_3 \gg \text{скло}$ $\text{Na}_3\text{SrTi}(\text{PO}_4)_3 \ll \text{скло}$
1,3	0,20	1,0	скло

Підвищення мольного співвідношення Na/P = 1,2 (Ti/P = 0,15) не впливає на фазовий склад – утворюються тверді розчини $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ та нерозчинне скло. Однак при вищому вмісті полівалентних металів (значення Ti/P = 0,20) – формуються фосфати $\text{Na}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. *R3₂*) та нерозчинне у воді фосфатне скло, кількість якого є суттєво більшою для стронцію. У розрізі значення Na/P = 1,3 характерне склування (Табл. 3.2).

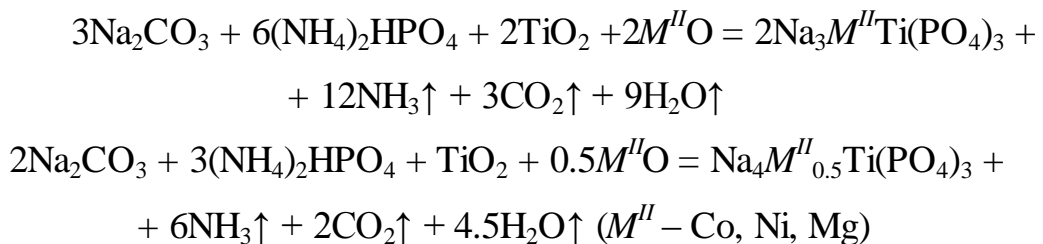
Спільною рисою характеру взаємодії у досліджених системах, що містили лужноземельні чи 3d-метали є формування складних фосфатів NASICON-го типу, що кристалізуються у пр. гр. *R-3*. , Однак відмінним є кристалізація кальцій чи стронційвмісних твердих розчинів складу

$\text{Na}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, M^{II} – Ca та Sr (пр.гр. $R3_2$). Зазначену особливість слід пов'язувати з більшою відмінністю у розмірах титану (0,605 Å) [139] та лужноземельних металів (1,00 Å для Ca та 1,18 Å для Sr), ніж це для $3d$ металів (0,72 Å для магнію, 0,745 Å для кобальту та 0,69 Å для нікелю), що сприяє формуванню двох типів TiO_6 та $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ -поліедрів, пов'язаних між собою PO_4 -тетраедрами у центросиметричні каркаси.

Враховуючи одержані результати, з метою з'ясування можливості формування різних типів каркасів на основі $3d$ -металів чи магнію в умовах розплавного синтезу чи твердофазної взаємодії, нами було проведено синтез фосфатів: $\text{Na}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni). Вибір таких фосфатів базувався на проведенні гетеровалентного заміщення атомів титану атомами двовалентного металу в обох вихідних матрицях натрій титанових ортофосфатів і передбачав з'ясування впливу природи двовалентного металу на формування центр- чи нецентросиметричного типу каркасу. Це відображено схемою:



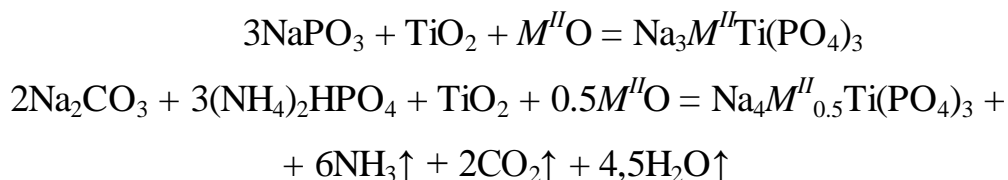
Твердофазний синтез було здійснено за методикою, яку детально описано у підрозділі 2.1. у відповідності до схем:



За даними порошкової рентгенографії для обох серій зразків, формується суміш складних фосфатів натрію-титану чи натрію-двовалентних металів, а утворення цільових продуктів не відбувається навіть при тривалому (до 60 годин) нагріванні при 850 °С, подальше підвищення температури призводило до плавлення утвореної суміші. Таким чином, одержані результати свідчать про неможливість одержання NASICON-ових

фаз на основі титану та двовалентного металу заданого складу методом твердофазної взаємодії.

У випадку застосування розплавного методу синтез фосфатів $\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{II}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ проведено згідно схем:



Результати фазового аналізу для продуктів відпалу скла стехіометричних складів наведено у таблиці 3.3. Встановлено, що формування чистих гетеровалентнозаміщених NASICON-вих фаз є можливим лише у випадку пари металів титану та магнію, для решти досліджених двовалентних металів формуються дво- чи трикомпонентні суміші складних фосфатів.

Таблиця 3.3

Фазовий склад продуктів відпалу стехіометричних стекел складів

$\text{Na}_3M^{II}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4M^{II}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ при температурі 650°C .

Склад вихідної шихти	Фазовий склад продукту відпалу
$\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3 (R3_2)$
$\text{Na}_4\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{5+x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{Na}_3\text{CoTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3 + \text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
$\text{Na}_4\text{Co}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	
$\text{Na}_3\text{NiTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
$\text{Na}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	

3.2 Взаємодія суміші $\text{TiO}_2 + M^{III}_2\text{O}_3$ з розплавами $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ($M^{II} - \text{Al, Ga, Fe, Mn, Y, Bi}$).

Взаємодію суміші оксидів $\text{TiO}_2 + M^{III}_2\text{O}_3$ ($M^{III} - \text{Al, Ga, Fe, Mn, Bi, Y}$) з натрійфосфатними розплавами досліджували змінюючи мольні співвідношення Na/P від 0,5 до 1,2 та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ti/P} = 0,2$, $\text{Ti}/M^{III} = 1,0$. Як було встановлено за даними порошкової рентгенографії фазовий склад продуктів взаємодії залежить від вихідного співвідношення компонентів та природи тривалентного металу.

Загальною закономірністю для усіх досліджених систем у P_2O_5 -збагаченій області є формування подвійного ортофосфату $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. *R-3c*) у суміші з вихідним TiO_2 (>10% мас. – для усіх досліджених M^{III} та розрізу $\text{Na/P} = 0,5$ чи ~5% мас. – для Mn, Bi, Y та розрізу $\text{Na/P} = 0,9$) чи нерозчинного у воді фосфатного скла (~20% мас. – для Al, Ga та розрізу $\text{Na/P} = 0,9$) (Табл. 3.4). У випадку ферумвмісного розчин-розплаву за значень $\text{Na/P} = 0,9$ синтезовано подвійний дифосфат NaFeP_2O_7 , у вигляді темно-сірих кристалів видовженої форми.

Таблиця 3.4

Результати фазового аналізу для системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$
($M^{III} - \text{Al, Ga, Fe, Mn, Bi, Y}$) ($T = 1000-780$ °C та $\text{Ti/P}=0,2$, $\text{Ti}/M^{III}=1,0$)

Na/P (мол.)	M^{III}	Фазовий склад
0,5	Al, Ga, Fe, Mn, Bi, Y	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{TiO}_2$
0,9	Al, Ga	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{скло}$
	Fe	NaFeP_2O_7
	Mn, Bi, Y	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 \gg \text{TiO}_2$
1,0	Al, Ga, Fe	$\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}M^{III}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$)
	Bi	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$
	Mn	$\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ti}^{III}_x(\text{PO}_4)_3$
	Y	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{YPO}_4$
1,2	Al, Ga, Fe, Mn, Bi, Y	Скло

За даними порошкової рентгенографії у Al, Ga, Mn чи Fe-вмісних розчин-розплавах у метафосфатному розрізі ($\text{Na/P} = 1,0$) синтезовано складні фосфати загального складу $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$), кристали яких є безбарвними для алюмінію та галію, світло-рожевими – для феруму та фіалковими для мангану (що свідчить про присутність у їх складі тривалентного титану). Рентгенограми індексовано в ромбоєдричній сингонії (пр.гр $R\text{-}3c$), а розраховані параметри комірки наведено у таблиці 3.5. Зміна параметрів комірки для синтезованих фосфатів вказує про реалізацію гетеровалентного заміщення атомів титану атомами тривалентних металів (Табл. 3.5). За даними рентгенофлюоресцентного аналізу встановлено, що мольне співвідношення $\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}} \sim 1,0$ (для феруму чи галію). Слід відмітити, що у випадку кристалів одержаних у манганвмісному розчин-розплаві, за даними рентгенофлюоресцентного аналізу встановлено відсутність мангану у їх складі. Однак присутність мангану викликає процес самочинного відновлення титану (IV) до тривалентного стану та його стабілізацію у фосфатній матриці. Тому в даному випадку реалізується гетеровалентне заміщення типу $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{Na}^+$ у матриці $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Таблиця 3.5

Параметри елементарних комірок для фосфатів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$
($x=0,5-1,0$) (ромбоєдрична сингонія, пр. гр. $R\text{-}3c$).

Фосфат/ M^{III}	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$R (M), \text{ \AA}$
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	8,455(5)	21,758(2)	$\text{Ti}^{4+} - 0,745$
Al	8,432(4)	21,566(6)	$\text{Al}^{3+} - 0,675$
Ga	8,469(5)	21,589(2)	$\text{Ga}^{3+} - 0,760$
Ti^{III}	8,470(6)	21,745(6)	$\text{Ti}^{3+} - 0,810$
Fe	8,559(3)	21,744(7)	$\text{Fe}^{3+} - 0,785$

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 коливальних мод є подібними між собою та до відповідних для $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ і свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону (Рис. 3.4).

Особливості будови $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$ досліджено за даними рентгеноструктурного аналізу монокристалу та буде розглянуто у розділі 5.

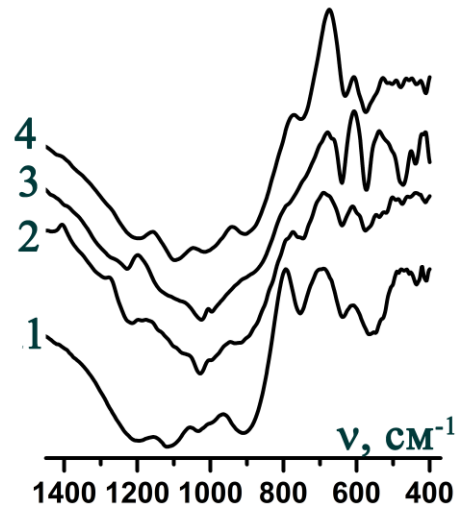


Рисунок 3.4. ІЧ-спектри фосфатів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$) (M^{III} – Al (крива 1), Ga (крива 2), Mn (крива 3), Fe (крива 4)).

У ітрійвмісному розплаві у розрізі $\text{Na/P} = 1,0$ формується суміш кристалічних фаз – $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF2 #00-084-2008) та YPO_4 (PDF2 #00-084-0335) (Рис. 3.5). Формування YPO_4 зумовлено високою стійкістю даної матриці.

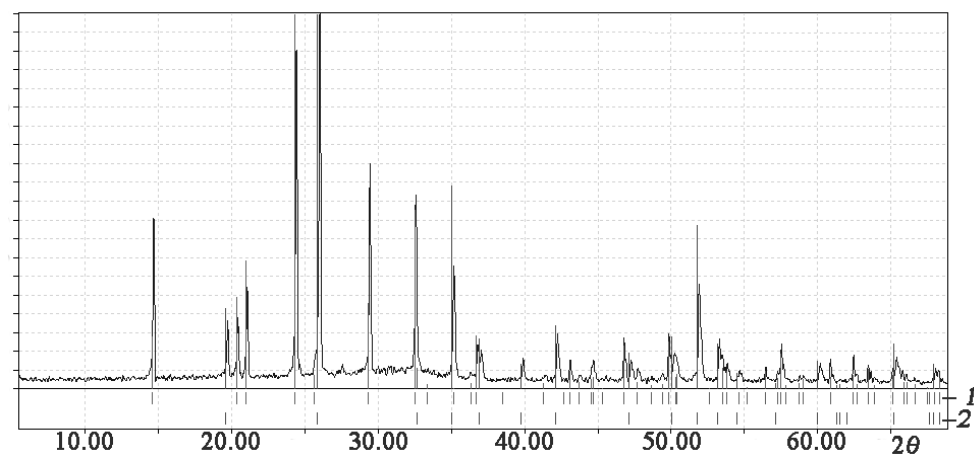
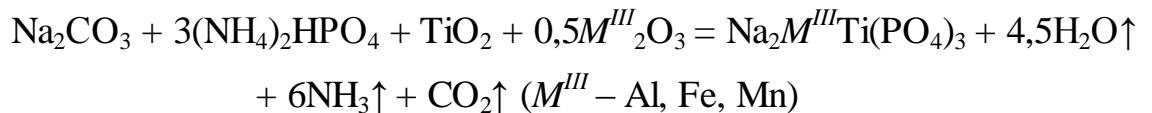


Рисунок 3.5. Рентгенограма суміші $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (штрих 1) та YPO_4 (штрих 2) (PDF2 #00-084-0335).

Підвищення лужності розплаву до значення $\text{Na/P} = 1,2$ для усіх досліджених тривалентних металів не призводить до формування кристалічних фаз, аж до температур їх застигання $750\text{-}680^\circ\text{C}$.

Таким чином, аналіз одержаних результатів показав, що формування кристалічної фази NASICON-го типу на основі каркасоформуєчих металів – титану та тривалентних металів в умовах розчин-розплавної кристалізації є можливим для усіх досліджених тривалентних металів, крім мангану, ітрію та бісмуту. З метою встановлення можливості одержання керамічних зразків та формування NASICON-ї фази за участі мангану, було проведено твердофазний синтез фосфатів загального складу $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ з використанням методу твердофазних реакцій, згідно схеми:



За даними порошкової рентгенографії алюміній- та ферумвмісні зразки на кінцевій температурі нагрівання 650°C являли собою багатокомпонентну суміш подвійних фосфатів натрію та полівалентних металів, а подальше підвищення температури призводило до її плавлення. У випадку манганвмісного зразку плавлення суміші фосфатів відбувалося вже при 550°C . Ймовірно, така низька температура плавлення манганвмісних фосфатів і може бути однією з причин, що обмежує можливість одержання таких кристалів в умовах розчин-розплавної кристалізації.

3.3. Взаємодія TiO_2 з лужнофосфатними розплавами типу $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na/K, Na/Rb, Rb, Cs}$).

Детальне дослідження кристалізації розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ у широкому діапазоні мольних співвідношень Na/P від 0,7 до 2,0 та різному вмісті TiO_2 , результати якого представлено у роботі [66], дозволило виявити області формування сполук наступних складів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_6(\text{TiO})\text{Ti}(\text{PO}_4)_4$. Утворення $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ є характерним у

випадку розплавів з $\text{Na/P} = 1,4$. Для калійвмісних систем ($\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$) виявлено області формування фосфатів: $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{K/P} = 0,8-1,1$) та KTiOPO_4 ($\text{K/P} = 1,2-2,0$).

Система $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Базуючись на вище зазначене дослідження кристалізації змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів проводили у трьох розрізах кислотності середовища ($(\text{Na+K})/\text{P} = 0,9; 1,0$ та $1,2$) та різного вмісту натрію. Дані значення лежать в межах областей формування різних сполук, що дозволить встановити взаємовплив природи лужного металу на формування фосфатів різної будови.

За даними порошкової рентгенографії встановлено, що фазовий склад продуктів кристалізації залежить від мольних співвідношень $(\text{Na+K})/\text{P}$ та Na/K (Табл. 3.6).

Таблиця 3.6.

Фазовий склад продуктів кристалізації у системі $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$
($\text{Ti/P} = 0,3$, $T = 1000-670^\circ\text{C}$)

$(\text{Na+K})/\text{P}$	Na/K (мол.)	Фазовий склад	Структурний тип
0,9	1,0	$\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,63}(\text{PO}_4)_3$	лангбейніт
	2,0	$\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	NASICON
1,0	1,0	$\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \ll \text{скло}$	NASICON
1,2	1,0	Скло	-

У P_2O_5 -збагаченій області $(\text{Na+K})/\text{P} = 0,9$ формуються фосфати лангбейнітового типу $\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,63}(\text{PO}_4)_3$ (за значень $\text{Na/K} = 1,0$) та NASICON-го $\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (за значень $\text{Na/K} = 2,0$) (Рис. 3.6.а, б). Фіалкове забарвлення кристалів $\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,63}(\text{PO}_4)_3$ свідчить про присутність у їх складі тривалентного титану (Рис. 3.6.а). Розрахований параметр кубічної комірки: $a = 9,800(1) \text{ \AA}$ (пр.гр. P2_13) є дещо меншим у порівнянні з відповідним для калійвмісного аналогу $\text{K}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($a = 9,868(8) \text{ \AA}$), що корелює зі заміщенням атому калію меншим за розміром атомом натрію.

У випадку фосфату $K_{0.14}Na_{0.86}Ti_2(PO_4)_3$ (NASICON-го типу) параметри комірки: $a = 8,465(5)$ Å та $c = 21,821(3)$ Å є дещо більшими у порівнянні з відповідними для натрійвмісного фосфату ($a = 8,467(1)$ Å та $c = 21,977(3)$ Å – для $NaTi_2(PO_4)_3$ [4]), що корелює із заміщенням натрію більшим за розміром калієм.

Таким чином, у розрізі $(Na+K)/P = 0,9$ зафіксовано прояв впливу природи лужного металу на фазоформування у розчин-розплавах, а саме калію у формуванні лангбейнітової фази, та натрію, однак, лише при його двократному надлишку у порівнянні з калієм $Na/K = 2,0$, що відображається у утворенні NASICON-ої фази (Табл. 3.6). Особливості будови обох синтезованих фосфатів з'ясовано за даними рентгеноструктурного аналізу та буде розглянуто у розділі 5.

В ІЧ-спектрах положення та відносна інтенсивність коливальних мод у частотній області $600-1200$ cm^{-1} є близькими для лангбейнітової та NASICON-ої фаз, що свідчать про присутність у їх складі ізольованих PO_4 -тетраедрів. Дещо відрізняється область деформаційних коливань ($400-600$ cm^{-1}), що корелює з певною відмінністю оточення фосфатних тетраедрів в різних типах каркасів (Рис. 3.6).

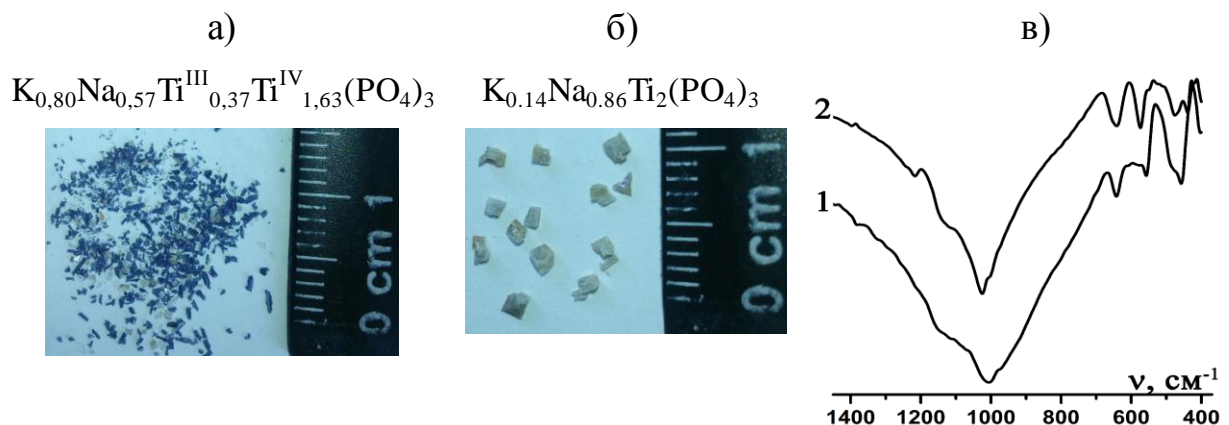


Рисунок 3.6. Фотографії монокристалів (а) і (б) та ІЧ-спектри (в) складних фосфатів $K_{0.80}Na_{0.57}Ti^{III}_{0.37}Ti^{IV}_{1.63}(PO_4)_3$ – лангбейнітовий тип (крива 1) та $K_{0.14}Na_{0.86}Ti_2(PO_4)_3$ – NASICON-ий (крива 2).

При переході до метафосфатного розрізу $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,0$ та однаковому вмісті натрію та калію у розплаві зафіксовано прояв впливу натрію з формуванням NASICON-ої фази. Особливістю одержаного зразку є присутність значної кількості нерозчинного у воді фосфатного скла, що ймовірно, є збагаченим калієм (Табл. 3.6).

При підвищенні вмісту лужних металів у розплаві до значення мольного співвідношення $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,2$ реалізується суттєва конкуренція між парою лужних металів для формування характерних їм кристалічних каркасів. Однак, відсутність переваги одного з них підтверджується склуванням розплаву (Табл. 3.6).

Таким чином, одержані результати вказують на роль двох факторів, які визначають принцип формування складних фосфатів у змішаних лужнофосфатних розплавах: вміст P_2O_5 чи співвідношення кількостей лужних металів. Перший з яких підсилює функцію більшого за розмірами лужного металу з формуванням лангбейнітової фази, в той час, як роль натрію виявляється при його значному надлишку у розплаві.

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. Враховуючи результати, що були одержані в змішаних калій-натрійвмісних розплавах, дослідження ролі меншого за розмірами натрію ($1,02 \text{ \AA}$ – к.ч. 6 та $1,12 \text{ \AA}$ – к.ч. 7) у порівнянні з рубідієм ($1,56 \text{ \AA}$ – к.ч. 7 та $1,61 \text{ \AA}$ – к.ч. 8) при фазоформуванні здійснювали для розплавів, що містили більше натрію (мольне співвідношення $\text{Na}/\text{Rb} = 2,0$; $\text{Ti}/\text{P} = 0,3$). При цьому незалежно від кількості фосфатної компоненти у розплаві утворюються складні фосфати, що належать до гексагональної сингонії (пр.гр. $R-3c$). Однак, за результатами рентгенофлюоресцентного аналізу встановлено відсутність рубідію в складі ортофосфату синтезованого у розрізі співвідношень $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 0,9$, а розраховані параметри елементарної комірки є практично ідентичними до відповідних для $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. В той час, як у випадку фосфату одержаного у метафосфатному розрізі $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 1,0$ за даними елементного аналізу встановлено присутність рубідію у кількості близько 5% мас. Незначний вміст рубідію у

складі фосфату дещо впливає на параметри його комірки, а саме збільшення параметру a , що обумовлено заміщенням атому натрію більшим за розміром атомом рубідію (Табл. 3.7).

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ виявили незначну відмінність у положенні коливальних мод лише в області деформаційних коливань фосфатного тетраедра ($400\text{-}600\text{ см}^{-1}$) (Рис. 3.7).

Таблиця 3.7.

Фазовий аналіз продуктів кристалізації у системі $\text{Rb}_2\text{O-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ($\text{Na}/\text{Rb} = 2,0$; $\text{Ti}/\text{P} = 0,3$) та розраховані параметри елементарних комірок (ромбоедрична сингонія, пр.гр. $R\text{-}3c$).

(Na+Rb)/P (мол.)	Фазовий склад	Розраховані параметри комірки
0,9	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$a = 8,467(1)\text{ \AA}$, $c = 21,977(3)\text{ \AA}$
1,0	$(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$a = 8,488(4)\text{ \AA}$, $c = 21,780(2)\text{ \AA}$

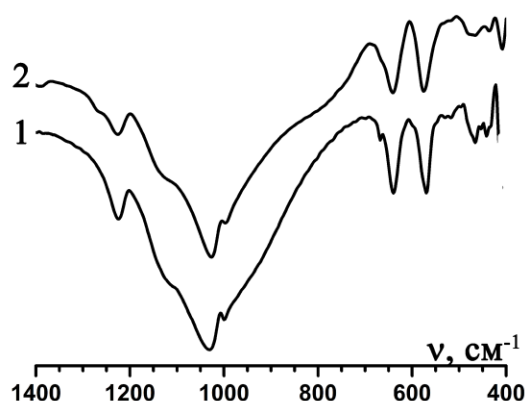


Рисунок 3.7. ІЧ-спектри складних фосфатів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ – (крива 1) та $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ – (крива 2).

З метою з'ясування особливостей впливу рубідію чи цезію на фазоформування у трикомпонентних системах було досліджено взаємодію TiO_2 з рубідій- та цезійфосфатними розплавами, результати яких розглянуто нижче.

Система $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Кристалізацію досліджували змінюючи мольне співвідношення $\text{Rb}/\text{P} = 0,9$, $1,0$ та $1,2$ при фіксованому вмісті $\text{Ti}/\text{P} = 0,3$ та температурному інтервалі $1000\text{-}650^\circ\text{C}$. Встановлено, що фазовий склад

продуктів взаємодії залежить від вихідного мольного співвідношення Rb/P (Табл. 3.8).

За даними порошкової рентгенографії у області Rb/P від 0,9 до 1,0 формується змішаноаніонний фосфат $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (орторомбчна сингонія, пр.гр. *R3m*) з параметрами комірки ($a = 18,387(2)$, $b = 6,308(2)$, $c = 14,844(4)$ Å) близькими до відповідних відомих з літератури (Рис. 3.8). При цьому розміри кристалів $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ одержаних з розчин-розплаву з Rb/P = 1,0 є в 10 разів більшими у порівнянні з отриманими у розрізі Rb/P = 0,9, та сягають 4-6 мм (Рис. 3.9).

Таблиця 3.8

Фазовий склад продуктів взаємодії у розчин-розплавах

$\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (Ti/P = 0,3).

Rb/P	Фазовий склад
0,9	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$
1,0	
1,2	RbTiOPO_4

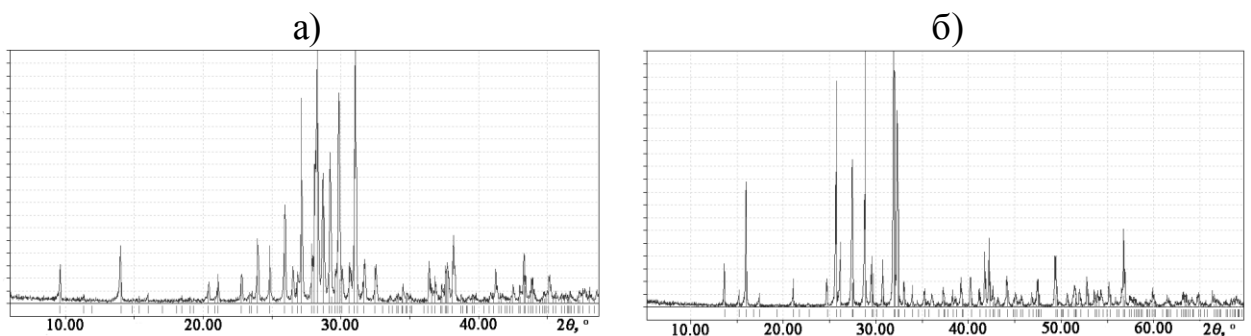


Рисунок 3.8. Порошкові рентгенограми для $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (а) (PDF2 #00-087-1141) та RbTiOPO_4 – (б) (PDF2 #00-081-0552).



Рисунок 3.9. Монокристали $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ синтезованого у розплаві з Rb/P = 1,0.

Збільшення мольного співвідношення Rb/P до 1,2 призводить до утворення нижче 850 °С ортофосфату RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр.гр. $Pna2_1$) з параметрами комірки ($a = 12,995(4)$, $b = 6,523(5)$, $c = 10,673(7)$ Å) (Рис. 3.8б).

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів наведено на рисунку 3.10. Складний характер спектру для $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Рис. 3.10) обумовлений присутністю у його складі двох типів аніонів – ортофосфатного та дифосфатного. Спектроскопічні характеристики P_2O_7 -групи можна описати, розглядаючи окремо коливання PO_3 - та POP -груп, беручи до уваги, що $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3) > \nu_{\text{s}}(\text{PO}_3) > \nu_{\text{as}}(\text{POP}) > \nu_{\text{s}}(\text{POP})$. У відповідності до цього, широка смуга в області $1200\text{-}920\text{ см}^{-1}$, яка розщеплена на багато складових, є суперпозицією асиметричних і симетричних валентних коливань PO_3 - і PO_4 -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. Коливання в частотному діапазоні $400\text{-}630\text{ см}^{-1}$ відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{OPO}, \text{PO}_3$ та $\text{PO}_4)$.

В ІЧ-спектрі RbTiOPO_4 (Рис. 3.10) широка смуга у частотній області $1200\text{-}800\text{ см}^{-1}$, що відповідає асиметричним та симетричним коливанням (ν_{as} та ν_{s}) зв'язків P-O, при 700 см^{-1} – ν (Ti-O) та відповідним деформаційним коливанням $\delta(\text{PO}_4, \text{PO}_2, \text{Ti-O}, \text{O-Ti-O})$ в області $680\text{-}400\text{ см}^{-1}$.

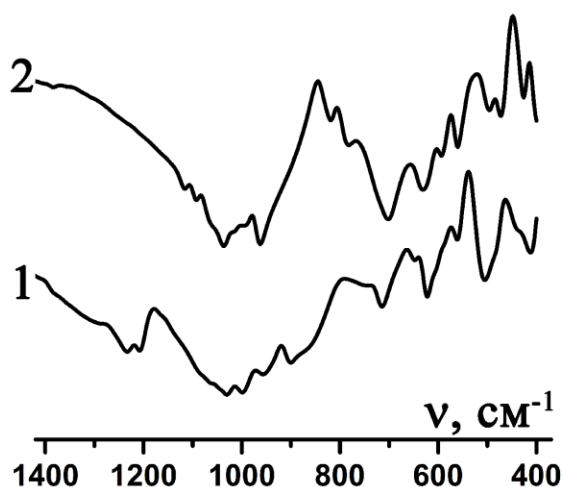


Рисунок 3.10. ІЧ-спектри для $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (крива 1) та RbTiOPO_4 (крива 2).

Система $Cs_2O-P_2O_5-TiO_2$. Враховуючи одержані результати у рубідійвмісних розплавах, кристалізацію у цезійвмісних досліджено при мольних співвідношеннях $Cs/P = 0,9, 1,0$ та $1,2$ при значенні $Ti/P = 0,3$. Фазовий склад одержаних кристалічних продуктів в залежності від мольного співвідношення Cs/P наведено у таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Фазовий склад продуктів взаємодії у розчин-розплавах
 $Cs_2O-P_2O_5-TiO_2$ ($Ti/P = 0,3$).

Cs/P	Фазовий склад
0,9	скло
1,0	$Cs_2TiOP_2O_7$
1,2	$CsTiOPO_4$

Встановлено, що у кислій області $Cs/P = 0,9$ характерним є склування. Підвищення лужності розплавів призводить, як і у випадку рубідійвмісних систем, до формування титаніл фосфатів: дифосфату $Cs_2TiOP_2O_7$ ($Cs/P = 1,0$) та ортофосфату $CsTiOPO_4$ ($Cs/P = 1,2$) (Табл. 3.9, Рис. 3.11). Однак, у випадку цезій фосфату $CsTiOPO_4$ встановлено його приналежність до кубічної сингонії (пр. гр. $Fd-3m$) з розрахованим параметром комірки $a = 10,074(1)$, що корелює з даними наведеними в літературі (PDF2 #00-048-0017). Цей результат вказує на вплив природи лужного металу на принцип каркасоформування фосфатів на основі титану. Зростання йонного радіусу у випадку цезію сприяє формуванню високосиметричних каркасів.

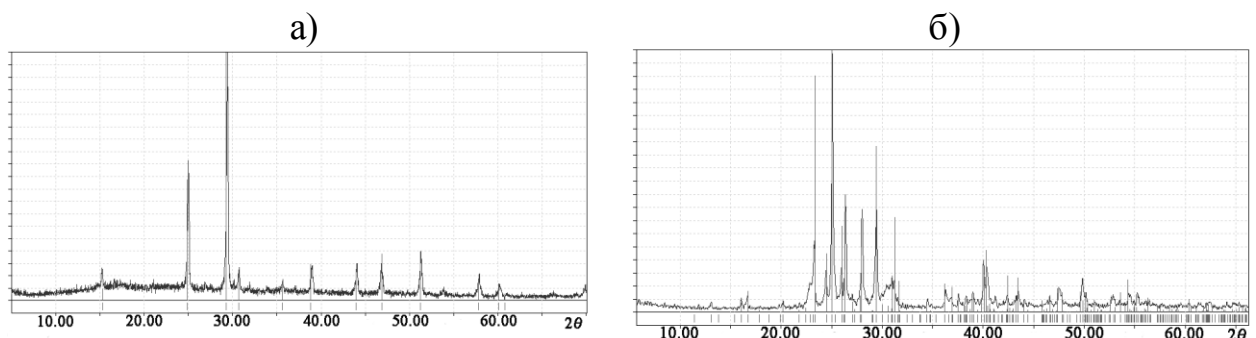


Рисунок 3.11. Порошкові рентгенограми для $CsTiOPO_4$ (а) (PDF2 #00-048-0017) та $Cs_2TiOP_2O_7$ – (б) (PDF2 #00-081-1303).

Фосфат $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ належить до орторомбічної сингонії (пр. гр. $P2_12_12_1$), а розраховані параметри комірки ($a = 13,595(4)$, $b = 7,283(2)$, $c = 9,473(6)$ Å) є близькими до відповідних з бази даних (PDF2 #00-081-1303).

ІЧ-спектри синтезованих $\text{CsTiOP}_2\text{O}_4$ та $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ наведені на рисунку 3.12. Спектр $\text{CsTiOP}_2\text{O}_4$ за положенням та відносною інтенсивністю коливальних мод є подібним до відповідного для $\text{RbTiOP}_2\text{O}_4$ (Рис. 3.10) – смуги в частотній області $1100\text{-}980\text{ см}^{-1}$ відповідають асиметричним та симетричним коливанням (ν_{as} та ν_{s}) зв'язків P-O, а при 720 см^{-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 $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ (Рис. 3.10. та Рис. 3.12), 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).

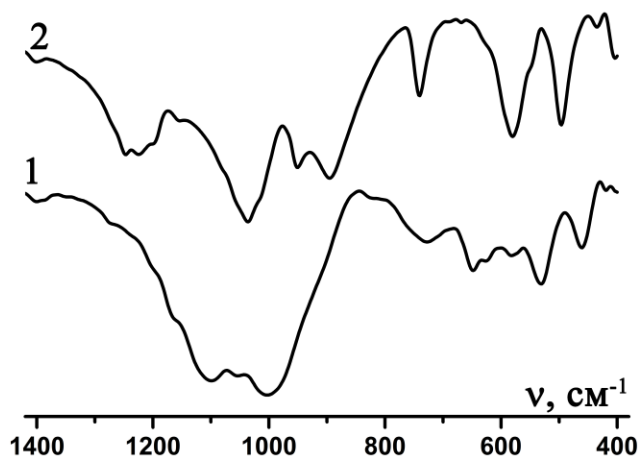


Рисунок 3.12. ІЧ-спектри $\text{CsTiOP}_2\text{O}_4$ (крива 1) та $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ (крива 2).

3.4 Короткі висновки

1. В результаті дослідження кристалізації розчин-розплавів систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$ встановлено умови формування складних фосфатів з NASICON-вим типом структури склад яких залежить від природи M^{II} та M^{III} : формування фосфатів $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,5$) (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn та M^{III} – Al, Ga, Fe), що належать до центросиметричної пр. гр. $R-3c$ та фосфатів $\text{Na}_3M^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Ca, Sr), що належать до пр. гр. $R3_2$.
2. Проведений твердофазний та розплавний синтез фосфатів складу $\text{Na}_3\text{TiM}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Na}_2\text{TiM}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ підтвердив можливість отримання лише $\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R3_2$) умовах розплавного синтезу. Для решти досліджених дво- та тривалентних металів встановлено утворення сумішей подвійних фосфатів.
3. Для змішаних лужнофосфатних систем $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (M^{I} – Na/K, Na/Rb) встановлено взаємовплив природи лужного металу на фазоформування:
 - для Na/K-вмісних розчин-розплавів вплив калію на фазоформування проявляється в утворенні характерної йому лангбейнітової фази, в той час як вплив натрію з формуванням NASICON-ї фази реалізується при його значному вмісті у розплаві;
 - для Na/Rb-вмісних розплавів встановлено вплив співвідношення $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P}$ на склад синтезованих фосфатів: формування $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ при $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 0,9$ чи $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ у розрізі $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 1,0$, що кристалізуються в ромбоєдричній сингонії (пр.гр. $R-3c$).
4. В розчин-розплавах системи $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (M^{I} – Rb, Cs) оптимізовано умови формування складних фосфатів: $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$ та $M^{\text{I}}\text{TiOP}_2\text{O}_7$ (M^{I} – Rb, Cs). Встановлено, що зростання йонного радіусу M^{I} для сполук $M^{\text{I}}\text{TiOP}_2\text{O}_7$ сприяє формуванню високосиметричних каркасів.

РОЗДІЛ 4

Взаємодія суміші $\text{TiO}_2 + M^{II}\text{O}$, $\text{TiO}_2 + M^{III}_2\text{O}_3$ та $M^{II}\text{O} + M^{III}_2\text{O}_3$ з розплавами $M^I_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ($M^I - \text{Rb, Cs, Rb/K, Rb/Cs}$; $M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr}$; $M^{III} - \text{Al, Ga, Fe, Mn, Bi}$)

Аналіз результатів дослідження взаємодії суміші оксидів $\text{TiO}_2 + M^{II}\text{O}$, $\text{TiO}_2 + M^{III}_2\text{O}_3$ з натрійвмісними фосфатними розплавами (Розділ 3) та К- чи Cs-вмісними розчин-розплавами [80] показав, що тип кристалічних фаз значним чином залежить від природи лужного металу. Так, у випадку натрію встановлено обширні області утворення NASICON-вої фази, в той час, як для К – лангбейнітові [80, 138]. Зростання йонного радіусу у випадку Cs обмежує формування лангбейнієвих фаз [80]. Літературні дані свідчать, що для Rb (1,61 Å – к.ч. 8), який за розміром знаходиться між калієм (1,51 Å – к.ч. 8) та цезієм (1,74 Å – к.ч. 8) [139] відомі лише $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON) та декілька прикладів лангбейнієвих фаз $\text{Rb}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ [87], $\text{Rb}_2\text{YbTi}(\text{PO}_4)_3$ [94] та $\text{Rb}_2\text{TiY}(\text{PO}_4)_3$ [93] синтезованих методом твердофазних реакцій.

Слід відмітити, що закономірності кристалоутворення у натрій-, калій- чи цезійвмісних розчин-розплавах систем $M^I_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - M^{II}\text{O} - M^{III}_2\text{O}_3$ були дослідженні для широкого ряду дво- та тривалентних металів. Це дало можливість виявити області формування NASICON-вих фаз з каркасом $[\text{M}^{II}\text{M}^{III}(\text{PO}_4)_3]^{4-}$ для натрію [64], фосфатів з $[\text{M}^{II}\text{M}^{III}(\text{PO}_4)_2]^-$ типом каркасу – для калію [64] та цеолітовим ($[\text{M}^{II}\text{PO}_4]^-$ чи $[\text{M}^{II}_2\text{M}^{III}(\text{PO}_4)_3]^{2-}$) для цезію [138]. Не з'ясованим залишається вплив рубідію в багатокомпонентних розчин-розплавах на формування того чи іншого типу каркасу на основі різновалентної каркасоформуєчої пари металів ($\text{Ti}^{IV} + M^{II}$, $\text{Ti}^{IV} + M^{III}$, $M^{III} + M^{II}$), що й буде розглянуто в даному розділі.

Важливим також є встановлення взаємовпливу природи лужного металу на процеси кристалоутворення у багатокомпонентних змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах та виявлення факторів, що визначають тип кристалічної фази.

4.1 Взаємодія у розчин-розплавах системи $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ (M^I – Rb, Rb/K, Na/Rb; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr).

На першому етапі досліджували розчинність суміші оксидів у рубідійфосфатних розплавах. Встановлено, що розчинна здатність досліджених розплавів по відношенню до суміші оксидів титану та двовалентного металу є суттєво вищою в порівнянні з відповідними натрійвмісними розплавами. Так, гомогенні розчин-розплави зі значенням $Rb/P \geq 1.0$ отримували при нагріванні при $1000^\circ C$ протягом 30-40 хв, а у випадку розплавів, що містили лужноземельні метали, розчинення оксиду титану відбувалося в момент плавлення вихідної шихти при $1000^\circ C$, що обумовлено вищою лужністю даних розплавів. Загальною закономірністю для досліджених рубідійвмісних розчин-розплавів є підвищення їх розчинної здатності по мірі зростання мольного співвідношення Rb/P у вихідному розплаві.

Оскільки характер взаємодії суміші оксидів титану та 3d-металів, магнію чи лужноземельних металів суттєво відмінний, що відображається в утворенні фосфатів різного складу, тому розгляд одержаних результатів буде проведено окремо.

Системи $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn). Дослідження кристалізації розчин-розплавів зазначених систем, у температурному інтервалі $100-650^\circ C$ та співвідношеннях компонентів $Rb/P = 0,5-1,3$ та $Ti/P = 0,15-0,30$, $Ti/M^{II} = 1,0$, показало, що склад одержаних фаз залежить від мольного співвідношення Rb/P та природи двовалентного металу (Табл. 4.1).

Особливістю дослідження розчин-розплавів зі значенням $Rb/P = 0,5$ є використання ортофосфорної кислоти для досягнення необхідного співвідношення Rb/P . Для уникнення інтенсивного видалення води при плавленні таких шихт при $1000^\circ C$, їх нагрівання проводили повільно починаючи від кімнатної температури. При досягненні температури $850^\circ C$ в

розплавах не залишалося оксиду двовалентного металу, однак присутня була незначна кількість оксиду титану.

Таблиця 4.1.

Фазовий аналіз кристалічних продуктів одержаних у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) за температур 1000-650 °C

Rb/P (мольне)	M^{II}	[Ti/P] (мольне)	Фазовий склад
0,5	Mg, Co, Ni, Cu, Zn	0,15; 1,0	$\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3:M^{\text{II}} + \text{TiO}_2$ + аморфна компонента
0,85	Mg, Co, Ni, Cu, Zn	0,15; 1,0	$\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3:M^{\text{II}} + \text{TiO}_2$
1,0	Mg, Co, Ni, Cu, Zn	0,15; 1,0	$\text{Rb}_2M^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
			$\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3:M^{\text{II}}$
	Mg, Co, Ni, Cu, Zn	0,30; 1,0	RbTiOPO_4
1,2	Mg	0,15; 1,0	Скло
	Co, Ni, Zn		$\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$
	Cu		$\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3:\text{Cu}$
1,3	Mg, Co, Ni, Cu, Zn	0,15; 1,0	Скло

Також було відмічено, початок формування кристалів плоскої форми з зеленим відтінком для нікелю, коричневих для кобальту та безбарвних для інших двовалентних металів. Подальше підвищення температури до 950°C не сприяло розчиненню залишкового TiO_2 , що може свідчити про насичення ним розплаву. Пониження температури до 850°C призводило до збільшення розмірів кристалів, а застигання розплавів відбувалося при 800°C. За даними порошкової рентгенографії встановлено формування подвійного ортофосфату рубідію-титану $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$, що кристалізується в ромбодричній сингонії (пр.гр. $R-3c$), а розраховані параметри комірки $a = 8,239(2)$ та $c = 23,563(3)$ Å є близькими до відповідних, які наведені в базі даних JCPDS (#00-082-2264) та відомі з літератури [72]. Також встановлено, що незначна кількість вихідного оксиду титану залишається в продуктах

кристалізації (Рис. 4.1.). Слід відмітити, що у зразках, які були синтезовані у присутності кобальту та цинку, є певна кількість нерозчинного у воді фосфатного скла насиченого бузкового кольору чи безбарвного, що було встановлено методом оптичної мікроскопії. Про присутність різної кількості аморфної компоненти в зразках, в залежності від природи двовалентного металу, додатково свідчить широке гало різної інтенсивності на їх рентгенограмах в діапазоні $2\theta = 20\text{-}35^\circ$ (Рис. 4.1).

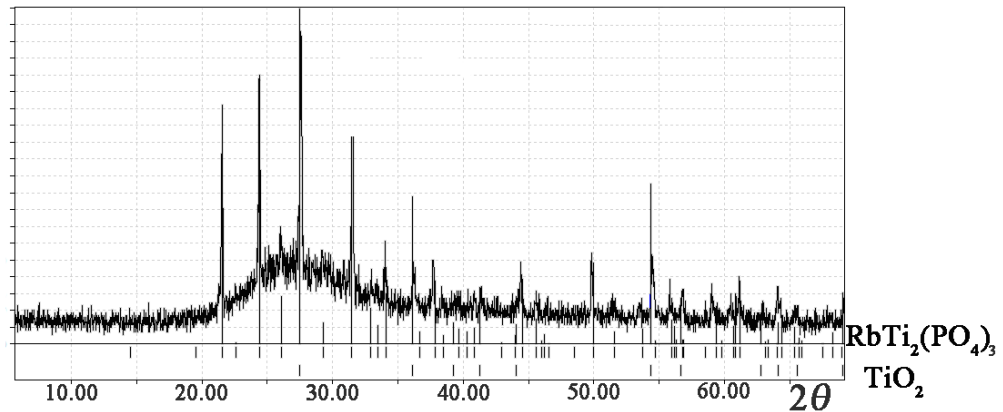


Рисунок 4.1. Приклад рентгенограми зразка, що був синтезований у розчин-розплаві систем $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-CuO}$ при $\text{Rb/P} = 0,5$ та температур $1000\text{-}650^\circ\text{C}$.

Підвищення значення мольного співвідношення у вихідних розплавах до $\text{Rb/P} = 0,85$ не впливає на склад одержаного фосфату (утворюється $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$), однак суттєво зменшується кількість вихідного TiO_2 у складі продуктів та зникає аморфна компонента (Табл. 4.1). Даний факт свідчить, що у випадку P_2O_5 -збагачених розплавів та присутності $3d$ -металів та магнію характерним є формування стійкого фосфату $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та нерозчинних у воді фосфатних стекел, що обмежує утворення кристалічних фаз за участю $3d$ -металів. При цьому незначне забарвлення монокристалів фосфату $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ у випадку нікелю та кобальту свідчить лише про їх допсування двовалентним металом. У випадку купрумвмісних розплавів синтезовано світло-жовті кристали $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ забарвлення, яких свідчить про присутність в них одновалентної міді [80]. Подібний факт входження Cu(I) до

складу складних фосфатів NASICON-го типу раніше був зафіксований у випадку калійвмісних фосфатів [80].

ІЧ-спектри фосфату $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$, одержаного у присутності різних двовалентних металів, по положенню і відносній інтенсивності коливальних мод є подібними між собою (Рис. 4.2) та відповідного наведеного в [140].

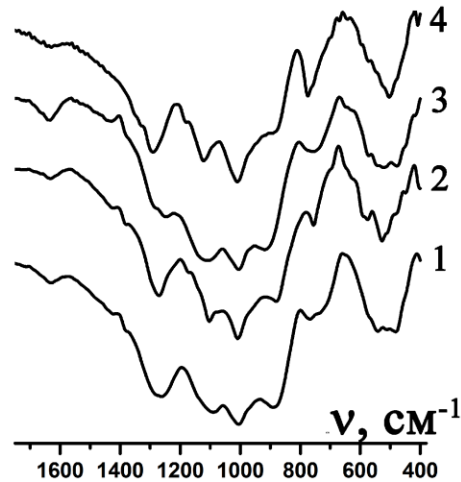


Рисунок 4.2. ІЧ-спектри для $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3:M^{II}$ (M^{II} – Co (крива 1), Ni (крива 2), Zn (крива 3) та Mg (крива 4)).

Зафіксовано відмінний характер взаємодії для Mg, Co чи Ni та Cu чи Zn у розрізі співвідношень $\text{Rb/P} = 1,0$ та $\text{Ti/P} = 0,15$ та $\text{Ti}/M^{II} = 1,0$ (Табл. 4.1). Так, у випадку кристалізації розплавів, що містили титан та магній, кобальт чи нікель нижче 850°C , зафіксовано формування кристалів у формі тетраedrів, зелених, фіалкових або безбарвних для Ni, Co чи Mg, відповідно (Рис. 4.3). Подальше пониження температури призводило до збільшення розмірів кристалів, та застигання розплавів при 770°C .

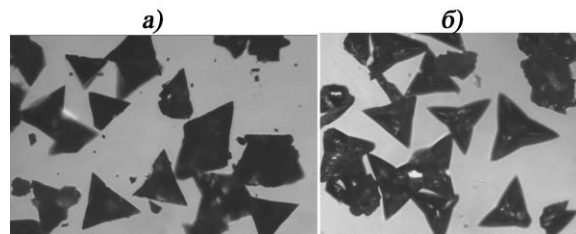


Рисунок 4.3. Мікрофотографії кристалів: $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (б).

Дані порошкової рентгенографії свідчать про формування монофазних зразків (приклад рентгенограми для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ наведено на рисунку 4.4). Індукування їх рентгенограм здійснено в кубічній сингонії (пр.гр. $P2_13$), а розраховані параметри комірки наведено у таблиці 4.2. Синтезовані фосфати належать до лангбейнітового типу сполук, а особливості їх будови встановлено за даними рентгеноструктурних досліджень для їх монокристалів, що буде розглянуто у розділі 5. Присутність рубідію, двовалентного металу, титану та фосфору у атомному співвідношенні 2,0 : 0,5 : 1,5 : 3,0, відповідно, для одержаних фосфатів було встановлено за даними атомно-емісійної спектроскопії, що передбачає загальну формулу $\text{Rb}_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni).

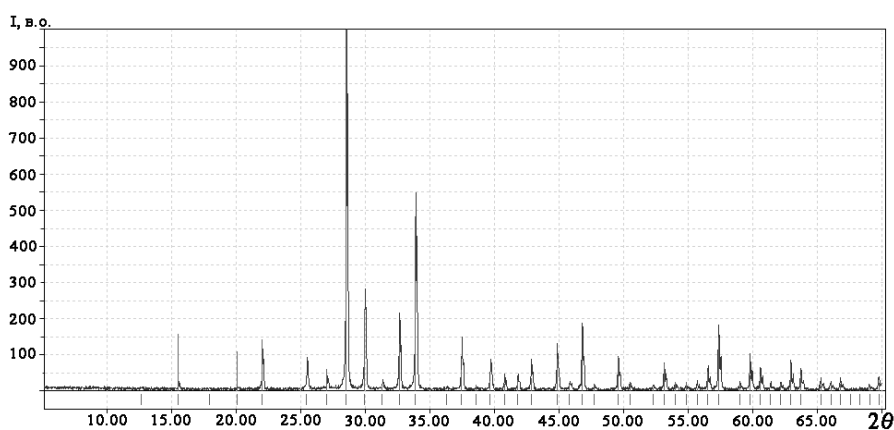


Рисунок 4.4. Рентгенограма синтезованого ортофосфату $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

Таблиця 4.2.

Параметри елементарних комірок для фосфатів $\text{Rb}_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Ni) (кубічна сингонія, пр.гр. $P2_13$)

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

Тип фосфатного аніону для $\text{Rb}_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) було встановлено на основі аналізу їх ІЧ-спектрів. Положення та інтенсивності

смуг поглинань в їх спектрах є близькими (Рис. 4.5а). Дві широкі смуги в області частот $1150\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням. Відсутність інтенсивних смуг поглинань в частотній області $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ та вище 1250 cm^{-1} однозначно вказує на відсутність конденсованих типів фосфатних аніонів у складі синтезованих сполук.

Термічну поведінку синтезованих лангбейнітових фосфатів досліджено на прикладі $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (Рис. 4.5б). Не зафіксовано ніяких ефектів при нагріванні до 1050°C , а температура плавлення є вище 1000°C . Втрата маси зразком становить 2%, що обумовлена втратою сорбованої води, що залишається після відмивання фосфату від залишків розплаву водою.

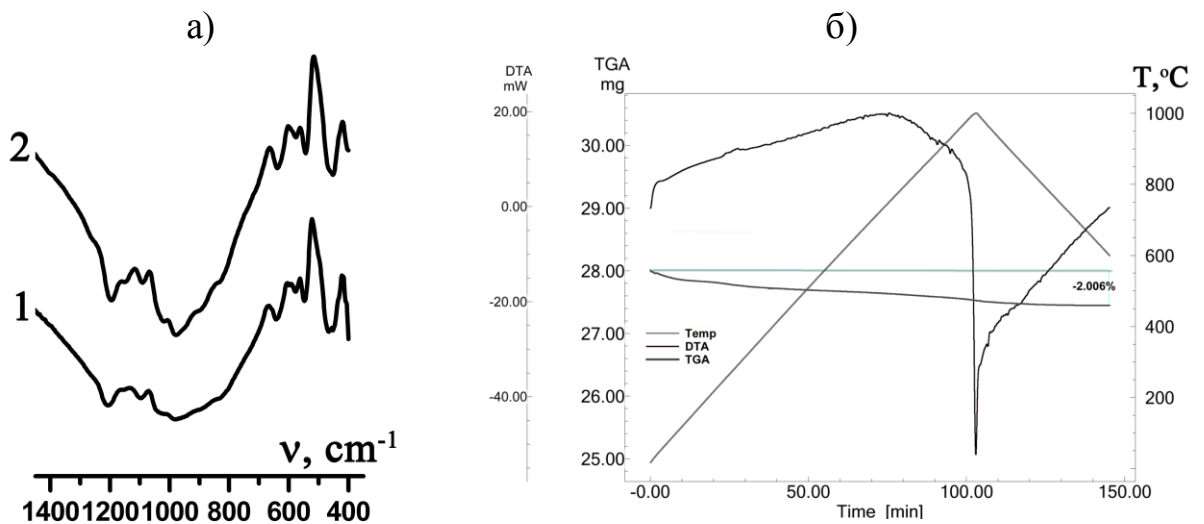


Рисунок 4.5. ІЧ-спектри $\text{Rb}_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg (1) та Ni (2)) (а) та термограма для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (б).

У випадку Cu чи Zn-вмісних розчин-розплавів при співвідношеннях $\text{Rb/P} = 1,0$ та $\text{Ti/P} = 0,15$ та $\text{Ti/M}^{II} = 1,0$ при 830°C зафіксовано формування кристалів у формі пластин, безбарвних для Zn та блакитних для Cu (Рис. 4.6). Дані порошкової рентгенографії та рентгенофлуоресцентного методу для індивідуальних кристалів свідчать про формування змішаноаніонних фосфатів $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$, що доповані купрумом ($<1\%$ ат.) чи цинком

(<5% ат.) (Табл 4.1). Так, рефлекси, що спостерігалися на рентгенограмах для синтезованих фосфатів практично співпадають з відповідними, що наведено в базі порошкових даних для неорганічних сполук JCPDS (#00-082-1033) для $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$.

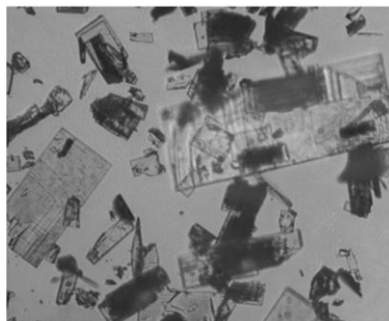


Рисунок 4.6. Мікрофотографія монокристалів змішаноаніонного фосфату допованих йонами купруму – $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3:\text{Cu}$.

Про присутність дифосфатних груп у складі синтезованих сполук свідчать коливальні моди в їх ІЧ-спектрах (Рис. 4.7). Смуги в частотній області $800\text{--}650\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним коливанням зв'язку Р-О-Р (ν_s), а складний характер спектру в області $1220\text{--}900\text{ см}^{-1}$ обумовлений перекриванням мод симетричних та асиметричних коливань (ν_s та ν_{as}) тетраедра PO_4 та PO_3 в P_2O_7 -групі.

Збільшення кількості полівалентних металів у розчин-розплавах до значення $\text{Ti/P} = 0,3$ та $\text{Ti/M}^{II} = 1,0$, незалежно від природи двовалентного металу призводить до формування подвійного ортофосфату рубідію, титану RbTiOPO_4 . Розраховані параметри комірки для одержаного фосфату (орторомбічна сингонія, пр.гр. $Pna2_1$): $a = 12,995(4)\text{Å}$, $b = 6,523(5)\text{Å}$, $c = 10,673(7)\text{Å}$ є близькими до відповідних з бази JCPDS (#00-081-0552). Слід відмітити, що відсутність вихідного оксиду титану у складі зразків, одержаних з розплавів, що містили суттєву кількість полівалентних металів, свідчить про високу розчинну здатність рубідійфосфатного розплаву у метафосфатному розрізі ($\text{Rb/P} = 1,0$).

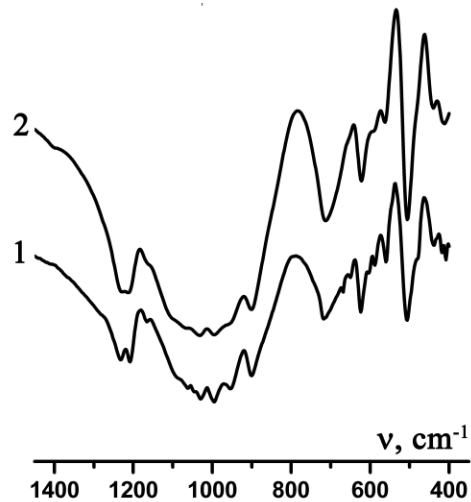


Рисунок 4.7. ІЧ-спектри змішаноаніонних $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7):\text{M}^{\text{II}}$ (M^{II} – Cu – крива 1 та Zn – крива 2).

Подальше підвищення мольного співвідношення Rb/P до 1,2 ($\text{Ti/P} = 0,15$ та $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$) не впливає на склад кристалічної фази у випадку купрумвмісної системи, яка являє собою змішаноаніонний фосфат $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$, монокристали якого доповані купрумом (<1% ат.). Відмінністю даного зразку від відповідного, що був одержаний у метафосфатному розрізі є в двічі більші за розміром кристали. Така особливість обумовлена відносно низькою температурою застигання зазначених розплавів (до 550°C), що дозволяє вирощувати монокристали фосфатів відносно великих розмірів (до 3 мм).

У випадку магнійвмісного розплаву охолодження до 550°C не призводило до формування кристалічних фаз, завдяки високій його в'язкості та склування (Табл. 4.1).

Для решти двовалентних металів при співвідношеннях $\text{Rb/P} = 1,2$, $\text{Ti/P} = 0,15$ та $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$, при охолодженні до 730°C зафіксовано формування кристалів видовженої форми – фіалкових для нікелю, темно-синіх – для кобальту та безбарвних – для цинку (Рис. 4.8).

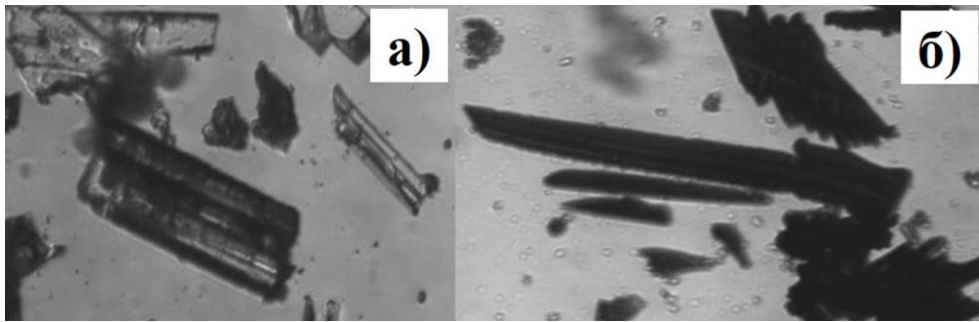


Рисунок 4.8. Мікрофотографії монокристалів ортофосфатів – RbZnPO_4 – (а), RbCoPO_4 – (б).

За даними порошкової рентгенографії встановлено формування монофазних зразків подвійних ортофосфатів рубідію та двовалентних металів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M^{II} – Co, Ni, Zn) (Рис. 4.9). Рентгенограми індексовано в орторомбічній сингонії, а розраховані параметри їх елементарних комірок наведено у таблиці 4.3.

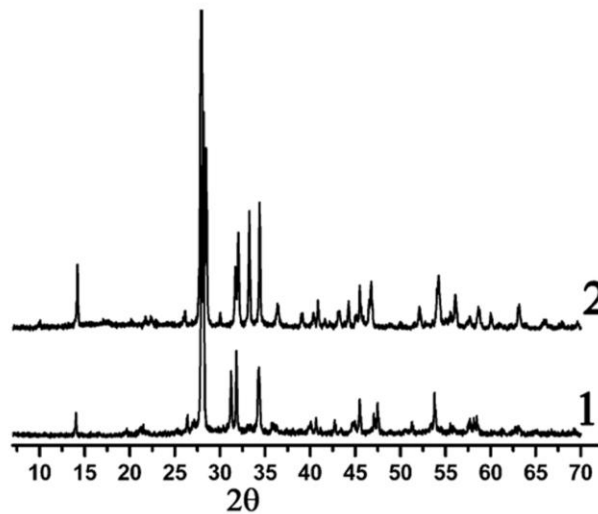


Рисунок 4.9. Приклади рентгенограм для синтезованих подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, M^{II} – Co (1), Zn (2).

ІЧ-спектри подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) наведено на рисунку 4.10а. Коливальні моди у частотній області $1100\text{-}990\text{ см}^{-1}$ (симетричні та асиметричні коливання PO_4 тетраедра – ν_s та ν_{as}) та відповідні деформаційні коливання ($650\text{-}690\text{ см}^{-1}$) підтверджують присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону.

Розраховані параметри елементарних комірок для складних 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)

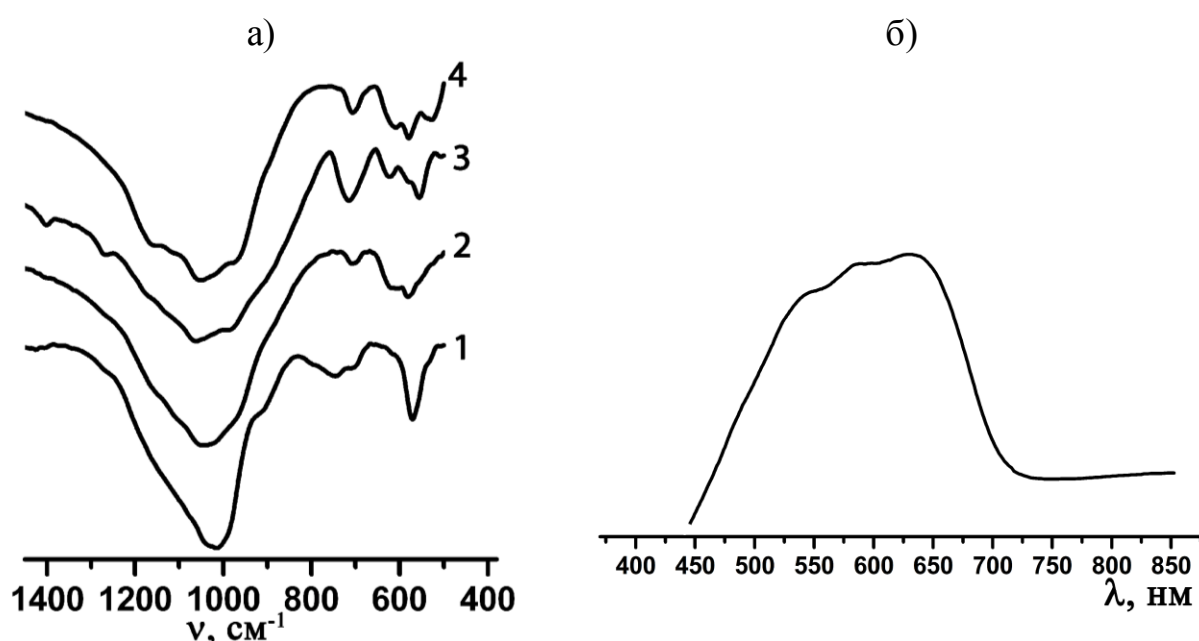


Рисунок 4.10. ІЧ-спектри $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M^{II} – Mg (1), Co (2), Ni (3), Zn (4)) – (а) та електронний спектр дифузного відбиття для RbCoPO_4 – (б).

Електронний спектр дифузного відбиття для синтезованого RbCoPO_4 наведено на рисунку 4.10б. У спектрі RbCoPO_4 асиметрична смуга в області 450-750 нм, відповідає ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ переходу і свідчить про тетраедричне оточення кобальту (II), що пояснює темно-фіалкове забарвлення синтезованого фосфату.

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 [99-100].

Подальше підвищення мольного співвідношення $Rb/P = 1,3$, призводить до склування розплавів нижче $550^{\circ}C$ незалежно від природи двовалентних металів (Табл. 4.1).

Системи $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$). Аналіз одержаних результатів дослідження кристалізації рубідійфосфатних розчин-розплавів та їх порівняння з відповідними калійвмісними [80] показав, що характер взаємодії у зазначених системах є подібним у випадку магнію, кобальту чи нікелю за значень мольних співвідношень $MI/P \leq 1,0$ ($MI - Rb, K$), що проявляється у формуванні фосфатів з лангбейнітовим типом структури. Відмінності спостерігаються у випадку значень $M^I/P > 1,0$: формування $KTiOPO_4$ та цеолітових фаз для рубідію – RbM^IPO_4 . Формування $RbTiOPO_4$ є можливим лише у випадку значного вмісту полівалентних металів у розчин-розплаві ($Ti/P = 0,3$ та $Ti/M^{II} = 1,0$). Це, очевидно, пов'язано з впливом природи лужного металу на фазоформування у системі, а саме зростання координаційної ємності лужного металу при переході від калійних до рубідійвмісних розплавів зі зміною координаційного оточення двовалентних металів до тетраедричного з формуванням сполук $RbM^{II}PO_4$.

З метою з'ясування взаємовпливу природи калію та рубідію на взаємодію у багатокомпонентних розчин-розплавах було досліджено кристалізацію у змішаних системах при різних вмістах лужних металів у розплаві $Rb/K = 0,5, 1,0$ чи $2,0$. Встановлено, що тип кристалічної фази залежить від співвідношення Rb/K . (Табл. 4.4). У випадку незначного вмісту рубідію у розплаві $Rb/K = 0,5$ спостерігається утворення нижче $850^{\circ}C$ кристалів у формі тетраєдрів – зеленого кольору для нікелю, червоного – для кобальту та безбарвних – для магнію (Рис. 4.11).

За даними порошкової рентгенографії встановлено формування монофазних фосфатів (Рис. 4.12 а), що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $P2_13$ – лангбейнітовий структурний тип), а розраховані параметри комірки наведені у таблиці 4.5. З метою з'ясування взаємовпливу присутності пари

лужних металів на будову фосфатів лангбейнітового типу досліджено будову синтезованих фосфатів, що буде розглянуто у Розділі 5.

Таблиця 4.4.

Фазовий склад фосфатів синтезованих у системі $\text{Rb}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni), $(\text{Rb}+\text{K})/\text{P}=1,0$, $\text{Ti}/\text{P} = 0,3$, $\text{Ti}/M^{\text{II}} = 1,0$, (x до 0,5).

Rb/K (мол.)	Фосфат	Структурний тип
0,5	$M^{\text{I}}_{1+2x}M^{\text{II}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – K/Rb)	Лангбейніт
1,0		NASICON
2,0	$M^{\text{I}}_{1+2x}M^{\text{II}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 \ll \text{скло}$	Лангбейніт

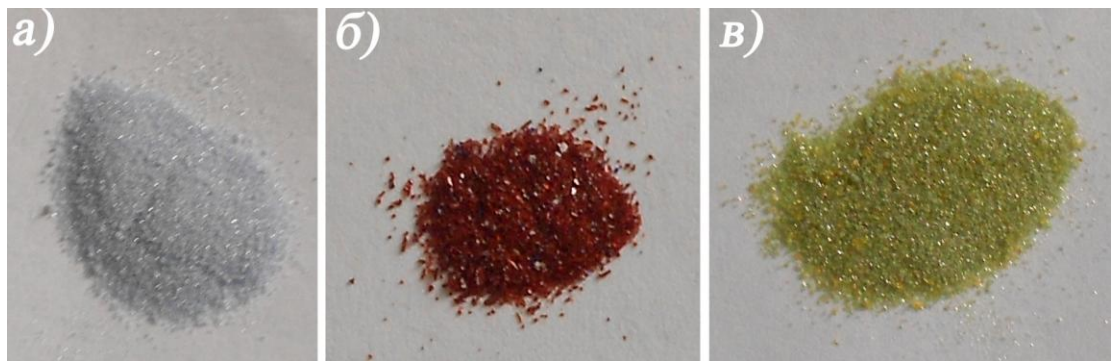


Рисунок 4.11. Фотографії монокристалів складних фосфатів $M^{\text{I}}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ (x до 0,5) лангбейнітового типу (M^{I} – K/Rb, M^{II} – Mg (а), Co (б), Ni (в)).

У розрізі еквімолярних кількостей лужних металів $\text{Rb}/\text{K} = 1,0$ формуються складні фосфати, що належать до ромбоєдричної сингонії (пр. гр. R-3с) (Табл. 4.4). За даними рентгенфлюоресцентного аналізу встановлено присутність калію, рубідію, титану та двовалентного металу в складі синтезованих фосфатів, що свідчить про формування твердих розчинів загального складу $M^{\text{I}}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – K/Rb) ($x < 0,5$). Подальше збільшення кількості рубідію у системі до значення $\text{Rb}/\text{K} = 2,0$ призводить до формування незначної кількості лангбейнітової фази у порівнянні з присутнім нерозчинним у воді фосфатним склом (Табл. 4.4).

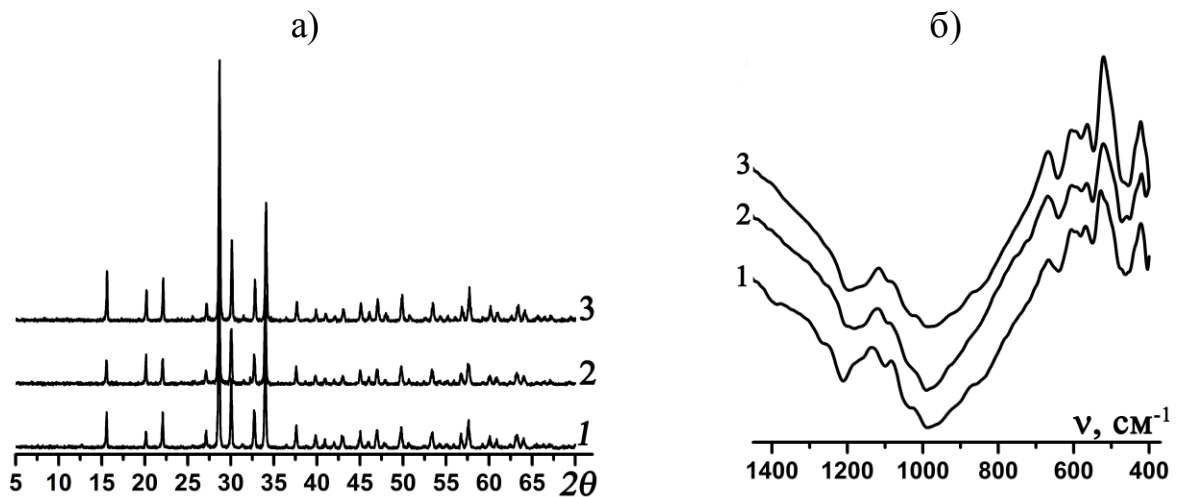


Рисунок 4.12. Порошкові рентгенограми (а) та ІЧ-спектри (б) для складних фосфатів $M^I_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ (x до 0,5) (M^I – К/Rb, M^{II} – Mg (крива 1), Со (крива 2), Ni (крива 3)).

Таблиця 4.5.

Параметри елементарних комірок для складних фосфатів

$M^I_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ (x до 0,5) (M^I – К/Rb) (кубічна сингонія, пр.гр. $P2_13$)

M^{II}	a , Å
Mg	9,851(6)
Со	9,853(9)
Ni	9,850(1)

Системи Rb₂O-Na₂O-P₂O₅-TiO₂-M^{II}O (M^{II} – Mg, Со, Ni). Дослідження кристалізації розчин-розплавів зазначених систем проводили у двох розрізах Na/Rb = 2,0 та 1,0 за фіксованих значеннях мольних співвідношень Ti/P = 0,2, Ti/ M^{II} = 1,0. Відмічено, що розчинення оксидів у змішаних натрій-рубідійвмісних фосфатних розплавах відбувається при 1000 °С на протязі 20 хв. Така висока розчинна здатність розплаву спостерігалась і у випадку чистих рубідійвмісних розчин-розплавах, що вказує на відсутність суттєвого впливу присутності натрію на розчинну здатність розплавів. Однак, присутність останнього дещо змінює характер взаємодії. Так, у випадку еквімольної кількості натрію та рубідію у системі зафіксовано склування розплавів. А при значенні Na/Rb = 2,0 зафіксовано формування твердих розчинів загального складу $MI_{1+2x}Ti_{2-x}MII_x(PO_4)_3$ (MI – Na/Rb), що належать

до ромбоєдричної сингонії (пр. гр. $R-3c$). За даними рентгенфлюоресцентного аналізу встановлено присутність атомів двовалентних металів та рубідію в кількостях легуючої домішки.

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів є подібними по відносній інтенсивності та положенню спостережуваних коливальних мод (Рис. 4.13) та підтверджують присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону.

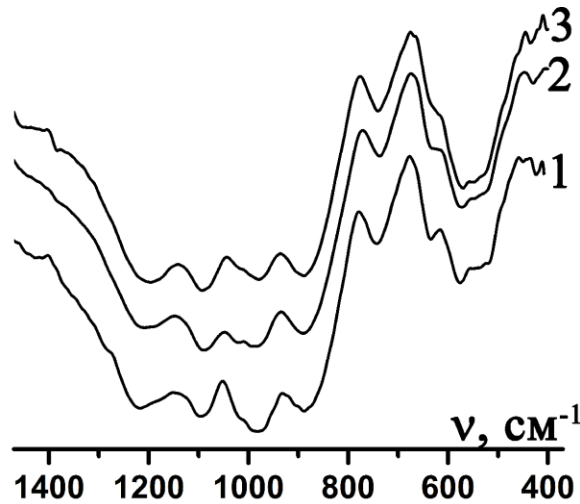


Рисунок 4.13. ІЧ-спектри фосфатів $MI_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ ($MI - Na/Rb$, $M^{II} - Mg$ (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3)).

Таким чином, за умови однакового вмісту натрію та рубідію у системі значна конкуренція між лужними металами при фазоформуванні зумовлює склування розплавів, а при значному вмісті натрію відбувається формування характерних йому ромбоєдричних каркасів.

Системи $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Ca, Sr$). Дослідження кристалізації розчин-розплавів, що містили лужноземельні метали, проведено у діапазоні $Rb/P = 0,9-1,2$, та фіксованому вмісті полівалентних металів $Ti/P = 0,30$ та $Ti/M^{II} = 1,0$. Встановлено, що незалежно від співвідношень компонентів у розплаві та природи лужноземельного металу, формуються подвійні дифосфати $Rb_2M^{II}P_2O_7$ ($M^{II} - Ca, Sr$). Рентгенограми синтезованих дифосфатів індексовано в моноклінній сингонії, а розраховані параметри наведено у таблиці 4.6.

Параметри елементарних комірок для подвійних дифосфатів

$\text{Rb}_2M^{II}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{II} – Ca, Sr) (моноклинна сингонія)

	пр.гр.	a , Å	b , Å	c , Å	β , °
$\text{Rb}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$P2_1/n$	10,035(2)	5,792(3)	13,079(3)	104,75
$\text{Rb}_2\text{SrP}_2\text{O}_7$	$C2/c$	10,268(5)	5,874(8)	14,427(7)	116,52

В ІЧ-спектрах синтезованих $\text{Rb}_2M^{II}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{II} – Ca, Sr) (Рис. 4.14.) присутній набір смуг поглинання, який є характерним для дифосфатного типу аніону. Смуги в області $680\text{-}700\text{ см}^{-1}$ та $900\text{-}1020\text{ см}^{-1}$ віднесені до коливань зв'язку P-O-P (ν_s та ν_{as}), а симетричні та асиметричні коливання (ν_s та ν_{as}) групи PO_3 знаходяться в частотному діапазоні $1250\text{-}1100\text{ см}^{-1}$.

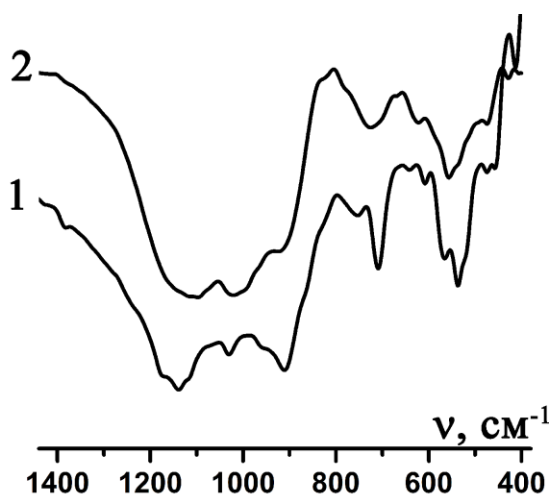


Рисунок 4.14. ІЧ-спектри $\text{Rb}_2M^{II}\text{P}_2\text{O}_7$, M^{II} – Ca (крива 1), Sr (крива 2).

Таким чином, дослідження кристалізації розчин-розплавів, що містили кальцій або стронцій не виявило формування кристалічних фаз, з ромбоєдричним та кубічним (лангбейнітовим) типом каркасу. Однак, показало, що кальцій та стронцій у рубідійвмісних розчин-розплавах стабілізують конденсовані фосфатні групи з утворенням складних дифосфатів.

4.2 Фазоутворення у розчинах-розплавах $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^I – Rb, Cs, Rb/K, Rb/Na, Rb/Cs, Na/K; M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi).

Система $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$. Кристалізацію розчин-розплавів в зазначених системах також досліджували у широких межах мольних співвідношень Rb/P від 0,5 до 1,2 та тривалентних металів з відмінними йонними радіусами (наприклад, Al – 0,535Å, Fe – 0,645Å, Bi – 1,03Å). Встановлено вплив природи тривалентного металу та мольного співвідношення Rb/P на склад продуктів кристалізації (Табл. 4.7.).

Таблиця 4.7.

Фазовий аналіз продуктів кристалізації розчинів-розплавів системи $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi) за температур 1000-650 °С

Rb/P (мольне)	M^{III}	Склад кристалічних фаз
0,5	Al, Ga	$RbTi_2(PO_4)_3$
	Fe, Mn, Bi	$RbTi_2(PO_4)_3 + TiO_2$
0,85	Al, Ga, Fe, Mn, Bi	$RbTi_2(PO_4)_3$
1,0	Fe	$Rb_2FeTi(PO_4)_3$
	Ga, Bi	$Rb_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ (x = 0-1,0)
	Al	Скло
	Mn	$RbTiOPO_4$
1,2	Fe	$Rb_2FeTi(PO_4)_3$
	Al, Ga, Mn, Bi	$RbTiOPO_4$
1,3	Al, Ga, Fe, Mn, Bi	Скло

Вплив природи тривалентного металу на фазоформування у досліджених розчинах-розплавах зафіксовано у розрізі Rb/P = 1,0 (Табл. 4.7). Так, у випадку ферумвмісної системи нижче 870°С утворюються кристали зі світло-жовтим забарвленням (Рис. 4.15), а подальше пониження температури призводить до збільшення їх розмірів (до 1 мм на кінцевій температурі кристалізації 760°С). За даними порошкової рентгенографії встановлено монофазність синтезованого фосфату $Rb_2FeTi(PO_4)_3$ (Рис. 4.16 а) та його приналежність до лангбейнітового типу сполук (кубічна сингонія (пр. гр.

$P2_13$) з параметром комірки $a = 9,891(3) \text{ \AA}$. Результати рентгеноструктурного аналізу для монокристалу розглянуто у Розділі 5. Набір коливань у ІЧ спектрі синтезованого фосфату $Rb_2FeTi(PO_4)_3$ підтверджує присутність у його складі ортофосфатного типу аніону – симетричні та асиметричні коливання тетраедру PO_4 в частотній області $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ (Рис. 4.16 б)

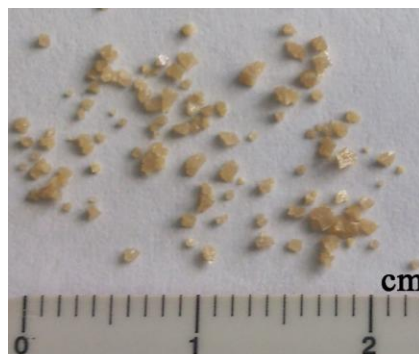


Рисунок 4.15. Фотографія монокристалів $Rb_2FeTi(PO_4)_3$.

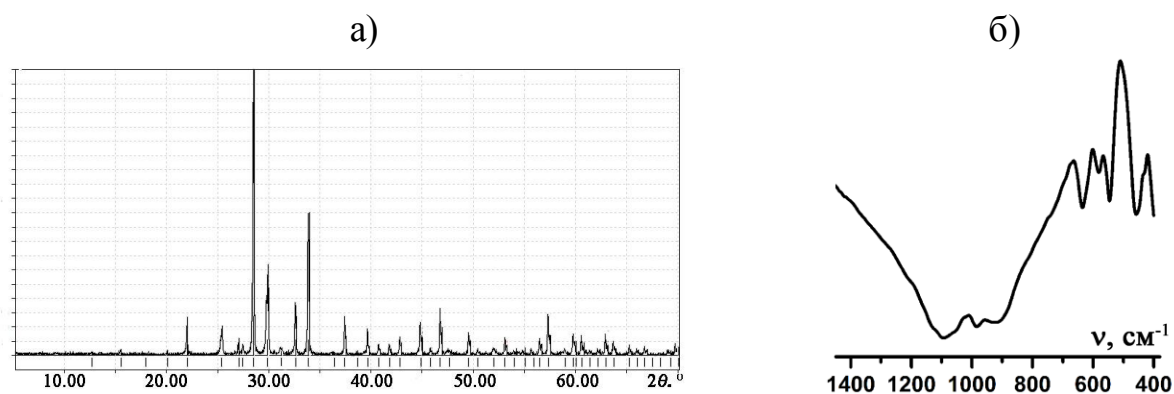


Рисунок 4.16. Рентгенограма (а) та ІЧ-спектр (б) для $Rb_2FeTi(PO_4)_3$.

У розчин-розплавах систем $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^{III} – Al, Ga, Bi) нижче $800 \text{ }^\circ\text{C}$ синтезовано безбарвні кристали октаедричної форми (Рис. 4.17). За даними порошкової рентгенографії та рентгенофлюоресцентного методу аналізу встановлено, що одержані фосфати належать до кубічної сингонії (пр.гр. $Fd-3m$) та містять у своєму складі атоми тривалентних металів. Таким чином формуються тверді розчини на основі кубічної модифікації $RbTiOPO_4$ загального складу $Rb_{1-x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$. Слід відмітити, що алюмінійвмісний зразок містив значну кількість нерозчинного фосфатного скла, що спостерігалось методом оптичної мікроскопії, а також підтверджується широким гало на його рентгенограмі (Рис. 4.18 а).

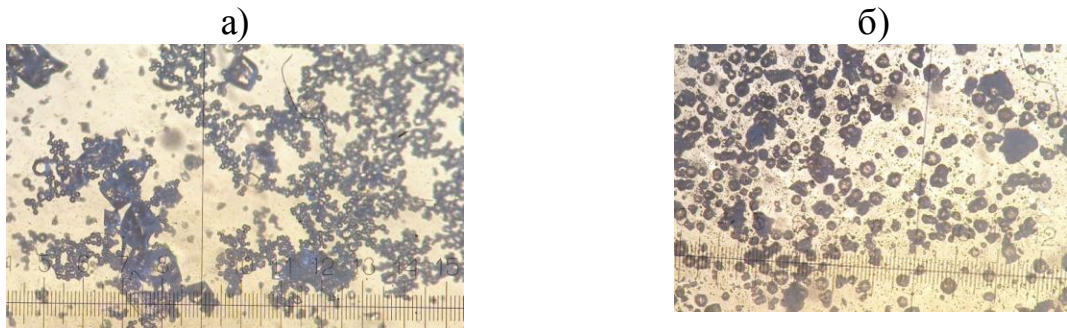


Рисунок 4.17. Мікрофотографії складних фосфатів $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0-1,0$) (M^{III} – Ga – (а), Ві – (б)) (збільшення в 10 разів).

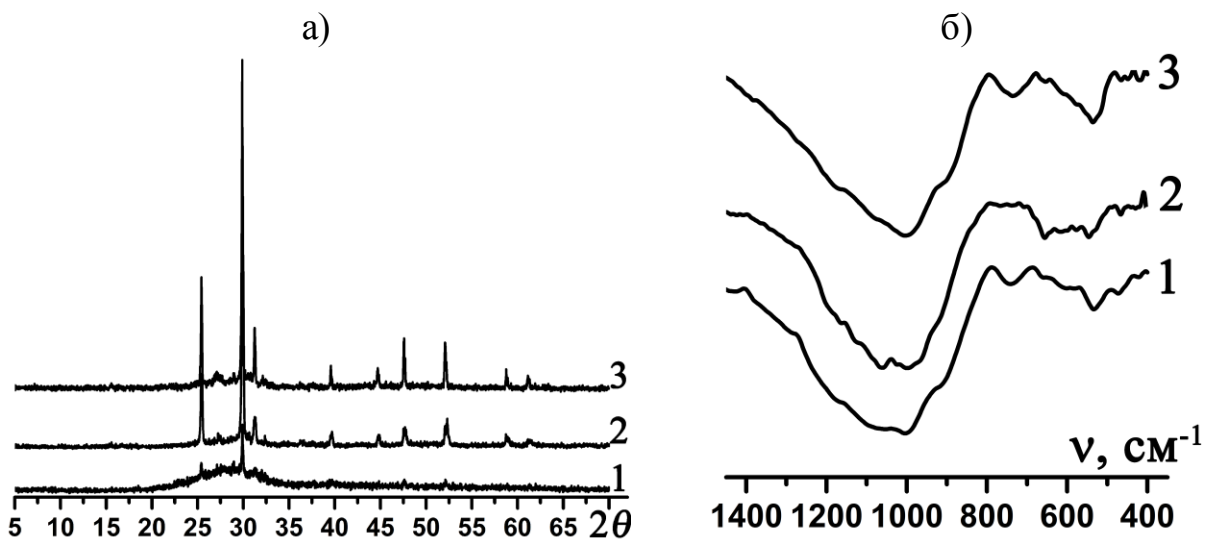


Рисунок 4.18. Порошкові рентгенограми – (а) та ІЧ спектри – (б) для $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0-1,0$) (M^{III} – Al (крива 1), Ga (крива 2), Ві (крива 3)).

В ІЧ-спектрах синтезованих сполук спостерігається широка смуга у частотній області $1200-800\text{ cm}^{-1}$, що відповідає асиметричним та симетричним коливанням (ν_{as} та ν_{s}) зв'язків P-O, при $750\text{ cm}^{-1} - \nu$ (Ti-O) та відповідним деформаційним коливанням $\delta(\text{PO}_4, \text{PO}_2, \text{Ti-O}, \text{O-Ti-O})$ в області $680-400\text{ cm}^{-1}$ (Рис. 4.18 б).

У манганвмісному розчин-розплаві ($\text{Rb/P} = 1,0$) синтезовано фосфат RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pn2_1a$) (JCPDS #00-084-2356) (Табл. 4.7). З використанням оптичної мікроскопії відмічено, що синтезований зразок містить значну кількість нерозчинного у воді скла брудно-рожевого кольору. Наявність скла додатково підтверджено

присутністю широкого гало в області $2\theta = 25\text{-}35^\circ$ на рентгенограмі зразку (Рис. 4.19).

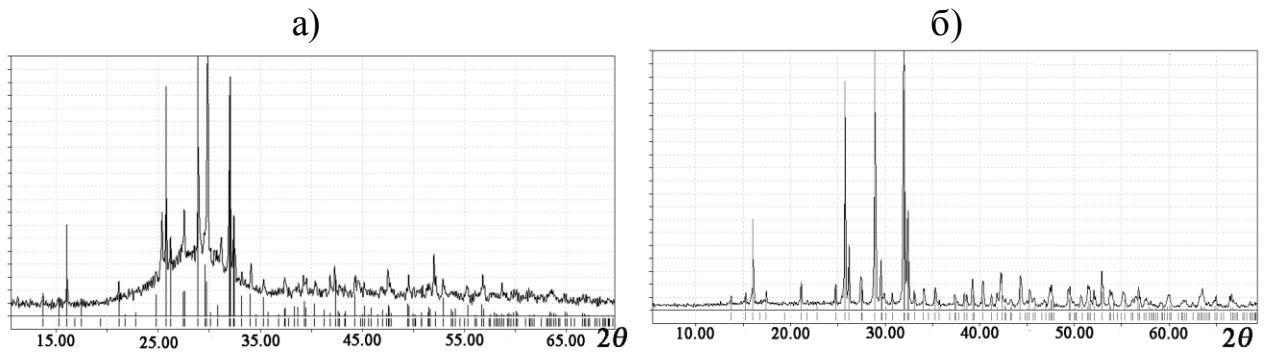


Рисунок 4.19. Порошкова рентгенограма складного фосфату RbTiOPO_4 (JCPDS #00-084-2356) у суміші з нерозчинним склом (а) або чистого (б) синтезованого у манганвмісних розплавах.

Формування чистого RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pn2_1a$) є характерним і для розплавів, що містили Al, Ga, Mn чи Bi у розрізі співвідношень $\text{Rb/P} = 1,2$ (приклад рентгенограми фосфату синтезованого з Mn-вмісного розплаву наведено на рисунку 4.19 б). У випадку феруму підвищення мольного співвідношення Rb/P до 1,2 не впливає на характер взаємодії – утворюється лангбейнітова фаза на основі обох полівалентних металів.

Підвищення мольного співвідношення Rb/P до 1,3 призводить до склування усіх розплавів нижче 760°C .

В той час, як у P_2O_5 -збагаченій області, як і у випадку систем, що містили двовалентні метали одержано $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ у суміші з нерозчинним TiO_2 (розріз $\text{Rb/P} = 0,5$) або чистого у розрізі $\text{Rb/P} = 0,85$ (Табл. 4.7).

Таким чином, дослідження кристалізації розчин-розплавів $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi) показало, що взаємовплив природи полівалентних металів на фазоутворення у розплавах проявляється лише у випадку метафосфатного розрізу при цьому тип складного фосфату залежить від природи тривалентного металу. Так, у присутності феруму – формується лангбейнітова фаза на основі обох полівалентних металів та рубідію. Це

може бути пов'язане з близькістю йонних радіусів Ti^{4+} (0,745 Å) та Fe^{3+} (0,785 Å), на відміну від решти тривалентних металів Al^{3+} (0,675 Å) чи Bi^{3+} (1,17Å). У випадку галію формування лангбейнітових фаз в умовах розчин-розплавної кристалізації не відбувається, що зумовлено характерним для нього тетраедричним оксигеновим оточенням у розплаві. При цьому присутність алюмінію, галію чи бісмуту у розплаві зумовлює кристалізацію інших фаз, що належать до кубічної сингонії, загального складу – $Rb_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xPO_4$, формування якої не спостерігалось у відсутності M^{III} (Розділ 3).

Система $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^I - Na, K; M^{III} - Al, Fe$). Аналіз літературних даних показав, що в результаті кристалізації розчин-розплавів $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Al, Fe$) [138] синтезовано лангбейнітові фази складу $K_2TiM^{III}(PO_4)_3$ та тверді розчини на їх основі. При цьому для рубідію лише у випадку феруму формується фосфат з лангбейнітовим типом каркасу.

З метою з'ясування взаємовпливу природи лужного металу у багатокомпонентних розчин-розплавах досліджено кристалізацію у системах $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^I - Na, K; M^{III} - Al, Fe$) за фіксованих значень мольних співвідношень $Ti/P = 0,2$; $Ti/M^{III} = 1,0$; $Rb/M^I = 1,0$ та двох розрізах $(Rb+M^I)/P = 1,0$ чи $0,9$, що знаходяться в області формування лангбейнітових фаз.

За даними порошкової рентгенографії у розчин-розплавах систем $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3$ ($M^I - Na, K$) в метафосфатному розрізі $(Rb+M^I)/P = 1,0$ одержано фосфати з лангбейнітовим типом структури (кубічна сингонія, пр.гр. $P2_13$) у монофазному вигляді (Рис. 4.20 а). За даними елементного аналізу мольне співвідношення Rb/M^I у складі синтезованих фосфатів складає близько ~ 16 (для натрію) та $\sim 0,6$ (для калію). Ці дані вказують на визначальну роль рубідію – для випадку комбінації натрій-рубідій чи калію – для системи калій-рубідій при формуванні лангбейнітового каркасу. За даними рентгеноструктурного аналізу для монокристалів $Na_{0,12}Rb_{1,88}Fe_{0,74}Ti^{III}_{0,26}Ti^{IV}(PO_4)$ ($a = 9,864(4)$ Å) та $K_{1,47}Rb_{0,53}Fe_{0,63}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}(PO_4)_3$ ($a = 9,866(8)$ Å) досліджено особливості

будови, що буде розглянуто у розділі 5. Дані ІЧ-спектроскопії для синтезованих фосфатів свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону (Рис. 4.20 б). Особливістю одержаних кристалів є їх фіалкове забарвлення, інтенсивність якого є більшою для калію в порівнянні з натрієм (Рис. 4.20 в).

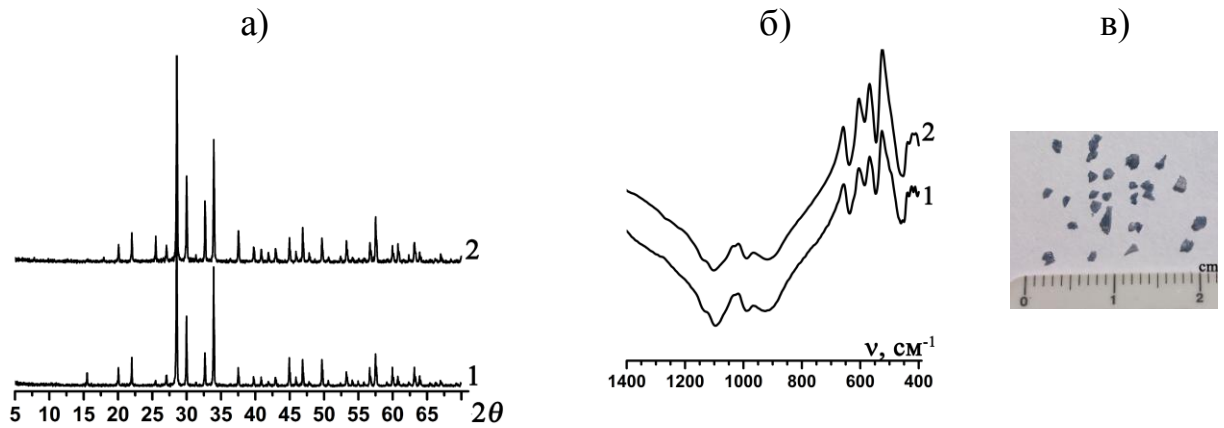


Рисунок 4.20. Порошкові рентгенограми (а) та ІЧ-спектри (б) для фосфатів $M^I_2Fe_{1-x}Ti^{III}_xTi^{IV}(PO_4)_3$ (M^I – Rb/Na, Rb/K) (для M^I – Na (крива 1), K (крива 2)). Фотографія монокристалів $(Rb/K)_2Fe_{1-x}Ti^{III}_xTi^{IV}(PO_4)_3$ – (в).

У випадку систем $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-Al_2O_3$ (M^I – Na, K) у розрізі $(Rb+M^I)/P = 1,0$ ($Ti/P = 0,2$; $Ti/Al = 1,0$) незалежно від природи лужного металу зафіксовано склування розплавів. Таким чином, присутність калію чи натрію у багатокомпонентних рубідійвмісних розчин-розплавах не змінює характеру взаємодії у системі, які є характерними для рубідію. Якщо ж розглядати систему $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Al_2O_3$ для якої характерним є формування лангбейнітових фаз, то поява рубідію у розплаві призводить до його склування.

У випадку дослідження розчин-розплавів систем $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^{III} – Al, Fe) за значень мольних співвідношень $(Rb+K)/P = 0,9$; $Ti/P = 0,2$; $Ti/Fe = 1,0$ синтезовано безбарвні для алюмінію та світло-рожеві для феруму, кристали фосфатів (Рис. 4.21), які за даними порошкової рентгенографії є ізоструктурними та належать до лангбейнітової групи сполук (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$) (Рис. 4.22 а). Особливості будови

синтезованих фосфатів $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$ ($a = 9,866(4)$) та $Rb_{0,46}K_{1,45}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ ($a = 9,742(1)$ Å) досліджено за даними рентгеноструктурного аналізу монокристалів (Розділ 5). ІЧ-спектри фосфатів наведено на рисунку 4.22 б.



Рисунок 4.21. Фотографії фосфатів $Rb_{0,46}K_{1,45}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ (а), $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$ (б).

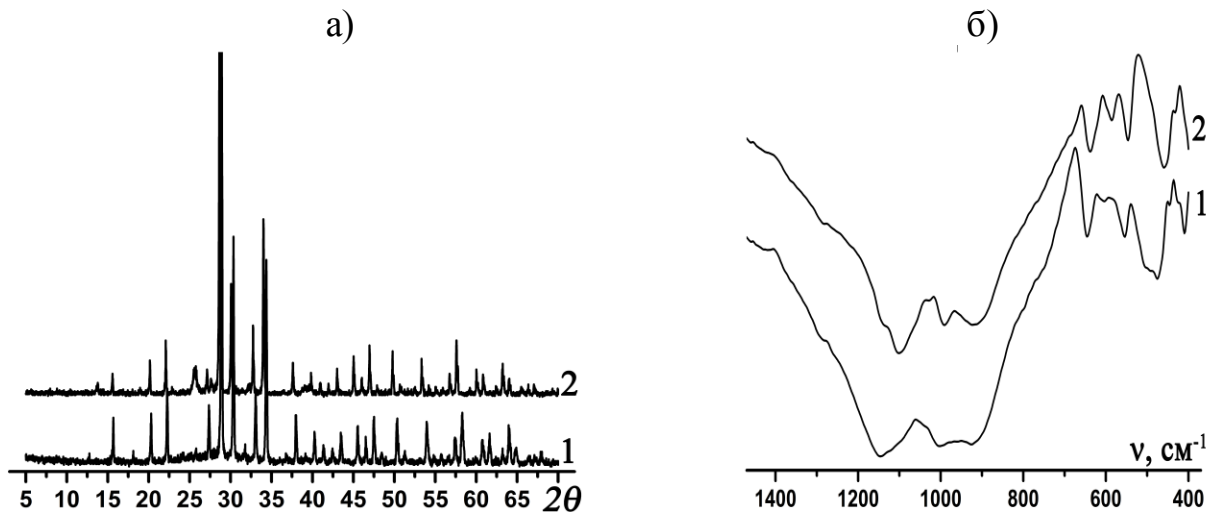


Рисунок 4.22. Порошкові рентгенограми (а) та ІЧ-спектри (б) для $K_{1,45}Rb_{0,46}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ (крива 1) та $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$ (крива 2).

У випадку розчин-розплавів систем $Rb_2O-Na_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Al, Fe$) у розрізі $(Rb+Na)/P = 0,9$ ($Ti/P = 0,2$; $Ti/Fe = 1,0$) зафіксовано склування.

Система $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Al, Fe$). Дослідження взаємодії у даній системі проводили у метафосфатному розрізі $(Na+K)/P = 1,0$ для фіксованих значень мольних співвідношень $Ti/P = 0,2$; $Ti/M^{III} = 1,0$; та різному вмісті натрію у розплаві $Na/K = 1,0$ та $2,0$.

За даними порошкової рентгенографії встановлено, що фазовий склад продуктів кристалізації не залежить від вихідних співвідношень компонентів, в межах досліджених розрізів, а в усіх випадках отримано монофазні лангбейнітові фази (Рис. 4.23 а), однак їх хімічний склад є дещо відмінним.

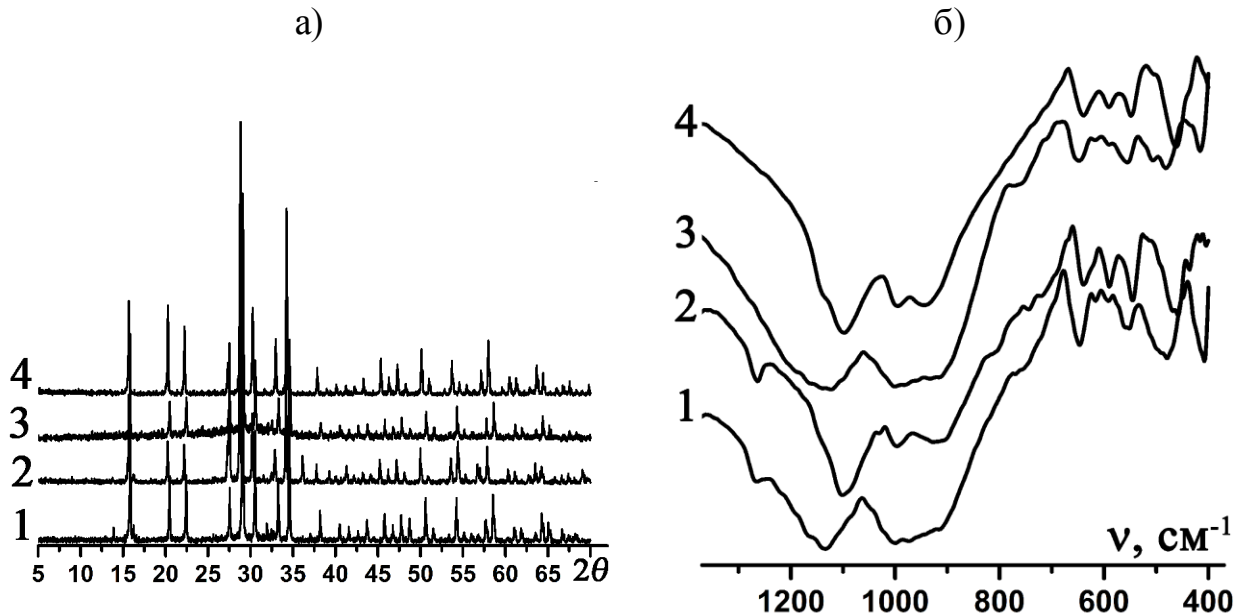


Рисунок 4.23. Порошкові рентгенограми (а) та ІЧ-спектри (б) для фосфатів загальних складів $(\text{K/Na})_{1+x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al (крива 1), Fe (крива 2)) та $(\text{K/Na})_2(\text{Fe/Ti}^{\text{III}})\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Al (крива 3), Fe (крива 4)).

Так, у випадку еквімолярних кількостей натрію та калію формуються фосфати загального складу $(\text{K/Na})_{1+x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ у вигляді безбарвних (для алюмінію) чи світло-жовтих (для феруму) кристалів (Рис. 4.24 а). Для монокристалу $\text{K}_{1,69}\text{Na}_{0,31}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ ($a = 9,820(1) \text{ \AA}$) досліджено особливості будови (Розділ 5).

При підвищенні вмісту натрію у розчин-розплаві до $\text{Na/K} = 2,0$ відбувається часткове відновлення титану та формування лангбейнітових фаз на основі тривалентного титану складу $(\text{K/Na})_2(\text{Fe/Ti}^{\text{III}})\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, що відображається у забарвленні кристалів – світло-фіалкове (для алюмінієвмісних) чи темно-фіалкове (для ферумвмісних) (Рис. 4.24 б) та відмінностями у положенні та відносній інтенсивності коливальних мод в області деформаційних коливань $400\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ в їх ІЧ-спектрах (Рис. 4.23 б).



Рисунок 4.24. Фотографії порошків фосфатів $K_{1,69}Na_{0,31}FeTi(PO_4)_3$ – (а) та $(K/Na)_2(Fe/Ti^{III})Ti^{IV}(PO_4)_3$ – (б).

Слід відмітити, що розміри кристалів одержаних у розчин-розплавах з більшим вмістом натрію (за значень $Na/K = 2,0$) в 20-30 разів є більшими (до 2-3 мм) за відповідні, що були синтезовані за значень $Na/K = 1,0$. Ці результати вказують на перспективи застосування змішаних натрій-калійвмісних розплавів для вирощування монокристалів фосфатів лангбейнітового структурного типу з лінійними розмірами до 5 мм.

Таким чином, ключову роль у фазоформуванні в змішаних натрій-калійфосфатних розплавах відіграє більший за розмірами калій, що відображається в утворенні характерних йому лангбейнітових фаз, а регулювання кількості натрію у розплаві дозволяє контролювати ступінь відновлення титану (IV) та розміри монокристали фосфатів, що містять у своєму складі тривалентний титан.

Аналіз одержаних результатів дослідження взаємодії суміші $TiO_2-M^{III}_2O_3$ з натрій- та рубідійвмісними фосфатними розплавами, а також літературних даних для відповідних калійвмісних систем, показав вплив природи лужного металу на характер структуроформування, що відображається у формуванні фосфатів різних структурних типів. З метою встановлення впливу природи цезію на процеси формування кристалічних фаз досліджено цезійвмісні розчин-розплави, результати яких наведено нижче.

Системи $Cs_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi). З метою порівняння результатів з відповідними рубідійвмісними розплавами

кристалізацію у наведеній системі досліджували у розрізі співвідношень $Cs/P = 1,0$ та $Ti/P = 0,30$ та $Ti/M^{III} = 1,0$. При цьому також одержано фосфати загального складу $Cs_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($x = 0-1,0$) (кубічна сингонія, пр.гр. $Fd-3m$), але для усіх досліджених тривалентних металів (Рис. 4.25 а).

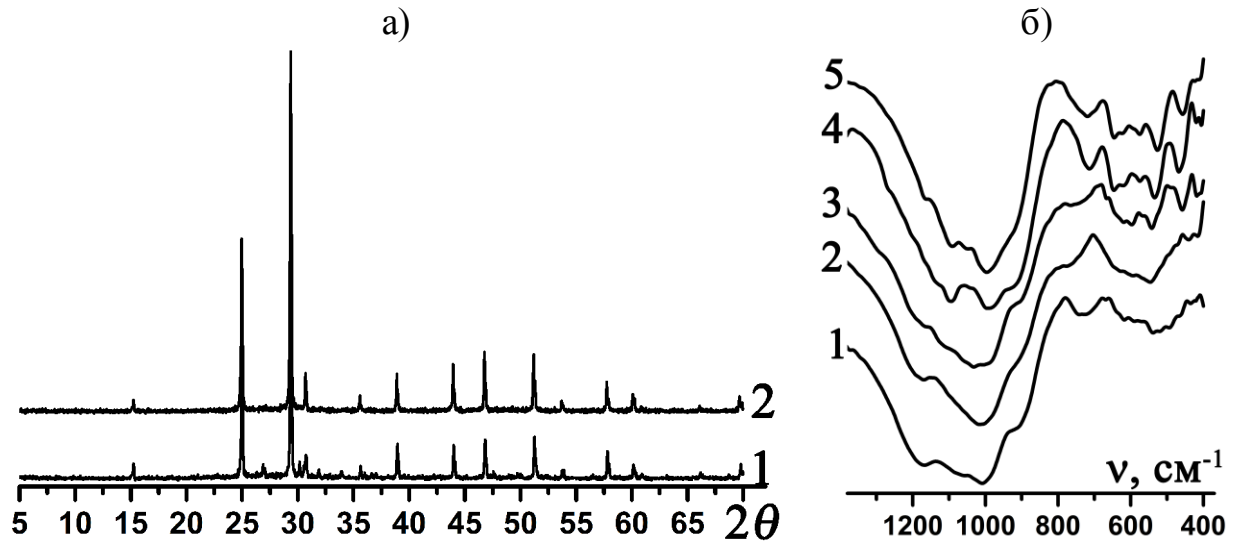


Рисунок 4.25. Порошкові рентгенограми – (а: M^{III} – Fe (крива 1), Bi (крива 2)) та ІЧ спектри – (б: M^{III} – Al (крива 1), Ga (крива 2), Fe (крива 3), Mn (крива 4), Bi (крива 5) для фосфатів складу $Cs_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($x = 0-1,0$).

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $Cs_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($x = 0-1,0$) по відносній інтенсивності та положенню коливальних мод є подібними між собою та до відповідних рубідійвмісних (Рис. 4.25 б).

Таким чином, одержані результати вказують на ключову роль значних розмірів та координаційної ємності лужного металу в утворенні складних фосфатів $M^{III}_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($x = 0-1,0$), що реалізується лише у випадку рубідію (для галію чи бісмуту) чи цезію (для більш широкого ряду тривалентних металів – феруму, галію, алюмінію, бісмуту).

Системи $Rb_2O-Cs_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi). У випадку змішаних рубідій-цезійфосфатних розчин-розплавах $Rb_2O-Cs_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^{III} – Al, Ga, Fe, Mn, Bi) у розрізі співвідношень $(Cs+Rb)/P = 1,0$; $Cs/Rb = 1,0$ та $Ti/P = 0,30$ та $Ti/M^{III} = 1,0$ зафіксовано формування фосфатів $(Rb/Cs)_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($x = 0-1,0$) (кубічна сингонія, пр.гр. $Fd-3m$)

для галію, феруму та мангану (ІЧ-спектри наведено на рисунку 4.26.). Для Al – зафіксовано склування.

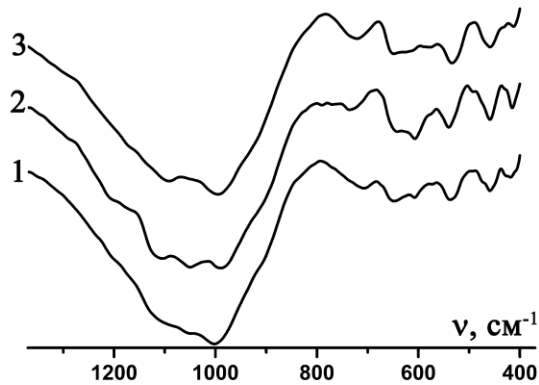


Рисунок 4.26. ІЧ спектри для $(\text{Rb/Cs})_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0-1,0$) (M^{III} – Ga (крива 1), Fe (крива 2), Mn (крива 3)).

Аналіз одержаних результатів представлених у попередніх підрозділах та літературних даних показав, як схожість характеру взаємодії суміші $\text{TiO}_2\text{-M}^x_2\text{O}_x$ з калій чи рубідійвмісними розплавами, що відображалось в утворенні лангбейнітових фаз за участю магнію, кобальту, нікелю та феруму (III) для калію [80, 138], так і певну відмінність для решти тривалентних металів, що проявляється у формуванні кубічних фаз складу $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0-1,0$). Слід відмітити, що формування лангбейнітових фаз на основі титану та «малого» за розмірами алюмінію є можливим лише у випадку калію, а зростання йонного радіусу лужного металу для рубідію та цезію призводить до склування.

4.3 Особливості взаємодії суміші $M^{II}O+M^{III}_2O_3$ з розплавами $M^I_2O-P_2O_5$
 (M^I – Rb, K/Rb, M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Fe, Al, Ga)

В даному підрозділі представлено результати дослідження взаємодії суміші $M^{II}O+M^{III}_2O_3$ з рубідійвмісними розплавами та проведено їх порівняння з відповідними, що були раніше одержані для натрій- [64], калій- [141] чи цезійвмісних систем [138].

Кристалізацію 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, Al, Ga) проводили дискретно змінюючи співвідношення Rb/P = 0,75, 1,0 та 1,2 при фіксованому вмісті полівалентних металів $M^{III}/P = 0,3$ і $M^{III}/M^{II} = 1,0$ у діапазоні температур 1000-750°C. Встановлено, що склад одержаних кристалічних фаз суттєво залежить від природи тривалентного металу та співвідношення Rb/P у розплаві (Табл. 4.8).

Таблиця 4.8.

Склад кристалічних фаз одержаних 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, 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}	Система		
		$Rb_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O$	$Rb_2O-P_2O_5-Al_2O_3-M^{II}O$	$Rb_2O-P_2O_5-Ga_2O_3-M^{II}O$
0,75	Mg	Скло	Скло	Скло
	Co	$RbFeP_2O_7$		
	Ni			
	Zn	Скло		
	Cu			
1,0	Mg	$RbMgPO_4$	$Rb_2Mg_2Al(PO_4)_3^*$	$Rb_2Mg_2Ga(PO_4)_3^*$
	Co	$RbCoPO_4$	$Rb_2Co_2Al(PO_4)_3^*$	$Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3^*$
	Ni	$RbNiPO_4$	$Rb_2Ni_2Al(PO_4)_3^*$	$Rb_2Ni_2Ga(PO_4)_3^*$
	Zn	$RbZnPO_4$	$Rb_2Zn_2Al(PO_4)_3^*$	$Rb_2Zn_2Ga(PO_4)_3^*$
	Cu	Скло	Скло	Скло
1,2	Mg	$RbMgPO_4$	$RbMgPO_4$	$RbMgPO_4$
	Co	$RbCoPO_4$	$RbCoPO_4$	$RbCoPO_4$
	Ni	$RbNiPO_4$	$RbNiPO_4$	$RbNiPO_4$
	Zn	$RbZnPO_4$	$RbZnPO_4$	$RbZnPO_4$
	Cu	Скло	Скло	Скло

* - фосфати синтезовані вперше.

Система $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-Fe_2O_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$). Дослідження взаємодії у розчин-розплавах зазначеної системи виявило умови формування лише подвійних фосфатів, склад яких залежить від мольного співвідношення Rb/P у вихідному розплаві. Так, у випадку Rb/P = 0,75 для магній, кобальт чи нікельвмісних розчин-розплавів зафіксовано формування дифосфату феруму та рубідію. Остання сполука починає формуватися при температурі нижче 850 °С у вигляді плоских кристалів прямокутної форми. Розраховані параметри кристалічної ґратки для полікристалічних зразків $RbFeP_2O_7$ синтезованих з різних розчин-розплавів є ідентичними (моноклинна сингонія, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7,684(3)$, $b = 9,937(3)$, $c = 8,378(3)$ Å, $\beta = 104,84(3)^\circ$) та практично співпадають з відповідними наведеними у літературі [142].

У випадку розчин-розплавів, що містили ферум та цинк чи купрум (Rb/P = 0,75) охолодження до 780 °С не призводило до формування кристалічних фаз, а спостерігалось їх склування.

Збільшення мольного співвідношення Rb/P до 1,0 та 1,2 сприяло кристалізації подвійних фосфатів за участю двовалентного металу. Так, у випадку обох досліджених розрізів співвідношень зафіксовано формування кристалів $RbM^{II}PO_4$ видовженої форми, синіх для Co, фіалкових – для Ni та безбарвних – для Mg та Zn. Також було відмічені дещо відмінні температури початку їх утворення в залежності від співвідношення Rb/P. У метафосфатному розрізі (Rb/P = 1,0) кристалізація починалась нижче 880°С, в той час як для Rb/P = 1,2 – нижче 750°С.

Для кумпрумвмісних систем незалежно від співвідношення компонентів у розчин-розплавах характерним є склування (Табл. 4.8).

Системи $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{III} - Al, Ga$). Характер взаємодії у розчин-розплавах зазначених систем є ідентичним, однак суттєво відрізняється від вищеописаних ферумвмісних (Табл. 4.8).

Для обох систем у P_2O_5 -збагаченій області (Rb/P = 0,75) характерним є склування незалежно від природи двовалентного металу (Табл. 4.8). Однак, при охолодженні розчинів-розплавів у метафосфатному розрізі Rb/P = 1,0 до

температури 900 °С у всіх випадках, крім купруму, зафіксовано формування кристалів у вигляді шестикутних призм (Рис. 4.27), безбарвних у випадку цинку та магнію, темно-синіх для кобальту та фіалкових – для нікелю. Подальше охолодження до 780-750 °С призводило до збільшення розмірів кристалів.

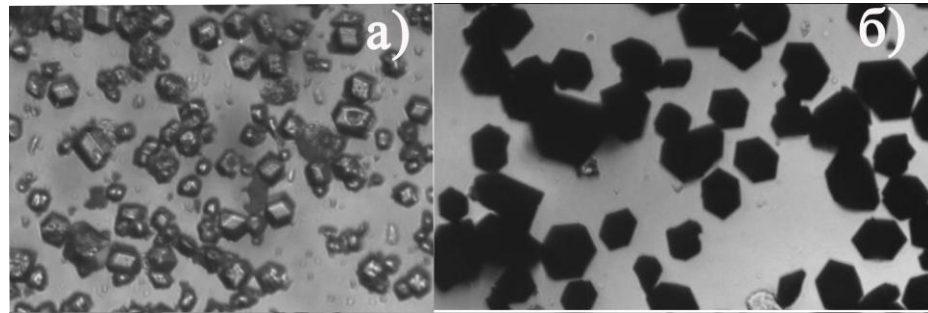


Рисунок 4.27. Мікрофотографії ортофосфатів: $\text{Rb}_2\text{Mg}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ – (а), $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ – (б).

За даними порошкової рентгенографії встановлено монофазність одержаних фосфатів (Рис. 4.28) і їх ізоструктурність між собою та з одержаними раніше цезійвмісними сполуками $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Fe, Al, Ga, M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) [138]. Рентгенограми індексовано в кубічній сингонії (пр.гр. $Ia\bar{3}d$), а розраховані параметри комірки наведено у таблиці 4.9.

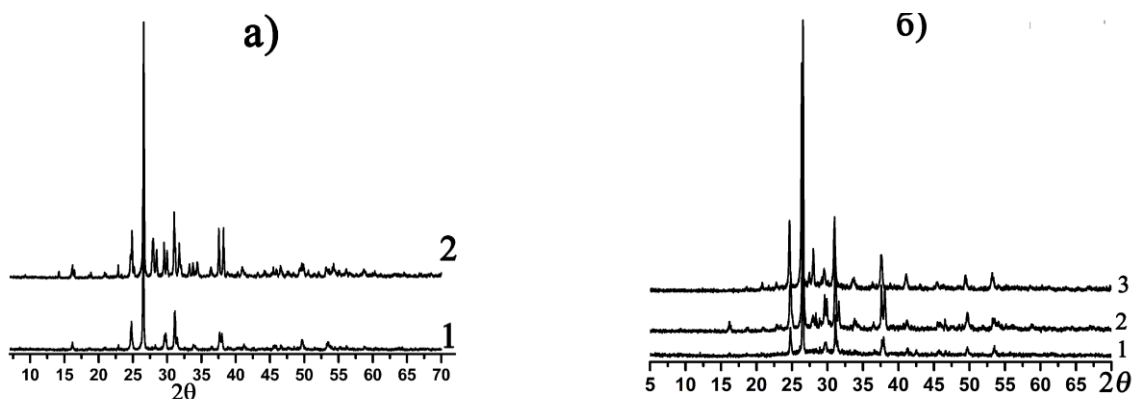
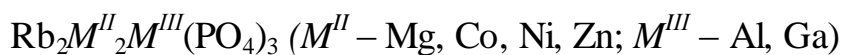


Рисунок 4.28. Приклади порошкових рентгенограм складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (б) (M^{II} – Co (1), Zn (2), Mg (3)).

Параметри елементарних комірок та забарвлення ортофосфатів



M^{II}	$a, \text{Å}$		Колір кристалів
	$\text{Rb}_2M^{II}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Rb}_2M^{II}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$	
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

Елементний аналіз показав однакові для усіх фосфатів мольні співвідношення $\text{Rb} : M^{II} : M^{III} : \text{P} = 2 : 2 : 1 : 3$. Таким чином, встановлено формування складних ортофосфатів складу $\text{Rb}_2M^{II}_2M^{III}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}; M^{III} - \text{Al, Ga}$).

В ІЧ-спектрах синтезованих сполук набір коливальних мод свідчить про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону: дві широкі смуги в області частот $1200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням (Рис. 4.29).

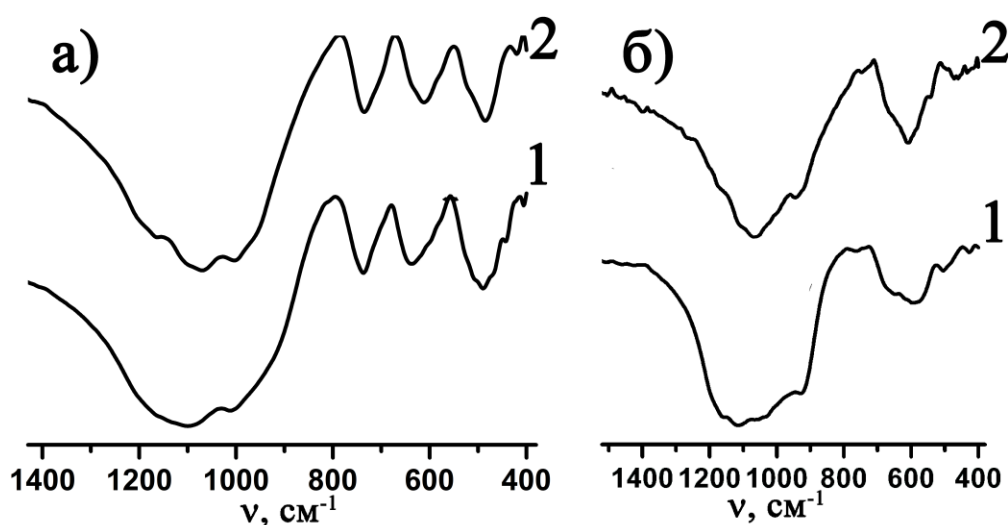


Рисунок 4.29. Інфрачервоні спектри ортофосфатів $\text{Rb}_2M^{II}_2M^{III}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{III} - \text{Al}$ (а), Ga (б); $M^{II} - \text{Mg}$ (1), Zn (2)).

Аналіз одержаних результатів та літературних даних показав, що синтезовані складні ортофосфати $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, як і раніше одержані цезійвмісні аналоги, належать до структурного типу мінералу полуциту $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ [143]. Кристалічний каркас останнього, як і у випадку цеолітів, формують оксигенові тетраедри, а особливістю структури є існування однієї спільної кристалографічної позиції для атомів алюмінію та силіцію. Тетраедри AlO_4 та SiO_4 поєднані між собою через оксигенові вершини з утворенням кілець, а атоми цезію розміщені в порожнинах каркасу.

Про присутність двовалентного металу в тетраедричному оксигеновому оточенні у вперше синтезованих фосфатах $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, зокрема у $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ свідчить асиметрична смуга в області $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ в його спектрі дифузного відбиття, що відповідає одноелектронному переходу $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (Рис. 4.30). Подібна смуга також спостерігається і у випадку RbCoPO_4 (Рис. 4.30), для якого раніше за результатами структурних досліджень встановлено присутність кобальту в тетраедричному оксигеновому оточенні.

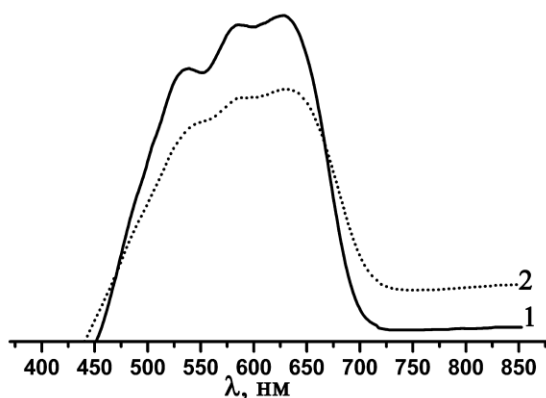


Рисунок 4.30. Електронні спектри дифузного відбиття: $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ – 1 та RbCoPO_4 – 2.

Термічні характеристики вперше синтезованих рубідійвмісних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ були досліджені на прикладі $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$, термограма для якого наведена на рисунку 4.31. Встановлено рівномірну втрату маси зразком при його нагріванні до 200°C ($\Delta m=3\%$), що слід

пов'язувати з видаленням сорбованої води. З подальшим підвищенням температури від 200 до 1150 °С втрата маси є 3,5% мас. Подібні процеси рівномірного видалення сорбованої води, що може потрапляти в порожнини каркасу під час відмивання зразку від залишків розплаву водою, є досить характерними для сполук з цеолітовим типом структури. Також було встановлено, що температура плавлення $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ перевищує 1100 °С.

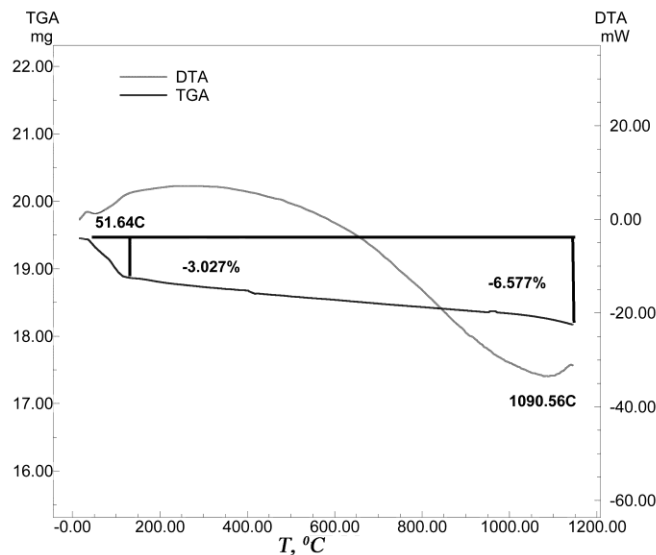


Рисунок 4.31. Термограма для $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$.

У випадку збільшення лужності розплавів до значень $\text{Rb/P} = 1,2$, для 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} – Al, Ga) спостерігалось підвищення їх розчинної здатності по відношенню до суміші оксидів. Гомогенні розплави одержували вже після 20 хв нагрівання вихідної шихти при 1000 °С. Також суттєво понижувалась і температура початку кристалоутворення. Так, лише при охолодженні до 680°C зафіксовано утворення, як і у випадку ферумвмісних систем, подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, забарвлення яких визначалося природою двовалентного металу.

У випадку кристалізації купрумвмісних розчин-розплавів у розрізах мольних співвідношень $\text{Rb/P} = 1,0$ та 1,2 до температури застигання розплавів (550-580°C) формування кристалічних фаз не відбувалося (Табл. 4.8).

Таким чином, одержані результати дослідження особливостей взаємодії у розчин-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ свідчать, що склад кристалічних фаз суттєво залежить від природи тривалентного металу та мольного співвідношення Rb/P у вихідному розплаві. Показано, що можливість одночасної стабілізації тетраедричного оксигенового оточення полівалентних металів за участю рубідію, що передбачає формування каркасів цеолітового типу, реалізується лише у випадку алюмінію чи галію та двовалентних металів. Для ферумвмісних систем формуються лише подвійні фосфати, при цьому ферум залишається в шестикоординатному оксигеновому оточенні (у випадку RbFeP_2O_7) для P_2O_5 -збагачених розплавів, а збільшення кількості рубідію в розплаві призводить до стабілізації тетраедричного оксигенового оточення лише двовалентних металів у складі $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Тетраедричне оксигенове оточення для феруму може реалізуватися лише у присутності більшого за розмірами цезію.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (M^{II} – Mg , Co , Ni). Аналіз результатів раніше одержаних в калійвмісних системах, що містили $\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [141] показав, що для калію формування цеолітових фаз на основі обох дво- та тривалентних металів є не характерним, а формуються лише, як і у випадку рубідію, подвійні ортофосфати – $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (за значень $\text{K/P} = 1,2-1,3$). У метафосфатному розрізі характерним є склування, що, очевидно, пов'язано з недостатньою координаційною ємністю калію для «організації» AlO_4 та $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ у тривимірний каркас цеолітового типу.

Дослідження змішаних систем також проводили у метафосфатному розрізі ($(\text{Rb}+\text{K})/\text{P} = 1$), в якому для рубідію синтезовано цеолітові фази $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, за фіксованого вмісту полівалентних металів ($\text{Al/P} = 0,3$ та $\text{Al/M}^{\text{II}} = 1,0$). Для усіх випадків спостерігалось склоутворення нижче 780°C . Одержані результати вказують, що формування цеолітових фаз на основі AlO_4 та $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ визначається не лише високою координаційною ємністю лужного металу, але й його кількістю в розчин-розплаві.

4.4. Короткі висновки

1. Дослідження закономірностей фазоформування у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{III}_2O_3$) ($M^I - Rb, Cs, Rb/Cs; M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr; M^{III} - Al, Ga, Fe, Mn, Bi$) ($M^I/P = 0,5-1,2; Ti/P = 0,3, Ti/M^x = 1; \Delta T = 1000-750^\circ C$) виявило, що склад продуктів кристалізації залежить від природи дво- чи тривалентного металу:
 - формування фосфатів лангбейнітового структурного типу на основі $Ti+M^{II}$ (чи M^{III}) є можливим лише для Mg, Co, Ni, Fe;
 - для Zn- чи Cu-вмісних розчин-розплавів характерним є формування фосфату $Rb_3Ti_3O(PO_4)_3(P_2O_7)$ кристали якого леговані M^{II} ;
 - присутність Ca чи Sr у системі $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ сприяє стабілізації конденсованих фосфатних груп з утворенням фосфатів $Rb_2M^{II}P_2O_7$;
 - характер взаємодії суміші оксидів $TiO_2-M^{III}_2O_3$ з рубідій- чи цезійфосфатними розплавами, а також відповідними змішаними розплавами, є подібним для Ga, Mn та Bi, що призводить до утворення фаз $Rb_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ ($x = 0-1,0$), що належать до кубічної сингонії;
2. 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 природи лужного металу на формування складних фосфатів різних типів:
 - для Rb/K-вмісних систем характерне формування фосфатів двох типів: $(K/Rb)_{1+2x}M^{II}_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (лангбейнітовий структурний тип, пр. гр. $P2_13$) (за значень $Rb/K = 0,5$) та $(K/Rb)_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ (пр. гр. $R-3c$) (при $Rb/K = 1,0$), ($x < 0,5$);
 - для Rb/Na-фосфатних розплавів при значенні $Rb/Na=1,0$ у системі реалізується значна конкуренція між лужними металами, що зумовлює склування розплавів, а при значному вмісті натрію відбувається формування фосфатів $M^I_{1+2x}M^{II}_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x < 0,5$) (тригональна сингонія) за участю обох лужних металів;
 - для систем $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ ($M^I - Na, K; M^{III} - Al, Fe$) присутність калію у випадку алюмінію ($(Rb+K)/P = 0,9$) сприяє

формуванню лангбейнітової фази на основі пари Al + Ti, чого не спостерігалося у його відсутності. Для Fe-вмісних розплавів також характерним є формування фосфатів лангбейнітового типу зі значенням мольного співвідношення Rb/ M^I у їх складі ~ 2 (для натрію) та $\sim 0,5$ (для калію), що вказує на роль Rb (при комбінації Na-Rb) чи K (для системи K-Rb) при формуванні лангбейнітового каркасу;

- для системи $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-}M^{III}_2\text{O}_3$ встановлено можливість регулювання кількості тривалентного титану у складі лангбейнітової фази та розмірів її кристалів шляхом варіювання співвідношення Na/K у вихідному розплаві.
3. Дослідження кристалізації розчин-розплавів $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-}M^{II}\text{O-}M^{III}_2\text{O}_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Al, Ga, Fe) показало, що формування цеолітових фаз складу $\text{Rb}_2M^{II}_2M^{III}(\text{PO}_4)_3$ визначається здатністю рубідію змінювати координаційне оточення полівалентних металів до тетраедричного, що не реалізується у випадку феруму.

РОЗДІЛ 5

Структурні особливості нових синтезованих фосфатів

На шляху створення ефективних функціональних матеріалів важливим є встановлення взаємозв'язку між складом, будовою та властивостями сполук, що дозволить вносити корективи в процеси одержання матеріалів заданого складу та властивостей. Одним із способів впливу на властивості складних фосфатів є гетеровалентне чи ізовалентне заміщення в аніонній підгратці чи атомів полівалентних металів, а також катіонів-компенсаторів заряду. З метою встановлення впливу заміщення атомів лужного металу іншими атомами на особливості будови синтезованих фосфатів з NASICON-вим чи лангбейнітовим типом каркасів досліджено будову ряду синтезованих сполук та проаналізовано одержані результати.

У даному розділі представлено результати структурних досліджень для вперше отриманих складних фосфатів, що належать до двох структурних типів: NASICON та лангбейніт.

5.1. Вплив природи лужного металу на будову фосфатів синтезованих у системі Na-K-Ti-P-O.

З метою з'ясування впливу природи лужного металу на структуроформування фосфатів на основі титану (IV) було досліджено кристалізацію у змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, результати наведено у розділі 3. Для синтезованих монокристалів складних фосфатів $\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,57}\text{Ti}_{0,37}^{\text{III}}\text{Ti}_{1,63}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ досліджено їх будову. Отримані параметри елементарних комірок, деталі експерименту, структурних розрахунків та факторів розбіжностей досліджених сполук наведено у таблиці 5.1, а довжини зв'язків в оксигенових поліедрах – у таблиці 5.2.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані фактори узгодження для $K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$ та $K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$

Фосфат	$K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$	$K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$
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
$T_{min}; T_{max}$	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 → 2, -15 → 10, -6 → 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)
$(\Delta\rho)_{max, min} (e \cdot \text{Å}^{-3})$	0,374; -0,357	

Встановлено, що синтезовані фосфати належать до лангбейнітового чи NASICON-го типів структур, що відрізняються між собою принципом зв'язування будівельних блоків в 3-вимірний каркас. Детальний аналіз одержаних результатів, а саме геометричних параметрів локального оточення атомів титану в обох типах структур та атомів лужних металів дозволив встановити основні фактори, що є визначальними при побудові даних каркасів.

Таблиця 5.2

Довжини зв'язків (Å) для синтезованих $K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$ (I), $K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$ (II) та літературних даних $NaTi_2(PO_4)_3$ [4], $KTi_2(PO_4)_3$ [76] і $K_2Ti_2(PO_4)_3$ [77].

	Пр.гр. R-3c			Пр.гр. P2 ₁ 3		
	I	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	KTi ₂ (PO ₄) ₃	II	KTi ₂ (PO ₄) ₃	K ₂ Ti ₂ (PO ₄) ₃
Ti1-O1	1,8890(14)×3	1,889×3	1,921×3	1,9462(16)×3	1,925(10)×3	1,933(4)×3
Ti1-O2	1,9590(14)×3	1,961×3	1,942×3	1,9199(15)×3	1,918(10)×3	1,955(4)×3
Ti2-O3	-	-	-	1,9736(15)×3	1,965(10)×3	2,004(4)×3
Ti2-O4	-	-	-	1,904(16)×3	1,877(10)×3	2,027(4)×3
P-O1	1,5227(14)×2	1,528×2	1,528×2	1,5288(17)	1,534(11)	1,532(4)
P-O2	1,5304(14)×2	1,531×2	1,529×2	1,5323(16)	1,540(11)	1,522(4)
P-O3	-	-	-	1,5330(17)	1,534(11)	1,521(4)
P-O4	-	-	-	1,5369(16)	1,536(11)	1,539(4)
K1-O2	2,467×6	2,458×6	2,747×6	2,845(2)×3	3,027(12)×3	2,932(4)×3
K1-O3	-	-	-	2,954(2)×3	2,946 (12)×3	2,813(4)×3
K1-O4	-	-	-	2,974(3)×3	3,082 (11)×3	3,188(4)×3
K2-O1	-	-	-	2,9029(17)×3	2,821 (25)×3	2,903(4)×3
K2-O2	-	-	-	3,0323(18)×3	2,926 (25)×3	2,924(4)×3
K2-O4	-	-	-	3,040(2)×3	2,972 (25)×3	2,939(4)×3

У структурі $K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$ атоми натрію та калію заселяють дві різні кристалографічні позиції зі ступенями заселення 0,57 та 0,8, відповідно. Найближче оточення атомів натрію формують 9 атомів кисню від чотирьох TiO_6 -октаєдрів (один $Ti1O_6$ та три $Ti2O_6$) (Рис. 5.1 а). Довжини зв'язків Na-O знаходяться в межах значень 2,85-2,97Å, додаткові зв'язки з трьома атомами кисню, які знаходяться на відстані 3,24Å, не утворюються у випадку незначного за розмірами атому натрію (Табл. 5.2). Оточення калію формують 9 атомів кисню від шести TiO_6 -октаєдрів, з довжинами зв'язків K-O 2,90-3,04Å (Рис. 5.1б).

Довжини зв'язків Ti-O в двох типах TiO_6 -октаєдрів знаходяться в межах значень 1,91-1,94 Å для $Ti1O_6$ -октаєдру та 1,90-1,97 Å для $Ti2O_6$ -октаєдру. Довжини зв'язків в $Ti2O_6$ -октаєдрі є дещо довшими у порівнянні з відповідними для $KTi_2(PO_4)_3$, однак коротшими у порівнянні з відповідними для $K_2Ti_2(PO_4)_3$, що містить у своєму складі тривалентний титан (Табл. 5.2). Особливістю заселення каркасоформуючих позицій у фосфаті $K_2Ti_2(PO_4)_3$ є присутність Ti^{III} та Ti^{IV} в позиції Ti2 та лише Ti^{IV} в позиції Ti1 [77]. В той час, як у структурі $KTi_2(PO_4)_3$ обидві каркасоформуючі позиції заселяють атоми

чотиривалентного титану [76]. Ці дані та одержані у нашому випадку результати, вказують, що в структурі синтезованого фосфату у позиції Ti2 присутній тривалентний титан.

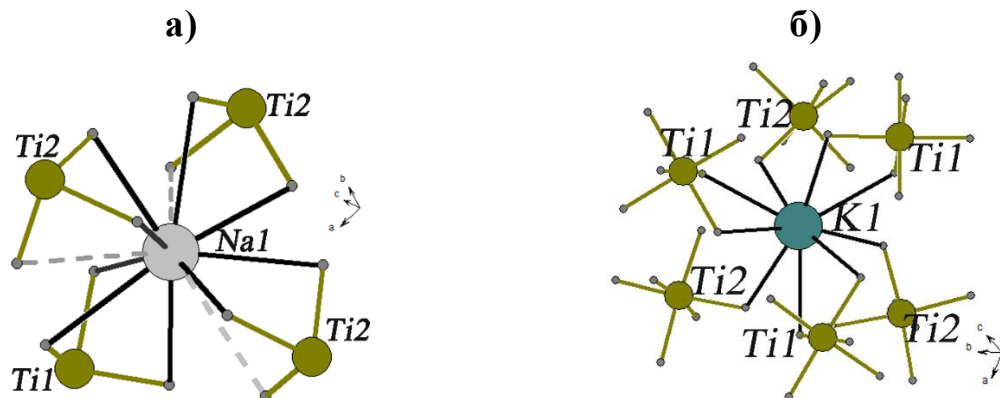


Рисунок 5.1. Принцип формування оксигенового оточення атомів лужного металу в структурі $K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$.

В структурі змішаного фосфату $K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$, що належить до ромбоедричної сингонії (пр.гр. R-3c) існує одна позиція лужного металу, яку заселяють атоми натрію (зі ступенем заселення 0,76) та атоми калію (зі ступенем заселення 0,24). Ця позиція знаходиться між двома ліхтариками $[Ti_2(PO_4)_3]$. Оксигенове оточення атомів в цій позиції формують шість рівновіддалених атомів оксигену двох сусідніх TiO_6 -октаєдрів (Рис.5.2). Слід відмітити, що значення довжин зв'язків ($d((Na/K)-O)=2,467\text{Å}$) у дослідженому фосфаті є дещо вищими у порівнянні з відповідними для $NaTi_2(PO_4)_3$ ($d(Na-O)=2,458\text{Å}$) та суттєво меншими у порівнянні з $KTi_2(PO_4)_3$ ($d(K-O)=2,747\text{Å}$). Це свідчить, що заміщення атомів натрію більшими за розмірами атомами калію (зі ступенем 0,14) у фосфаті $NaTi_2(PO_4)_3$ з формуванням $K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$ практично не впливає на локальне координаційне оточення атомів лужного металу (Табл. 5.2), а основну роль при формуванні каркасу виконують атоми натрію, які забезпечують зв'язування основних будівельних блоків вздовж прямої.

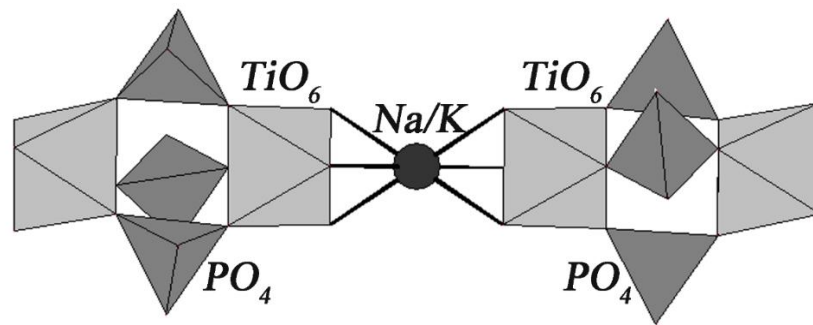


Рисунок 5.2. Положення позиції лужного металу між двома $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ ліхтариками.

В дослідженому фосфаті $\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ та відомому $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ довжини зв'язків Ti-O в TiO_6 -октаедрах є практично однаковими (Табл. 5.2). Однак, у випадку калійвмісного фосфату поліедр TiO_6 є менш викривленим з різницею довжин зв'язків Ti-O близько $0,02 \text{ \AA}$, в той час, як для натрійвмісного фосфату така різниця становить $0,07 \text{ \AA}$. Це вказує на вплив природи лужного металу на локальне оточення каркасоформуючих атомів, що в подальшому може визначати відмінні властивості фосфатів.

Слід відмітити, що довжини зв'язків P-O в PO_4 -тетраедрі є практично однаковими для синтезованого фосфату $\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ та відомих натрій- і калійвмісних аналогів, що свідчить про «жорсткість» даної будівельної одиниці, геометричні параметри якої не залежать від природи лужного металу (Табл. 5.2).

Таким чином, аналіз особливостей будови синтезованих змішаних по лужному металу фосфатів $\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,63}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ та відомих калій- чи натрійвмісних аналогів показав, що формування лангбейнітового типу каркасу реалізується лише за участю більшого за розмірами атому калію, а у випадку натрію формується NASICON-ий тип каркасу. Незначне заміщення атомів лужних металів дозволяє дещо впливати на геометрію каркасоформуючих поліедрів та в подальшому на властивості сполук.

5.2. Особливості будови фосфатів

$\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3(\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni})$ ізоструктурних лангбейніту.

При дослідженні закономірностей кристалізації розчин-розплавів систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) при значенні мольних співвідношень $\text{Rb/P} = 1,0$ було синтезовано лангбейнітові фази, що містять у своєму складі титан та двовалентний метал. З метою з'ясування впливу природи лужного металу на особливості будови одержаних сполук проведено рентгеноструктурний аналіз для їх монокристалів.

Таблиця 5.3.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані фактори узгодження для $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3(\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni})$

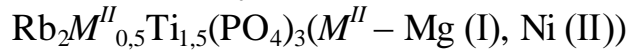
Сполука	$\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
Сингонія	кубічна	Кубічна
Просторова група	P2_13	P2_13
Параметри комірки, (Å)	$a = 9,9226(7)$	$a = 9,9386(2)$
$V, (\text{Å}^3)$	976,96(12)	981,69(3)
Z	4	4
$\rho_{\text{розра.}} (\text{г/см}^3)$	3,670	3,770
Розміри кристалу (мм)	0,1×0,04×0,07	0,09×0,07×0,05
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 → 8, -8 → 10, -10 → 12	-9 → 16; -12 → 8; -7 → 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

Умови і результати рентгенівських досліджень приведено в таблиці 5.3, а отримані координати атомів і ступені заселеності позицій та міжатомні

відстані у координаційних многогранниках наведено у таблицях 5.4 та 5.5, відповідно.

Таблиця 5.4

Координати атомів і ступені заселеності позицій у структурах



Атом	Позиція	Фосфат	Заселення	x	y	z
(M ^{II} /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)
(M ^{II} /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)

Таблиця 5.5

Довжини зв'язків (Å) в координаційних поліедрах для $\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (I)
та $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (II)

(M ^{II} /Ti)O ₆ -октаедри	Фосфат	d, Å	PO ₄ -тетраедри	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)

Більш детально результати структурного дослідження, розрахунків та уточнення будови для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ наведено у роботі [144], а також є доступними із архіву бази даних неорганічних сполук Fachinformations

zentrumKarlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, (факс: (49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) за депозитним номером CSD-429205.

Тривимірні каркаси синтезованих фосфатів побудовані зі змішаних $(M^{II}/Ti)O_6$ -поліедрів та PO_4 -тетраедрів. Два змішаних $(M^{II}/Ti)O_6$ -поліедри та три PO_4 -тетраедри поєднуються через спільні кисневі вершини формують елементарний блок $[M^{II}_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3]$ (Рис. 5.3). Такі блоки поєднані між собою вздовж напрямків паралельних діагоналям куба (Рис. 5.3). Атоми рубідію розміщені в порожнинах каркасу (Рис. 5.3).

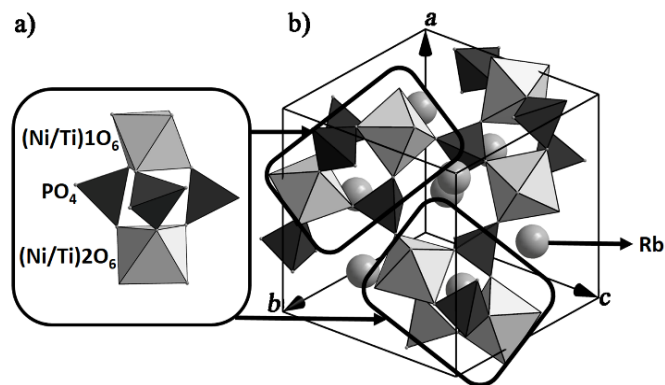


Рисунок 5.3. Основний будівельний блок (а) та фрагмент структури (б) для $Rb_2Ni_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$.

Заселеність змішаних позицій атомами нікелю є однаковим для обох позицій (становить 0,25 (Табл. 5.4), в той час, як для магнію є дещо відмінними – 0,30 для позиції (Mg/Ti)1 та 0,20 для – (Mg/Ti)2. Подібний нерівномірний розподіл атомів магнію раніше також був зафіксований для відповідного калійвмісного аналогу – розподіл атомів магнію по позиціям (Mg/Ti)1 та (Mg/Ti)2 становить 0,20 та 0,30, відповідно [80] (Табл.5.4). Ймовірно така відмінність у заселенні позицій атомами магнію для калій- чи рубідійвмісних фосфатів зумовлена його дещо більшим йонним радіусом у порівнянні з атомами титану (Mg – 0,72Å та Ti – 0,605 Å для к.ч. б) та впливом природи лужного металу. Також спостерігається вплив природи лужного металу на геометрію поліедрів $(M^{II}/Ti)O_6$, довжини зв'язків $(M^{II}/Ti)-O$ в досліджених структурах знаходяться в межах значень 1,966-1,970 Å – для $(Ni/Ti)1-O_6$ і 1,963-1,998 Å для $(Ni/Ti)2-O_6$ є дещо довгими у порівнянні з

відповідними для калійвмісних фосфатів (Табл. 5.6). Слід відмітити, що довжини зв'язків (Mg/Ti)-O₆ (1.952-1.973 Å) в (Mg/Ti)2-O₆ поліедри є практично однаковими для калійвмісного та рубідійвмісного фосфату (Табл. 5.6). Практично незмінними залишаються довжини зв'язків P-O у фосфатних тетраедрах при збільшенні радіусу лужного металу (Табл. 5.5-5.6).

Таблиця 5.6

Ступені заселення змішаних позицій (M^{II}/Ti) та діапазони довжин зв'язків у кисневих поліедрах 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 змішаних позицій		
(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 кисневих поліедрах		
(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

Для розрахунку координаційних чисел атомів рубідію в двох типах позицій був застосований метод побудови поліедрів Вороного-Діріхле (ПВД) з використанням програми *DIRICHLET* включеної до пакету програм *TOPOS* [145]. Одержані поліедри Вороного-Діріхле для атомів рубідію в структурі Rb₂Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ наведено на рисунку 5.4, а їх характеристики – у таблиці 5.7.

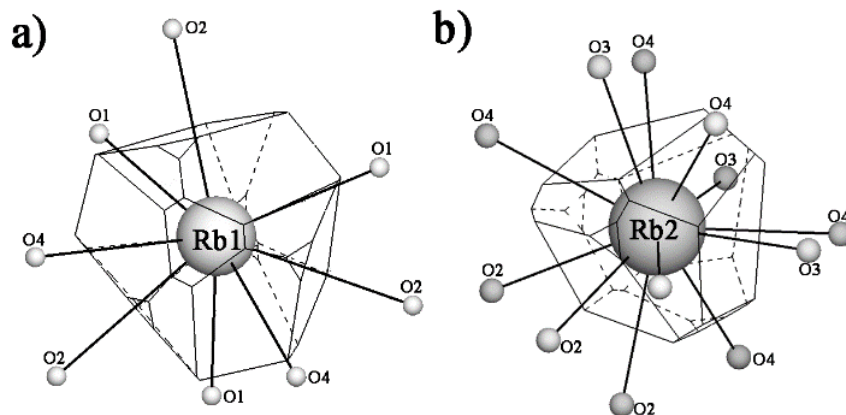


Рисунок 5.4. Поліедри Вороного-Діріхле для атомів Rb (1) (a) та Rb (2) (b) в структурі Rb₂Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃.

Результати розрахунку параметрів поліедра Вороного-Діріхле для атому рубідію Rb в структурі $Rb_2Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$
 (Центральний атом: Rb1 ($x = 0,710$; $y = 0,710$; $z = 0,710$), $V(VDP) = 22,21 \text{ \AA}^3$,
 Площа поверхні = $42,381 \text{ \AA}^2$, $R_{sd} = 1,744 \text{ \AA}$, $G_3 = 0,0799$, $D_A = 0,026 \text{ \AA}$,
 Центральний атом: Rb2 ($x = 0,931$; $y = 0,931$; $z = 0,931$), $V(VDP) = 20,268 \text{ \AA}^3$,
 Площа поверхні = $39,261 \text{ \AA}^2$, $R_{sd} = 1,691 \text{ \AA}$, $G_3 = 0,0795$, $D_A = 0,002 \text{ \AA}$)

Rb1						Rb2					
Атом O	x	y	z	d(Rb-O), \AA	Ω , %	Атом O	x	y	z	d(Rb-O), \AA	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						

Основними параметрами поліедру є радіус сфери, об'єм якої рівний об'єму поліедру ПВД (R_{sd}), характеристика сферичності (G_3), зміщення атомів рубідію з центру ПВД (D_A), об'єм та площа поверхні поліедру. В таблиці 5.7 наведено тип атому оксигену, його координати (x , y , z), міжатомна відстань ($d(Rb-O)$) та твердотільний кут (Ω). Символом '#' відмічено атоми, які не входять до найближчого оточення атомів рубідію, за умови, що $\Omega < 1,5\%$ [146]. Аналіз одержаних результатів показав, що атоми в позиції Rb1 оточені 15 атомами оксигену і його координаційна схема може бути описана, як [9+6] (9 зв'язків йон-ковалентних довжиною в межах значень 2,906-3,137 \AA для яких $\Omega > 5,0\%$ та 6 зв'язків Rb1-O в межах 3,478-3,600 \AA з $\Omega = 2,70$ та 2,14 %) (Табл. 5.7). Координаційна схема для атомів Rb2 є [12+3] (12 зв'язків довжиною в межах 2,89-3,24 \AA з $9,43 < \Omega < 5\%$ та три контакти ($d(Rb-O) =$

3,539 Å) $z\Omega = 2,84\%$ (Табл. 5.7). Згідно даними представленими у [83] в структурі $K_2Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ координаційне оточення атомів калію в позиції K1 формують дев'ять атомів оксигену зі значенням довжин зв'язків К-О 2,86-3,11 Å, в той час як атоми в позиції K2 оточені 12 атомами оксигену: дев'ять зв'язків К-О в межах значень 2,86-3,00Å та три О на відстані 3,24Å. Слід відмітити, що довжини зв'язків M^I-O є практично однаковими для калію та рубідію, однак зростання радіусу та координаційної ємності рубідію дозволяє залучити в свою координаційну сферу також і атоми оксигену, що знаходяться на більших відстанях.

5.6. Дослідження будови фосфатів

$(K/Rb)_{1+2x}M^{II}_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$) ізоструктурних лангбейніту.

Аналіз даних щодо будови калійвмісних фосфатів лангбейнітового типу відомих з літератури та одержаних нами рубідійвмісних фосфатів дозволив виявити незначний вплив природи лужного металу на локальне оточення атомів полівалентних металів. З метою встановлення взаємовпливу присутності пари різних лужних металів на будову змішаних калій та рубідійвмісних фосфатів проведено рентгеноструктурний аналіз для монокристалів $K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$, $K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO_4)_3$ та $K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ умови проведення та результати якого наведено у таблиці 5.8. Координати атомів, ступені заселеності позицій атомами наведено у таблиці 5.9.

Загальний принцип побудови каркасів для досліджених фосфатів є подібним як і у випадку вище описаних фосфатів. Тому детальніше зупинимось лише на особливостях впливу присутності калію та рубідію на заселення кристалографічних позицій та локальне оточення атомів полівалентного металу.

Умови проведення РСА, параметри елементарних комірок та одержані фактори узгодження для $K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$, $K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO_4)_3$ та $K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$

Сполука	$K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$	$K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO_4)_3$	$K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$
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
$\rho_{розра}$. (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
К-ть відбиттів	1414	1954	1892
Незалежних відбиттів	1312	1146	1172
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1312	1068	1071
$R_{інт.}$	0,0251	0,0357	0,0316
$\theta_{макс}$ (°)	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
$R_1(all)$	0,0306	0,0409	0,0460
wR_2	0,0514	0,0357	0,0581
$S(Goof)$	1,053	0,994	0,991
К-ть п-рів	67	62	62

Оксигенове оточення атомів у змішаних Ti/M^{II} позиціях формують шість атомів кисню з довжинами зв'язків $(Ti/M^{II})-O$ наведеними у таблиці 5.10. Такі відстані є близькими до відповідних довжин зв'язків в поліедрах для $K_2Ti_2(PO_4)_3$ ($d(Ti-O) = 1,877(10) - 1,965(10)$ Å) [77]. Ступені заселення двох змішаних позицій Ti/M^{II} залежать від природи двовалентного металу: для кобальту та нікелю зафіксовано рівномірний їх розподіл по позиціям, а у випадку магнію відмічено незначну перевагу заселення ним позиції $(Ti/M^{II})1$ (Табл. 5.9). Слід відмітити, що довжини зв'язків $(Ti/M^{II})-O$ є дещо коротшими

у порівняно з відповідними для калійвмісних аналогів (Табл. 5.6). Це вказує на вплив заміщення калію більшим за розміром рубідієм, присутність якого викликає незначне «стиснення» кисневих каркасоформуєчих поліедрів.

Таблиця 5.9

Координати атомів та U_{eq} для $K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$ (I),
 $K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO_4)_3$ (II) та $K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ (III)

АТОМ		Позиція	Заселеність	x	y	Z	U_{iso}/U_{eq}
Rb1	I	4a	0,540(9)	0,71155(4)	0,71155(4)	0,71155(4)	0,02169(18)
	II		0,295(7)	1,04060(8)	0,54060(8)	0,95940(8)	0,0249(3)
	III		0,317(3)	0,04089(6)	0,54089(6)	0,95911(6)	0,0245(2)
K1	I	4a	0,330(18)	0,71155(4)	0,71155(4)	0,71155(4)	0,02169(18)
	II		0,705(7)	1,04060(8)	0,54060(8)	0,95940(8)	0,0249(3)
	III		0,683(3)	0,04089(6)	0,54089(6)	0,95911(6)	0,0245(2)
Rb2	I	4a	0,203(8)	0,93045(5)	0,93045(5)	0,93045(5)	0,0199(3)
	II		0,489(3)	0,68143(9)	0,68143(9)	0,68143(9)	0,0252(5)
	III		0,523(3)	0,31940(6)	0,18060(6)	0,81940(6)	0,0245(3)
K2	I	4a	0,514(17)	0,93045(5)	0,93045(5)	0,93045(5)	0,0199(3)
	II		-	-	-	-	-
	III		0,015(3)	0,31940(6)	0,18060(6)	0,81940(6)	0,0245(3)
Ti1	I	4a	0,8693(9)	0,14135(4)	0,14135(4)	0,14135(4)	0,00760(12)
	II		0,821(14)	0,89227(6)	0,89227(6)	0,89227(6)	0,0083(2)
	III		0,647(6)	-,33587(6)	0,33587(6)	0,83587(6)	0,0073(2)
$M^{II}1$	I	4a	0,1307(9)	0,14135(4)	0,14135(4)	0,14135(4)	0,00760(12)
	II		0,179(14)	0,89227(6)	0,89227(6)	0,89227(6)	0,0083(2)
	III		0,353(6)	-0,33587(6)	0,33587(6)	0,83587(6)	0,0073(2)
Ti2	I	4a	0,838(3)	0,41386(3)	0,41386(3)	0,41386(3)	0,00709(12)
	II		0,817(14)	0,66367(5)	1,33633(5)	0,83633(5)	0,0077(2)
	III		0,783(6)	-0,10822(5)	0,89178(5)	0,89178(5)	0,00784(19)
$M^{II}2$	I	4a	0,162(3)	0,41386(3)	0,41386(3)	0,41386(3)	0,00709(12)
	II		0,183(14)	0,66367(5)	1,33633(5)	0,83633(5)	0,0077(2)
	III		0,217(6)	-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)

Для встановлення координаційного числа для атомів лужних металів в обох типах позицій було застосовано метод побудови поліедрів Вороного-Діріхле результати якого наведено у таблиці 5.11 на прикладі кобальтвмісного фосфату. Аналіз значень твердотільних кутів для обох типів позицій показав, що найближче оточення для цих атомів формують дванадцять атомів кисню (зв'язки зі значенням $\Omega < 1,5\%$ не враховувалися).

Координаційна схема для (Rb/K)1 може бути описана, як [9+3] (9 означає «йон-ковалентні зв'язки довжиною в межах значень 2,895(6)-3,094(5) Å, які характеризуються значеннями $\Omega > 5,0\%$ та три зв'язки (Rb/K)1-O довжиною 3,438(8) Å ($\Omega = 2,42\%$). Відстані (Rb/K)-O в [(Rb/K)2O₁₂]-поліедрах знаходяться в межах значень 2,870(3)-3,219(2) Å для K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO₄)₃, 2,877(3)-3,235(3)Å для K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO₄)₃ та 2,873(2)-3,224(3)Å для K_{1,16}Rb_{0,84}Ti_{1,5}Mg_{0,5}(PO₄)₃ для яких твердотільний кут знаходиться в межах значень (4,91% $<\Omega < 9,5\%$).

Таблиця 5.10.

Заселеність позицій та довжини зв'язків (Å) в координаційних поліедрах для синтезованих K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO₄)₃ (I), K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO₄)₃ (II) та K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ (III).

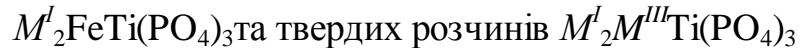
Заселеність позицій		I	II	III
(Ti/M ^{II})1		0,87/0,13	0,82/0,18	0,65/0,35
(Ti/ M ^{II})2		0,84/0,16	0,81/0,18	0,78/0,22
(Rb/K)1		0,54/0,33	0,30/0,70	0,32/0,68
(Rb/K)2		0,20/0,51	0,49/0	0,52/0,02
Тип кисневого поліедру	Зв'язок	d, Å		
		I	II	III
(M ^{II} /Ti)1O ₆	(M ^{II} /Ti)1-O2 (×3)	1,9404(17)	1,949(3)	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)

Результати розрахунку параметрів поліедра Вороного-Діріхле для атомів в позиціях (Rb/K) в структурі $K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$

Центральний атом: (Rb/K)1. R_{sd} : 1,727, $D(CP)$: 0,155, $D(VDP)$: 0,015 (0,7124 0,7124 0,7124), $V=21,581$, $S=41,611$, $C_{pac}=0,589$, $C_{cov}=2,435$, $G_3=0,079927236$						Центральний атом (Rb/K)2: R_{sd} : 1,675, $D(CP)$: 0,020, $D(VDP)$: 0,006 (0,9308 0,9308 0,9308), $V = 19,696$, $S = 38,523$, $C_{pac} = 0,629$, $C_{cov} = 2,041$, $G_3 = 0,079555511$					
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						

Цікавими виявилися результати аналізу заселення позицій лужними металами (Табл. 5.9). У випадку кобальтвмісного фосфату рубідій переважно заселяє дев'ятикоординовану позицію M1, в той час як для Ni- та Mg-вмісного фосфату в позиції (Rb/K)2 атомів калію практично не знайдено (Табл. 5.9). Таким чином, одержані результати вказують на два можливих способи впливу на геометричні параметри основних будівельних елементів структури складних фосфатів лангбейнітового типу, а саме зміни природи каркасоформуєчих полівалентних металів та пар лужних металів. Перший з яких дозволяє регулювати принцип заселення позицій атомами різних лужних металів, що в свою чергу має безпосередній вплив на геометричні параметри оксигенових поліедрів полівалентних металів. Розуміння таких взаємозв'язків між природою каркасоформуєчих металів і будовою в подальшому дозволить цілеспрямовано впливати на властивості сполук.

5.4 Вплив природи лужного металу на структуроутворення фосфатів



(M^I – Na, Rb, Rb/K, Na/K; M^{III} – Fe, Al) ізоструктурних лангбейніту.

В результаті кристалізації розчин-розплавів системи $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ (M^I – Na, Rb, M^{III} – Fe, Al) синтезовано монокристали фосфатів $Na_{1,67}Fe_{0,67}Ti_{1,33}(PO_4)_3$, $Rb_2FeTi(PO_4)_3$, $Na_{0,12}Rb_{1,88}Fe_{0,74}Ti_{0,26}^{III}Ti_{0,26}^{IV}(PO_4)_3$, $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$, $K_{1,47}Rb_{0,53}Fe_{0,63}Ti_{0,37}^{III}Ti_{0,37}^{IV}(PO_4)_3$, $K_{1,45}Rb_{0,46}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та $Na_{0,31}K_{1,69}FeTi(PO_4)_3$ особливості будови яких визначено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що фосфат $Na_{1,67}Ti_{1,33}Fe_{0,67}(PO_4)_3$ належить до NASICON-го сімейства сполук, в той час, як решта фосфатів – до лангбейнітового.

Умови проведення експериментів та їх результати наведено у таблиці 5.12.

Спільним для досліджених фосфатів є формування кристалічних каркасів зі змішаних (Fe/Ti)O₆-октаедрів та PO₄-тетраедрів (два (Fe/Ti)O₆-октаедри та три PO₄-тетраедри, поєднано між собою через спільні оксигенові вершини з утворенням будівельних блоків [(Fe/Ti)₂(PO₄)₃]). Однак відмінним є принцип поєднання таких блоків у тривимірний каркас, що зумовлено впливом природи катіонів лужних металів (йонного радіусу та координаційної ємкості) при формуванні каркасів NASICON-го чи лангбейнітового типу у тому числі і в умовах розчин-розплавної кристалізації.

В структурах досліджених фосфатів існує по дві позиції лужного металу M^I1 та M^I2, відстань між якими становить 3,28 Å для $Na_{1,67}Ti_{1,33}Fe_{0,67}(PO_4)_3$ та 4,70 Å – для $Rb_2FeTi(PO_4)_3$.

Таблиця 5.12

Експериментальні параметри рентгеноструктурних досліджень фосфатів ізоструктурних лангбейніту.

Сполука	$\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}_{1,26}(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_{1,22}\text{Rb}_{0,71}\text{Fe}_{0,93}\text{Ti}_{1,07}(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_{1,47}\text{Rb}_{0,53}\text{Fe}_{0,63}\text{Ti}_{1,37}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$	$\text{K}_{1,45}\text{Rb}_{0,46}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0,31}\text{K}_{1,69}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$
Сингонія	Кубічна	тригональна	Кубічна	Кубічна	Кубічна	Кубічна	Кубічна
Просторова група	$P2_13$	$R-3c$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$
Пар-ри ком, (Å)	$a = 9,8913(10)$	$a = 8,5892(2)$ $b = 8,5892(2)$ $c = 21,7153(6)$	$a = 9,8644(1)$	$a = 9,8651(2)$	$a = 9,86530(10)$	$a = 9,7381(2)$	$a = 9,82010(10)$
$V, (\text{Å}^3)$	967,74(3)	1387,40(8)	95987(3)	960,07(6)	960,13(3)	923,47(6)	94,995(17)
Z	4	6	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{розра.}} (\text{г/см}^3)$	3,83	3,102	3,587	3,435	3,375	3,290	3,244
Розміри кристалу (мм)	0,1×0,07×0,05	0,09×0,07×0,1	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	0,71073	0,71073
$\mu (\text{мм}^{-1})$	12,775	2,880	10,343	6,973	6,544	4,733	3,766
Кількість відбиттів	1397	4072	2638	1416	1421	1368	1486
Незалежних відбиттів	1312	395	1381	1369	1358	1286	1391
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1252	379	1332	2688	2837	2637	2885
$R_{\text{інт.}}$	0,0251	0,0273	0,0256	0,0291	0,0264	0,0265	0,0294
$\theta_{\text{макс}} (^\circ)$	34,615	28,498	34,643	35,50	35,82	34,91	35,623
h, k, l	-7 → 14, -15 → 12, -14 → 11	-11 → 11, -11 → 11, -29 → 27	-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	прямий	прямий
$R_1(\text{all})$	0,0437	0,0198	0,0296	0,0291	0,0282	0,0402	0,0416
wR_2	0,0346	0,0502	0,0585	0,065	0,0599	0,0745	0,0377
$S(\text{Goof})$	1,025	1,181	1,066	1,027	1,02	1,016	
$F000$	1049,1	1258	980,5	952,7	936,4	885,2	899
К-ть пар.	63	37	63	67	65	67	63
Поправка на екст-цію	0,0026(6)	0,0029(8)	0,0039(8)	0,0088(13)	0,0094(14)	0,0108(19)	0,0067(13)
$(\Delta\rho)_{\text{макс. міні}} (\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	0,374; -0,357	0,294; -0,457	0,558; -0,527	0,528; -0,645	-0,388; 0,468	-0,53; 0,518	-0,743; 0,877

У випадку $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$ координаційне оточення атомів натрію в позиції M^2 формують шість рівновіддалених атомів оксигену від двох змішаних $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів двох різних будівельних блоків $[(\text{Fe}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$, що розміщуються вздовж осі c (Рис. 5.5). Навколо атомів натрію в позиції M^1 також знаходиться шість атомів оксигену (по три від двох $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів двох різних будівельних блоків $[(\text{Fe}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$, що розміщені під кутом $\angle(\text{Fe}/\text{Ti})-\text{Na}1-(\text{Fe}/\text{Ti}) = 135^\circ$), та додатково більш віддалені два оксигени від двох $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів одного блоку (Рис. 5.5). Довжини зв'язків $\text{Na}1-\text{O}$ знаходяться в межах значень 2,32-2,81 Å.

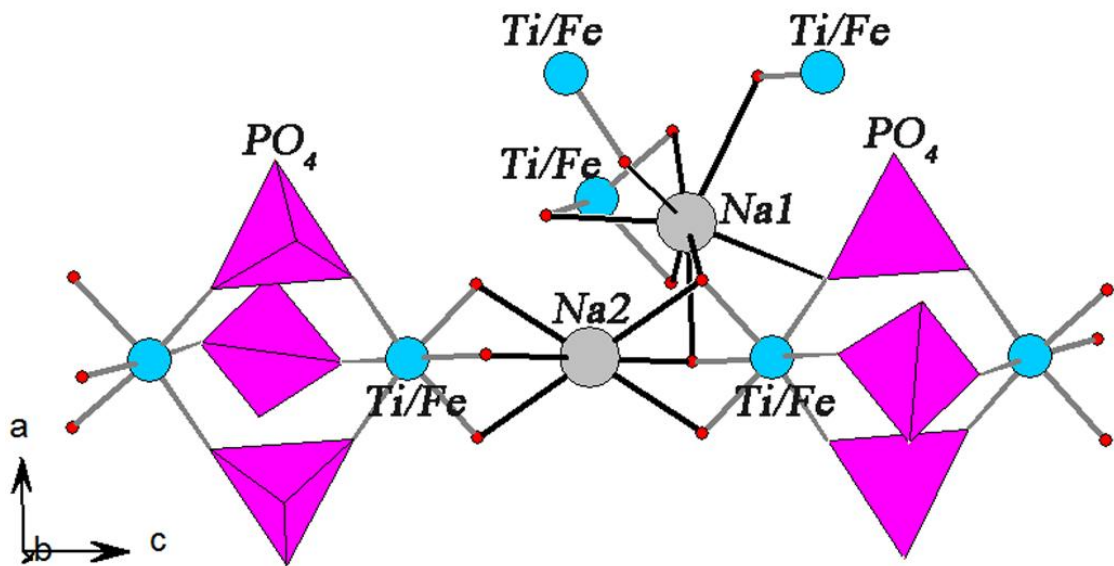


Рисунок 5.5. Принцип формування координаційного оточення атомів натрію в позиціях M^1 та M^2 в структурі $\text{Na}_{1,67}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{1,33}(\text{PO}_4)_3$.

У випадку фосфату $\text{Rb}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ зростання йонного радіусу лужного металу та його координаційної ємності дозволяє включати в його найближче оточення більшу кількість будівельних блоків. Так, координаційне оточення для атомів рубідію в позиціях $\text{Rb}1$ та $\text{Rb}2$ формують сім $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів, які «орієнтуються» до них таким чином, що утворюється порожнина розмірами близько $5 \times 5 \times 11$ Å (Рис. 5.6). Такі порожнини є ізольованими одна від одної, що й обмежує рух катіонів лужних металів та обумовлює низьку йонну провідність лангбейнітів.

Таким чином, виявлені особливості впливу природи лужного металу на структуроформування складних фосфатів на основі пар полівалентних металів, у тому числі і пари $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Ti}^{\text{IV}}$, в подальшому дозволять впливати на принципи формування кристалічних фаз на основі пар полівалентних металів, шляхом підбору певного лужного металу. Це, зокрема, є цінним при оптимізації умов одержання лангбейнітових матриць, що характеризуються високою хімічною стійкістю і є перспективними для захоронення радіоактивних ізотопів.

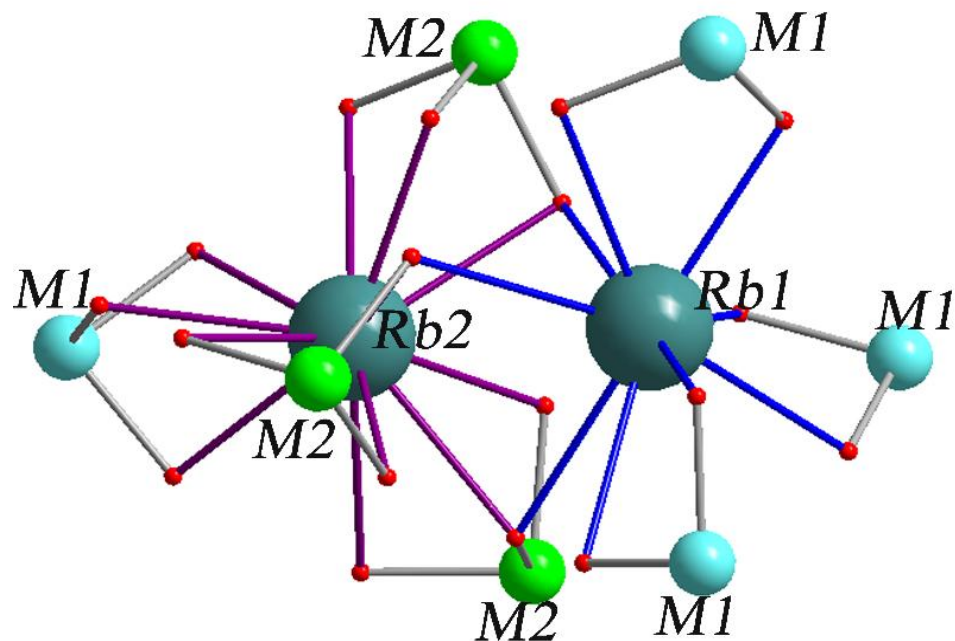


Рисунок 5.6. Координаційне оточення атомів рубідію в двох типах позицій, що формують кисневі поліедри $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ двох типів ((Fe/Ti) позначено як M1 та M2).

Навколо атомів рубідію в позиції Rb1 знаходиться шість $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрів (три M1 та три M2), які умовно формують вершини октаедра (Рис. 5.7 а). Три M1O₆-октаедри координовані через два оксигенові атоми, а три M2O₆ – через один атом оксигену. Атоми в позиції Rb2 оточені чотирма $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедрами (один M1 та три M2) які формують вершини тетраедра (Рис. 5.7 б). Слід відмітити, що в даному випадку усі $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаедри

мають по три спільні атоми оксигену з атомами рубідію в позиції Rb2 (Рис. 5.7 б). Окрім цього $(\text{Fe}/\text{Ti})_2\text{O}_6$ -октаедри мають спільний атом оксигену з атомами рубідію в позиції Rb1, умовно виступаючи містком між атомами рубідію в позиціях Rb1 та Rb2 (Рис. 5.7).

Відстані Rb-M (M-(Fe/Ti)) в межах однієї порожнини становлять 3,74 і 4,41 Å для Rb1-M1 і Rb1-M2 та 3,64 і 3,75 для Rb2-M1 і Rb2-M2. Відстань між атомами Rb1-M2 є суттєвою, очевидно, саме тому лише один атом оксигену $(\text{Fe}/\text{Ti})_2\text{O}_6$ -октаедру залучається до координаційного оточення атомів в позиції Rb1.

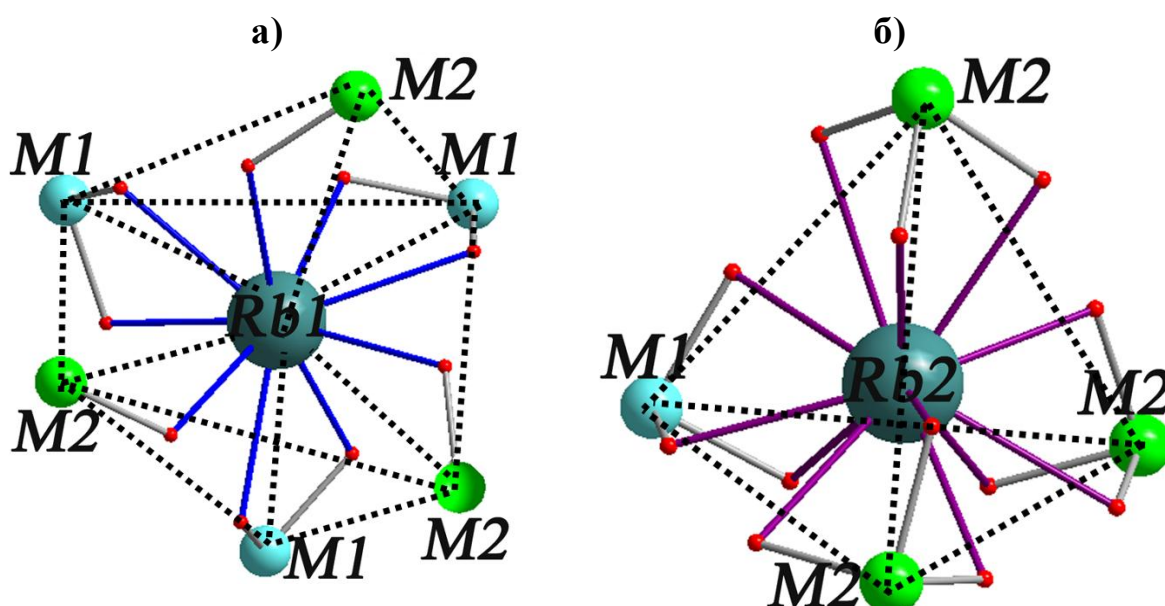


Рисунок 5.7. Принцип формування оксигенового координаційного оточення атомів рубідію змішаними $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -поліедрами ((Fe/Ti) – позначено M).

Таким чином, порівняння особливостей будови складних фосфатів $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Rb}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$, щодо найближчого координаційного оточення лужних металів, показало вплив природи лужного металу (координаційної ємкості) на принцип зв'язування основних будівельних блоків в тривимірні каркаси, що визначає різну симетрію каркасу в цілому. А саме, значна координаційна ємкість атомів рубідію сприяє зв'язуванню

основних будівельних елементів у високосиметричний каркас лангбейнітового типу (кубічна сингонія).

Додатково проаналізовано різницю в локальному координаційному оточенні і для полівалентних металів та фосфору для обох типів структур. Два типи кристалографічних позицій полівалентних атомів (Fe/Ti) існує в лангбейнітовій структурі розподіл атомів феруму та титану в яких є нерівномірним: 2/3 атомів феруму знаходиться в позиції (Fe/Ti)1 та 1/3 в (Fe/Ti)2. Такий нерівномірний розподіл атомів феруму між двома позиціями може бути зумовлений більшим впливом катіону лужного металу на координаційне оточення атомів в позиції (Fe/Ti)1, ніж (Fe/Ti)2. (Fe/Ti)1O6 поліедри зв'язані з M^I2 та M^I1 через спільну грань. В структурі Na_{1,67}Fe_{0,67}Ti_{1,33}(PO₄)₃ NASICON-го типу існує одна змішана позиція полівалентних металів зі ступенем заселення Fe:Ti = 0,33:0,67. Довжини зв'язків (Fe/Ti)-O – двох типів 1,915 та 2,00 Å. При чому, більш віддалені атоми кисню також формують кисневе оточення для атомів натрію в позиції Na2 (Рис. 5.5).

В обох структурах існує по одній позиції атому фосфору, однак ступінь деформації фосфатного тетраедра є відмінним. Для фосфату Na_{1,67}Fe_{0,67}Ti_{1,33}(PO₄)₃ довжини зв'язків P-O знаходяться в межах значень 1,526-1,527 Å, а для Rb₂TiFe(PO₄)₃ усі зв'язки є різними та знаходяться в більш широких межах значень 1,527-1,537 Å.

Таким чином, аналіз впливу природи лужного металу на локальне координаційне оточення атомів (Fe/Ti) та P показав більш суттєвіший вплив у випадку більшого за розмірами атому рубідію, що відображається у різному ступені заселення кристалографічних позицій полівалентними металами, в більшій мірі тих, координаційні поліедри яких координовані до M^I через три атоми кисню, а також на деформацію елементарної будівельної одиниці структури – фосфатного тетраедра. Розуміння таких кореляцій дозволить в подальшому впливати на розподіл атомів полівалентних металів по кристалографічних позиціях з формуванням

кисневих поліедрів різного ступеня деформації шляхом варіювання природи лужного металу, що відповідно, має безпосередній вплив на властивості фосфатів, зокрема люмінесцентні.

З метою встановлення впливу природи лужного металу на будову складних фосфатів лангбейнітового типу, що містять пару лужних металів. суттєво відмінних (Rb-Na) та більш близьких (K-Rb,Na-K) розмірів досліджено будову фосфатів $\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}_{1,26}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_{1,22}\text{Rb}_{0,71}\text{Fe}_{0,93}\text{Ti}_{1,07}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_{1,47}\text{Rb}_{0,53}\text{Fe}_{0,63}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_{1,45}\text{Rb}_{0,46}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{0,31}\text{K}_{1,69}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$. Основну увагу приділено аналізу впливу присутності пари лужних металів на розподіл атомів полівалентних металів по двом позиціям та зміні геометричних параметрів їх оксигенових поліедрів (Табл. 5.13).

Таблиця 5.13

Ступені заселення позицій (Rb/M^{I}) та (Ti/M^{III}) та довжини зв'язків (Å) у кисневих поліедрах для фосфатів $\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}_{1,26}(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{K}_{1,22}\text{Rb}_{0,71}\text{Fe}_{0,93}\text{Ti}_{1,07}(\text{PO}_4)_3$ (II), $\text{K}_{1,47}\text{Rb}_{0,53}\text{Fe}_{0,63}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (III), $\text{K}_{1,45}\text{Rb}_{0,46}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$ (IV) та $\text{Na}_{0,31}\text{K}_{1,69}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (V).

	I	II	III	IV		V
Заселеність позицій						
(Rb/M ^I)1	0,88/0,12	0,47/0,53	0,51/0,43	0,37/0,63	(Na/K)1	0,21/0,79
(Rb/M ^I)2	0,63/0	0,24/0,68	0,17/0,71	0,08/0,82	(Na/K)2	0,10/0,90
(Ti/M)1	0,65/0,35	0,54/0,46	0,63/0,37	0,58/0,42	(Ti/Fe)1	0,51/0,49
(Ti/M)2	0,61/0,39	0,53/0,47	0,74/0,26	0,52/0,48	(Ti/Fe)2	0,49/0,51
Довжини зв'язків у кисневих 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

Як вже зазначалося у розділі 4, для синтезованих фосфатів мольне співвідношення атомів лужних металів в складі синтезованих фосфатів

залежить від їх природи, що може вказувати на ключову роль одного з них при формуванні лангбейнітової фази. У випадку пари Rb-Na каркасоформуючу роль виконують катіони рубідію, а для Rb-K – катіони калію.

Для пари Na-Rb (Rb – 1,63 Å (к.ч. 9), 1,72 Å (к.ч. 12) та Na – 1,08 Å (к.ч. 6 – найбільш характерне), 1,24 Å (к.ч. 9 – рідко зустрічається) різниця в йонних радіусах лужних металів є суттєвою, тому очевидно, що каркасоформуючу функцію буде виконувати катіон з більшою координаційною ємністю. Так, при формуванні фосфату $\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}_{1,26}(\text{PO}_4)_3$ у змішаних Na-Rb -вмісних розчин-розплавах, формується характерна для рубідію лангбейнітова матриця, а присутність значної кількості натрію у розплаві сприяє його входження до складу фосфату, однак лише в незначній кількості. Аналіз будови одержаного фосфату дозволяє зрозуміти роль натрію у формуванні каркасу і спрогнозувати можливість існування фосфатів з більшим вмістом натрію.

В лангбейнітовій структурі $\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}_{1,26}(\text{PO}_4)_3$ атоми натрію розміщуються лише в позиції M^1 зі ступенем заселення 0,12, в той час як позиція M^2 є частково заселеною лише рубідієм (Табл. 5.13). Така нерівномірність заселення кристалографічних позицій цими атомами зумовлена різними координаційними «можливостями» даних атомів і може вказувати на важливу роль рубідію у формуванні кристалічного каркасу лангбейнітового типу, при цьому атоми натрію виступають, як катіон-компенсатори заряду аніонної підгратки.

Формування позиції M^1 передбачає розміщення навколо цього атому 6 змішаних (Fe/Ti)O₆-октаєдрів з утворенням 9 зв'язків з атомами кисню. При цьому довжини зв'язків M^1 -O знаходяться в межах значень 2,89-3,10 Å. Стосовно позиції M^2 , яка є 12 координованою атомами кисню з довжинами зв'язків (Rb/ M^2)-O в межах значень 2,87-3,23 Å, тому перебування в ній атомів натрію є менш ймовірним.

Слід відмітити, що довжини зв'язків (Rb/M^I)-O в обох типах оксигенових поліедрів є близькими до відповідних для раніше розглянутого Rb₂TiFe(PO₄)₃, що вказує на відсутність впливу присутності незначної кількості атомів натрію на геометрію оксигенового оточення атомів лужних металів. Очевидно це й накладає обмеження для підвищення ступеня входження атому натрію в структуру лангбейніту та додатково підтверджує його роль лише, як катіона компенсатора заряду аніонної підґратки.

Розглянемо більш детально вплив присутності натрію на геометрію оксигенових поліедрів полівалентних металів ((Fe/Ti)O₆). Для цього проаналізуємо та порівняємо значення довжин зв'язків (Fe/Ti)-O в обох типах поліедрів та ступені їх деформації (Δ) для фосфатів Rb₂TiFe(PO₄)₃ та Na_{0,12}Rb_{1,88}Fe_{0,74}Ti_{1,26}(PO₄)₃. В (Fe/Ti)O₆-октаедрах межі значень довжин зв'язків та ступінь деформації поліедрів, відповідно, становлять: 1,95-1,968 Å та $2,11 \cdot 10^{-5}$ для Na_{0,12}Rb_{1,88}Fe_{0,74}Ti_{1,26}(PO₄)₃ і 1,95-1,981 Å та $4,03 \cdot 10^{-5}$ для Rb₂TiFe(PO₄)₃. Для (Fe/Ti)O₆-октаедрів: d((Fe/Ti)-O)=1,95-1,962 Å і $\Delta = 6,5 \cdot 10^{-6}$ для Na_{0,12}Rb_{1,88}Fe_{0,74}Ti_{1,26}(PO₄)₃ та 1,961-1,963 Å і $3,4 \cdot 10^{-7}$ для Rb₂TiFe(PO₄)₃. Аналіз цих даних показав, що входження натрію до складу фосфату призводить до незначного зменшення довжин зв'язків (Fe/Ti)-O в обох (Fe/Ti)O₆-октаедрах та збільшення ступеня деформації (Fe/Ti)O₆-октаедру. Це вказує на можливість ціленаправленого впливу на деформацію основних структурних одиниць каркасу шляхом підбору певних пар лужного металу, що в подальшому матиме безпосередній вплив на властивості.

У випадку пар лужних металів Rb-K та Na-K (Rb – 1,63 Å (к.ч. 9), 1,72 Å (к.ч. 12), K – 1,55 Å (к.ч. 9), 1,64 Å (к.ч. 12) та Na – 1,08 Å (к.ч. 6 – найбільш характерне), 1,24 Å (к.ч. 9 – рідко зустрічається)) різниця в йонних радіусах є суттєво меншою, однак ключову роль у формуванні лангбейнітових фаз K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO₄)₃ та Na_{0,31}K_{1,69}FeTi(PO₄)₃ відіграють катіони калію про що свідчить його суттєво більша кількість в складі синтезованих фосфатів, а також формування фази на основі пари Ti-Al, чого не спостерігалося у випадку чистих рубідієвих систем (Розділ 4).

Розглянемо більш детально вплив присутності більших за розміром атомів рубідію чи менших – натрію в структурах калієвмісних лангбейнітів на локальне оксигенове оточення каркасоформуєчих блоків. Слід відмітити, що ступінь заміщенням атомів калію рубідієм є дещо вищим у порівнянні з заміщенням атомів калію натрієм. При цьому зафіксований нерівномірний розподіл атомів лужних металів по кристалографічних позиціях, що обумовлено різною природою лужних металів. А саме, більші за розмірами атоми рубідію в більшій мірі заселяють дванадцятикоординовану позицію (M^I1), в той час, як атоми натрію – дев'ятикоординовану (M^I2) (Табл. 5.13). Отже, при формуванні лангбейнітового каркасу за участю калію та більшого за розміром рубідію відбувається зменшення ступеня деформації обох типів змішаних каркасоформуєчих поліедрів $(Ti/Fe)O_6$, а за участю натрію-калію, навпаки, відповідні поліедри є більш деформованими (Табл. 5.14).

Ці результати вказують на можливість ціленаправлено регулювати ступінь деформації каркасоформуєчих елементів (локальне оточення полівалентних металів) шляхом варіювання природи пар атомів лужних металів, що в подальшому дозволить впливати на властивості фосфатів, зокрема люмінесцентні.

Таблиця 5.14

Ступені деформації оксигенових поліедрів полівалентних металів $(Ti/Fe)O_6$ ($\Delta \cdot 10^{-5}$) у досліджених структурах $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$ і $Na_{0,31}K_{1,69}FeTi(PO_4)_3$ та відомої $K_2FeTi(PO_4)_3$ [80].

Поліедр	$K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$	$Na_{0,31}K_{1,69}FeTi(PO_4)_3$	$K_2FeTi(PO_4)_3$
$(Ti/M)1O_6$	1,09	11,4	2,55
$(Ti/M)2O_6$	3,43	3,42	5,94

У розчин-розплавах системи $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3$ одержано два типи монокристалів в залежності від вихідного мольного співвідношення $(Rb+K)/P$: рожевого кольору – за значення $(Rb+K)/P=0,9$ та фіалкового – при $(Rb+K)/P=1,0$. Фіалковий колір останніх зумовлений присутністю в їх складі

тривалентного титану. Для монокристалів $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$ та $K_{1,47}Rb_{0,53}Fe_{0,63}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}(PO_4)_3$ досліджено особливості будови. Слід відмітити, що мольне співвідношення лужних металів (Rb/K) у складі синтезованих монокристалів залишається незмінним та становить $\sim 0,59$. Однак незначне зростання кількості лужних металів у вихідному розплаві викликає самочинне відновлення чотиривалентного титану та включення тривалентного титану в фосфатну матрицю. Очевидно це зумовлено більшим впливом лужних металів на локальне кисневе оточення каркасоформуючих блоків полівалентних металів в момент структуроформування. Поява тривалентного титану призводить до незначної зміни в розподілі атомів феруму по кристалографічних позиціях. У випадку фосфату $K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$ реалізується рівномірне заселення позицій атомами феруму ($\sim 0,46$), в той час як, в структурі $K_{1,47}Rb_{0,53}Fe_{0,63}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}(PO_4)_3$ більше атомів феруму розміщується в позиції (Ti/Fe)1.

Аналіз довжин зв'язків (Ti/Fe)-O для обох позицій (Ti/Fe) у структурі $K_{1,47}Rb_{0,53}Fe_{0,63}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}(PO_4)_3$ показав, що Ti^{3+} переважно заселяє позицію (Ti/Fe)1.

Для нового синтезованого фосфату $K_{1,45}Rb_{0,46}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ встановлено, що ключову роль у формуванні каркасу виконують катіони калію, про що свідчить його значний вміст у складі фосфату та відсутність фази такого складу на основі рубідію. Раніше був отриманий калієвмісний аналог $K_2AlTi(PO_4)_3$ та досліджено його будову [147]. Було показано, що його кристалічний каркас побудований з двох типів змішаних (Al/Ti) O_6 -октаєдрів, деформація (Al/Ti)1 O_6 є більшою ($\Delta=9,75 \cdot 10^{-5}$), ніж (Al/Ti)2 O_6 ($\Delta=2,6 \cdot 10^{-5}$), що автори пов'язують з різним ступенем заселення позицій Al/Ti атомами титану – 0,566 для (Al/Ti)1 та 0,434 для (Al/Ti)2. Детальний аналіз особливостей будови синтезованого фосфату, що містив пару лужних металів, показав, що часткове заміщення атомів калію рубідієм у випадку $K_{1,45}Rb_{0,46}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$, призводить до незначного зменшення ступеня деформації поліедру (Al/Ti)1 O_6 ($\Delta=6,1 \cdot 10^{-5}$) та рівномірного заселення

позицій атомами алюмінію. Вплив присутності рубідію в структурі фосфату відображається і на локальному оточенні атомів фосфору, що реалізується у формуванні практично правильних тетраедрів PO_4 (три рівних зв'язки P-O довжиною 1,531 Å та один 1,523 Å), в той час, як в калійвмісному фосфаті усі зв'язки P-O є різними, а значення їх довжин знаходяться в межах 1,524-1,540 Å).

Аналіз довжин зв'язків (Rb/K)-O в обох типах оксигенових поліедрів $(Rb/K)O_x$ показав, що заміщення атомів калію атомами рубідію зі ступенем 0,37 та 0,08 для позиції (Rb/K)1 та (Rb/K)2, відповідно практично не впливає на оксигенове оточення атомів лужних металів. Довжини зв'язків (Rb/K)-O в $(Rb/K)O_9$ -поліедри ($d(Rb/K)-O = 2,84-3,06\text{Å}$) та $(Rb/K)O_{12}$ -поліедри ($d(Rb/K)-O = 2,84-3,20\text{Å}$) є такими ж як і у випадку калійвмісного фосфату (в $K1O_9$ -поліедри – $d(K-O) = 2,84-3,06\text{Å}$ та в $K2O_9$ -поліедри – $d(K-O) = 2,85-2,977\text{Å}$). Для структури $K_2AlTi(PO_4)_3$ особливістю оточення атомів калію в позиції K2 є наявність трьох атомів кисню на відстані 3,217 Å, які автори розглядають, як слабкі контакти. В нашому випадку присутність в цій позиції більшого за розмірами атомів рубідію з більшою координаційною ємкістю сприяє формуванню цих додаткових трьох зв'язків.

Таким чином, аналіз локального оточення позицій каркасоформуєчих атомів для дослідженого фосфату $K_{1,45}Rb_{0,46}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$ та відомого аналогу $K_2AlTi(PO_4)_3$ [147] показав, що часткове заміщення атомів калію атомами рубідію впливає на локальне оточення каркасоформуєчих атомів (полівалентних металів та фосфору) зменшуючи ступінь деформації їх оксигенових поліедрів. В підтвердження наявності такого впливу є експериментальний факт неможливості одержання лангбейнітової фази на основі алюмінію та титану за участю рубідію. Ймовірно в умовах розчин-розплавної кристалізації, формування лангбейнітового каркасу зі змішаних $(M/Ti)O_6$ -поліедрів супроводжується зміною їх деформації, яка у випадку великих за розмірами атомів рубідію є більш суттєвою. Однак, для змішаних $(Al/Ti)O_6$ -поліедрів, що характеризуються більшою жорсткістю щодо

деформації, вплив катіонів рубідію на формування лангбейнітового типу каркасу є обмеженим.

5.5 Короткі висновки

1. Результати структурних досліджень складних фосфатів $K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$ та $K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$ показали, що їх каркаси побудовані з подібних будівельних блоків $[Ti_2(PO_4)_3]$, однак принцип їх зв'язування залежить від природи лужного атому (радіусу та координаційної ємності): значні координаційні можливості атомів калію сприяють їх поєднанню у високосиметричні каркаси, а для натрію, незначних розмірів реалізується їх зв'язування вздовж осі *c* з формуванням каркасу NASICON-го типу.
2. Аналіз будови синтезованих фосфатів $Rb_2M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ і $(Rb/K)_xM^{II}_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ та відомих калійвмісних аналогів показав, що формування лангбейнітового каркасу за участю атомів рубідію на основі пари $Ti-M^{II}$ призводить до незначних змін в координаційному оточенні полівалентних металів – подовження довжин зв'язків $(M^{II}/Ti)-O$, а у випадку магнійвмісного фосфату викликає зміну в заселенні кристалографічних позицій атомом двовалентного металу.
3. Структурні дослідження фосфатів на основі пари $Ti-M^{III}$ показали, що ступені деформації основних будівельних блоків (Ti/M^{III} -октаєдрів та PO_4 -тетраєдрів) та принципи їх зв'язування в тривимірні каркаси залежать від природи лужного металу:
 - для натрійвмісних фосфатів основні будівельні блоки $[(Ti/M^{III})_2(PO_4)_3]$ орієнтовані вздовж осі *c* ромбоєдричної комірки NASICON-го типу;
 - для рубідійвмісних фосфатів зростання координаційної ємності лужного металу впливає на геометрію основних будівельних одиниць кристалічного каркасу та сприяє зв'язуванню блоків $[(Ti/M^{III})_2(PO_4)_3]$ вздовж діагоналей кубічної комірки лангбейнітового типу.

- у випадку фосфатів, що містять комбінації лужних металів встановлено, що атом більших розмірів (Rb) в значній мірі впливає на ступінь деформації основних будівельних елементів кристалічного каркасу (кисневих поліедрів полівалентних металів та фосфору), а у випадку, малого за розмірами натрію такий вплив відсутній.

РОЗДІЛ 6.

Електропровідні властивості синтезованих фосфатів NASICON-ового структурного типу

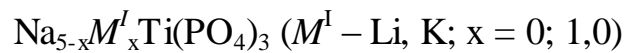
На сьогодні одним, з найбільш перспективних напрямків практичного застосування фосфатів лужних та полівалентних металів NASICON-го структурного типу є створення на їх основі йонпровідних матеріалів.

В більшості випадків дослідження направлені на встановлення взаємозв'язку між складом та природою каркасоформуєчих металів, що в свою чергу дозволяє регулювати кількісний вміст катіонів-компенсаторів – носіїв заряду та електропровідні властивості (величини активаційного бар'єру руху носіїв заряду) для нових сполук і композитів. Однак, важливим також є встановлення впливу заміщення атомів натрію атомами інших лужних металів (більших чи менших за розмірами, ніж натрію) на провідні властивості фосфатів.

З метою встановлення таких кореляцій, а також впливу складу фосфатів на їх провідні властивості синтезовано зразки складу $\text{Na}_{5-x}\text{M}'_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та досліджено їх провідні властивості, результати яких представлено у даному розділі.

Нещодавно у роботі [64] було представлено результати дослідження провідних властивостей складних фосфатів NASICON-го структурного типу на основі дво- та тривалентних металів та показано, що найвищі показники провідності є характерними для $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (пр.гр. *R-3c*). З метою встановлення впливу заміщення атомів натрію атомами калію чи літію в матриці фосфату на основі кобальту та феруму на провідні властивості фосфатів складу $\text{M}'_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M' – Li, K; $x = 0,2, 0,3, 0,5$ та $1,0$) було проведено їх синтез та досліджено властивості, результати яких наведено нижче.

6.1. Дослідження електропровідних властивостей фосфатів



Синтез фосфатів складу $\text{M}'_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' - \text{Li, K, } x = 0-1$) здійснено методом розплавного синтезу. Взаємодія відбувалася у відповідності до схеми:



Гомогенізацію вихідної суміші компонентів проводили при 1000°C на протязі 4 годин, після чого одержаний розплав заморожували при кімнатній температурі та використовували у подальшому при дослідженні провідних властивостей.

Було застосовано метод імпедансної спектроскопії, який базується на аналізі відгуку досліджуваної речовини на прикладене зовнішнє змінне (як правило синусоїдальне) електричне поле. Реакція зразку може бути обумовлена суперпозицією ряду мікроскопічних процесів руху електрично заряджених частинок – іонів, електронів і дірок, вакансій та ін., які призводять до макроскопічного відгуку речовини. Остання проявляється у вигляді загального струму, що проходить через вимірюючу комірку. Дані, які можна отримати з аналізу частотних спектрів імпедансу діляться на три категорії: ті, що притаманні власне речовині, ті що характеризують межі розділу між кластерами, доменами та зернами в гетерогенних системах, а також явища, що відбуваються на межі електрод–речовина.

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.

Якщо на зразок подається змінна напруга $U = U_0\exp(j\omega t)$, тоді в зовнішньому вимірювальному ланцюзі виникає струм $I = I_0\exp(j\omega t + \varphi)$, амплітуда якого I_0 та зсув фаз φ будуть обумовлюватися властивостями матеріалу зразка (j – уявна одиниця, $\omega = 2\pi\nu$ – кругова частота, ν – частота, t –

час, U_0 – амплітуду зовнішньої напруги). Повний комплексний опір (імпеданс) Z системи електроди-зразок визначається як:

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

де $\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\varphi)$ та $\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin(\varphi)$ – дійсна та уявна компоненти імпедансу.

Обидві компоненти імпедансу є функціями частоти, тому графічна залежність $Z(\omega)$ може бути представлена в параметричній формі у вигляді залежностей Z'' від Z' , які називають спектрами комплексного імпедансу або діаграмами Найквіста. Аналіз таких залежностей дозволяє представляти зразок з електродами (комірка) у вигляді еквівалентних ланцюгів складених із елементарних радіотехнічних елементів, кожному із яких надається певний фізичний зміст. Тобто, кожний компонент ланцюга характеризує той чи інший реальний фізичний елемент комірки. На практиці поведінка реальних систем тільки у деяких випадках може бути описана за допомогою елементарних комірок. Тому, вводяться елементи, поведінка яких залежить від частоти так званих елементів із розподіленими параметрами. Так для опису характеристик твердих електролітів часто використовується так званий елемент постійної фази (constant-phase element – CPE). Імпеданс CPE елемента описується за допомогою модельних параметрів α та Q як

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

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

Частотні характеристики зразків вимірювались при фіксованих температурах в діапазоні 30–10⁷ Гц. Застосовувався метод безпосереднього осцилографування кривих синусоїдальної напруги (Oscilloscopic methods for direct measurement [148]), які надходять на вхід вимірювальної комірки та струму в ланцюзі (Рис. 6.1).

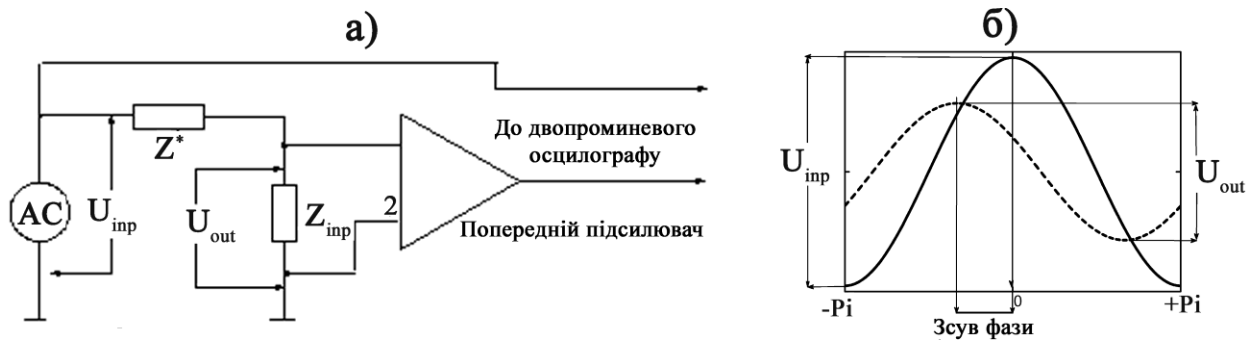


Рисунок 6.1. Загальна схема вимірювання – а; зображення на екрані двохпроменевого осцилографа.

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 , внесений зразком. По значеннях цих величин та геометричних параметрах зразка можна визначити дійсні та уявні компоненти імпедансу:

$$Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\varphi), \quad (6.1),$$

$$Z''(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\varphi) \quad (6.2).$$

Електропровідності на змінному струмі:

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{|Z(\omega)| \cos(\varphi)} \frac{L}{S} \quad (6.3),$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{1}{|Z(\omega)| \sin(\varphi)} \frac{L}{S} \quad (6.4);$$

діелектричної проникності:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\sin(\varphi) L}{\varepsilon_0 \omega |Z| S}, \quad (6.5),$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\cos(\varphi) L}{\varepsilon_0 \omega |Z| S}; \quad (6.6);$$

та електричного модулю:

$$M'(\omega) = \varepsilon_0 \omega |Z| \sin(\varphi) \frac{S}{L}, \quad (6.7),$$

$$M''(\omega) = \varepsilon_0 \omega |Z| \cos(\varphi) \frac{S}{L}. \quad (6.8);$$

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

Дана методика не дозволяє визначати величину φ з точністю більшою ніж 0,035 rad. Тому коли значення φ ставали меншими 0,1 rad у діапазоні частот $f < 30$ kHz застосовувався фазовий детектор (B2-3), що завищувало чутливість вимірювання на порядок. При частотах $f > 50$ kHz, для аналогічної мети використовувався метод резонансу коливального контуру (TESLA). В усіх випадках значення вимірювального опору R вибиралося не більше ніж 0.01 від величини $|Z(\omega)|$, що виключало його вплив на результати вимірювання в усьому діапазоні частот. При частотах більших за 10^5 Гц в значення $|Z(\omega)|$ та φ вносилися поправки, які дозволяли врахувати паразитні індуктивності та ємності елементів вимірювальної схеми.

На рисунках 6.2-6.4 показані залежності уявної компоненти імпедансу $Z''(\nu)$ від його дійсної компоненти $Z'(\nu)$ виміряні в інтервалі температур від 175 до 575°C – криві Найквіста. На кожному з цих рисунків відмічено, що при зростанні температури відбувається значна трансформація кривих, однак вони добре моделюються еквівалентною схемою з двох послідовних ланцюжків із паралельно підключеним звичайним опором r та елементу CPE та послідовного з ними невеликого опору (Рис. 6.5). Взагалі, такий перехід від слабо деформованого напівкола (т.з. “arc”) при низьких значеннях температури до значно деформованого відрізка дуги з сильним низькочастотним викидом при зростанні температури характерне для багатьох матеріалів типу NASICON [149-151].

Можливо підібрати нескінченну кількість варіантів еквівалентних схем побудованих з елементарних та нелінійних елементів, але на практиці потрібно вибирати ту, яка, по-перше, найбільш адекватно відповідає передбачуваній нами реальній фізичній структурі зразка, а по друге буде найпростішою. Припускаємо, що в нашому випадку, один з ланцюгів відповідає за притаманні даному матеріалу властивості $-r_{\text{own}}\text{-CPE}_{\text{own}}$, а другий за структуру зразка, наприклад, мікрокристалічні домени, подвійні шари та інші ефекти $-r_{\text{ext}}\text{-CPE}_{\text{ext}}$, а опір r_{el} – невеликий, можливо, обумовлений слабкою складовою вкладу електронів і дірок в струм витіку через електроди.

Ясно, що за особисті властивості даного типу матеріалу відповідає високочастотна гілка еквівалентної схеми, тому для подальшого розрахунку власної або питомої електропровідності вибирається відповідний опір r_{own} . Значення питомої електропровідності на постійному струмі визначається через залежну від температури величину опору r_{own} та геометричний параметр зразка L/S за формулою:

$$\sigma_{dc} = \frac{L}{r_{own}S}. \quad (6.9)$$

Питома електропровідність у більшості робіт по імпедансному аналізу називається електропровідністю на постійному струмі тому вводиться індексна позначка “dc” - “direct current”, на відміну від змінної напруги “ac” – “alternating current”.

По експериментальних даних модуля імпедансу $|Z|$ та кута зсуву фаз φ за формулами (6.1) і (6.2) були вираховані значення дійсної, $Z'(v)$ та уявної, $Z''(v)$ компоненти імпедансу.

На рисунку 6.2а наведені залежності годографу імпедансу (криві Нейквіста) одержаних при проведенні вимірювань за різних температур для фосфату $Na_5Ti(PO_4)_3$. Для температур 175 до 575°C високочастотні ділянки спектра показані на рисунку 6.2б. Це дозволяє обрахувати, опір і в подальшому розрахувати власну електропровідність матеріалу, яка буде залежати від T . Тут окрім експериментальних даних та кривих їх підгонки під еквівалентну схему (Рис. 6.4) наведені частини півкіл які відповідають окремим ланцюгам $r_{own} - CPE_{own}$ та $r_{ext} - CPE_{ext}$. Координата точки їх дотику одна до іншої по осі дійсної компоненти імпедансу дорівнює $r_{own} = 1.247 \cdot 10^5 \Omega$. При температурі 175°C (Рис. 6.2) низькочастотна ділянка годографу частково має близьку до ідеальної форму півкола з невеличкою “шпорою”, яка обумовлена опором на електроді, r_{el} . Високочастотна ділянка сильно деформована, величини її уявних компонент значно поступаються низькочастотній ділянці годографу.

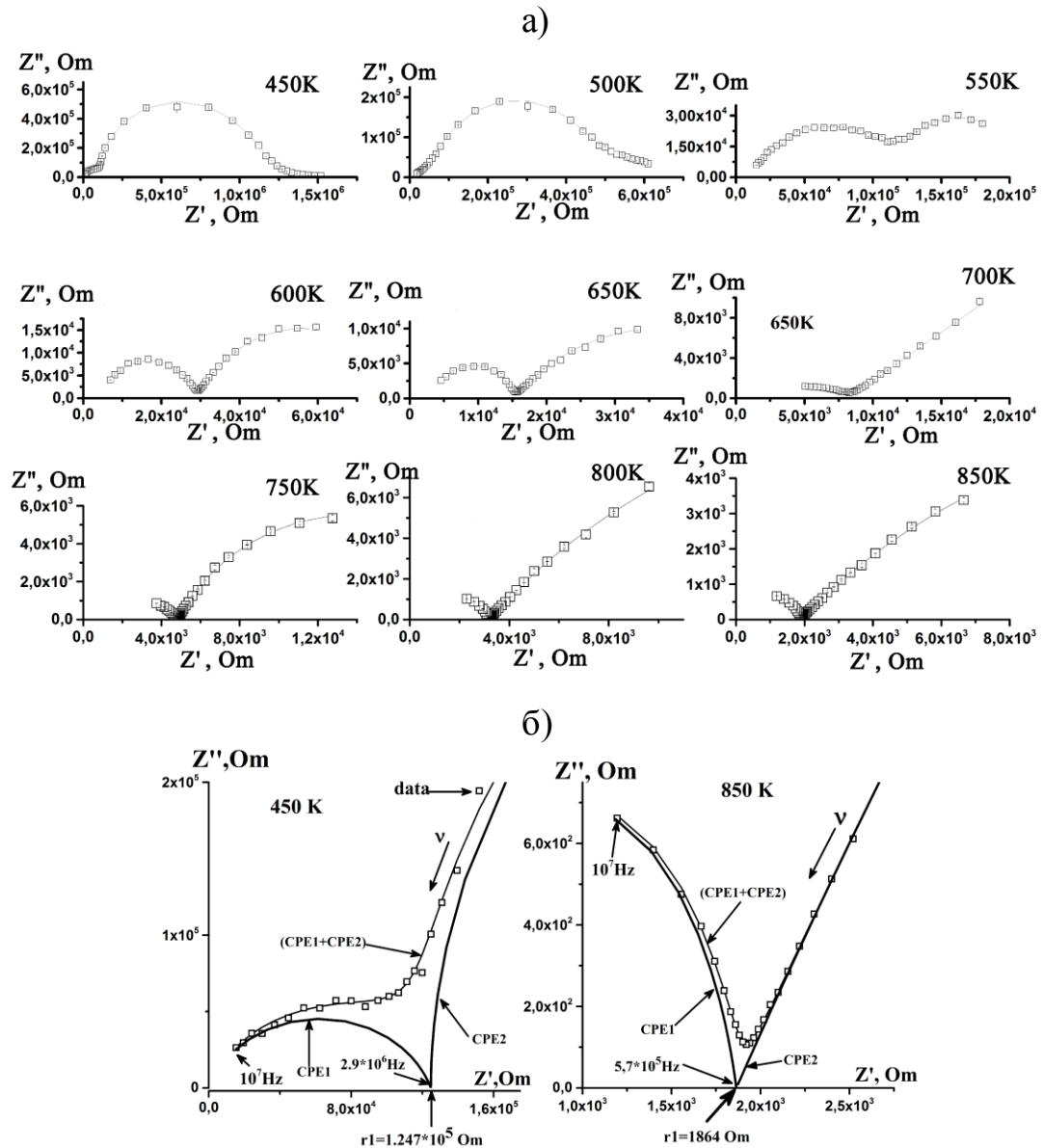


Рисунок 6.2. Повні криві Найквіста при різних температурах (а) та їх високочастотні ділянки при температурах 175°C та 575°C для фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (експериментальні дані позначені квадратами, криві підгонки цих даних до запропонованої еквівалентної схеми позначені лініями).

Для фосфату $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ на годографі імпедансу (Рис. 6.3) при температурі 175°C можна досить чітко розрізнити два півкола, що описують поведінку обох ланцюгів $r_{\text{own}} - \text{CPE}_{\text{own}}$ і $r_{\text{ext}} - \text{CPE}_{\text{ext}}$. Причому, в даному випадку, знайдений підгонкою параметрів опір на електроді $r_{\text{el}} = 0$ і “шпора” ним обумовлена не з’являється. При подальшому підвищенні температури значення параметру r_{el} залишається на багато меншим за r_{ext} і може взагалі не

братися до уваги. При температурах більших за 275°C добре виділяється півколо – $r_{\text{own}}-CPE_{\text{own}}$, а компонента обумовлена ланцюгом $r_{\text{ext}}-CPE_{\text{ext}}$, проявляється малим відрізком дуги. Залишкова частина другого півкола на графіку не спостерігається, тому що відповідні їй частоти лежать за межами застосованого частотного діапазону (≤ 30 Гц).

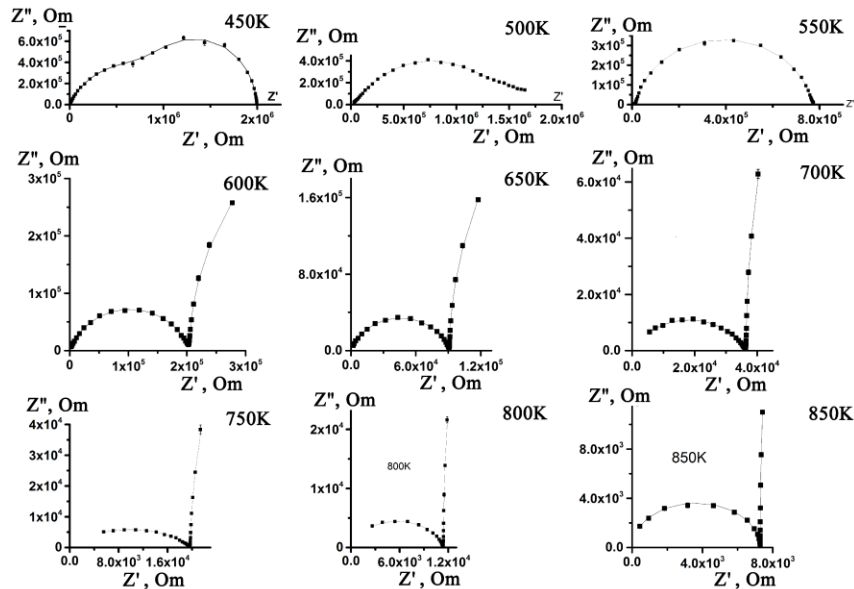


Рисунок 6.3. Годографи імпедансу (криві Найквіста) для фосфату $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$.

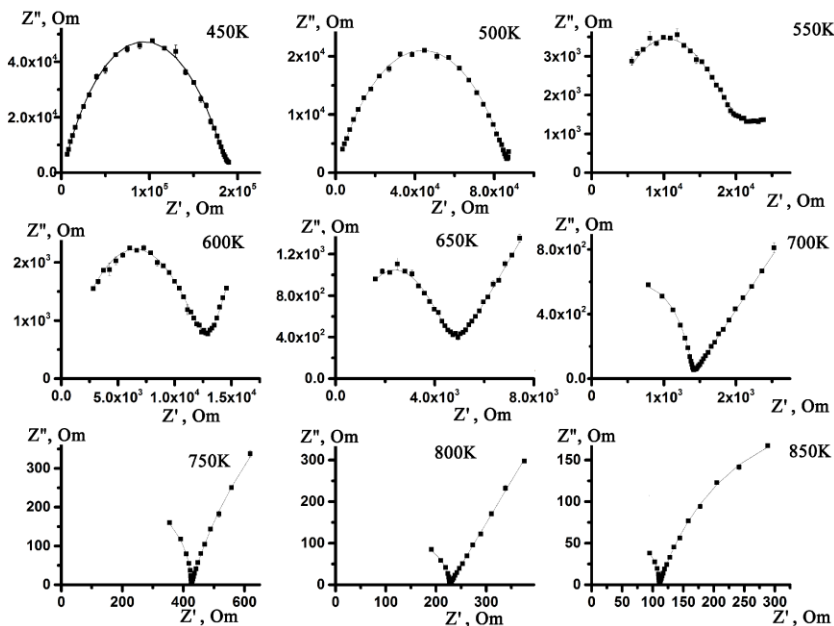


Рисунок 6.4. Годографи імпедансу (криві Найквіста) для фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$.

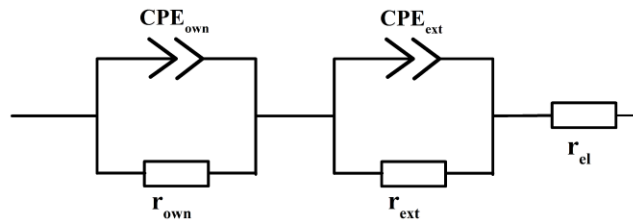


Рисунок 6.5. Еквівалентна схема для моделювання електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів.

Для фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ при температурах менших за 325°C слабо деформовану верхню частину півкола (Рис. 6.4), яка при підвищенні температури вище 325°C поступово трансформується у картину характерну для двох вище розглянутих матеріалів: ліву (високочастотну) та праву (низькочастотну), які відповідають ланцюгам $r_{\text{own}}\text{--CPE}_{\text{own}}$ і $r_{\text{ext}}\text{--CPE}_{\text{ext}}$ відповідно.

На основі визначених за підгонкою параметрів величин активних опорів r_{own} та геометричного параметру L/S , були розраховані значення питомої електропровідності досліджуваних матеріалів в діапазоні температур 175 до 575°C . Одержані результати представлені на рисунку 6.6. Як видно з рисунку, електропровідність фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ є практично на порядок вищою за відповідні характеристики для чистого натрійвмісного фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$. Ці дані вказують на можливість впливу на електропровідні властивості фосфатів NASICON-го типу шляхом заміни натрію меншими за розмірами, а відповідно і більш рухливими атомами літію.

За наведеними графіками розраховані значення енергій активації питомої електропровідності, які наведені в таблиці 6.1. 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, тому розрахунок E_a проведено для двох областей – низьких температур та високих.

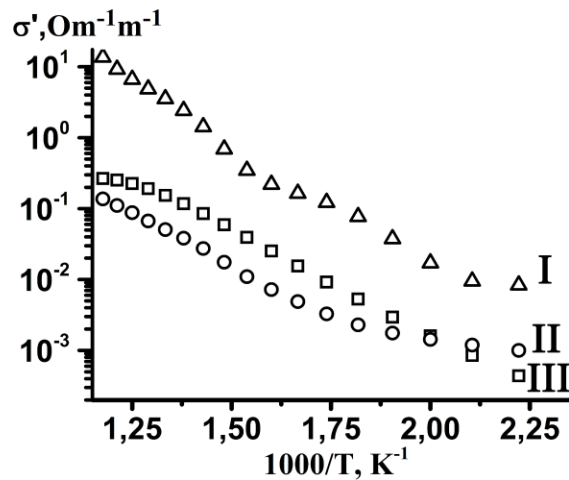


Рисунок 6.6. Температурна залежність питомої електропровідності для фосфатів $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ (II) та $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (III).

Таблиця 6.1.

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

Фосфат	$\sigma_{\text{dc}}, \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ (175°C)	$\sigma_{\text{dc}}, \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ (575°C)	$E_{\text{сown}}, \text{eV}$	
			175°C	575°C
$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	$4,08 \cdot 10^{-4}$	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

Аналіз одержаних результатів показав, що при температурі 575°C електропровідність фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ на порядок перевищує відповідні характеристики для $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ (Табл. 6.1). Однак енергія активації електропровідності для $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ є дещо вищою у порівнянні з відповідною для $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$. При температурі 175°C електропровідність $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ перевищує в 15 разів відповідні характеристики для чистого натрійвмісного фосфату та відповідного натрій-калійвмісного.

На рисунках 6.7–6.9 наведено частотні залежності уявних компонент імпедансу ($Z''(\nu)$) та діелектричного модулю, $M'(\nu)$ розраховані по формулам (6.2) та (6.8) за одержаними експериментально величинами $|Z|$ та ϕ у досліджених матеріалах.

Криві частотної залежності $Z''(\nu)$ є уширеними, максимумами яких зміщуються у високочастотну частину спектру при підвищенні температури. У випадку фосфатів $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ при температурах вищих за 520°C , ці максимумами, взагалі виходять за межу доступного для використаної експериментальної методики діапазону – 10^7Гц . Зростання температури призводить також, до появи у низькочастотній області широкого плеча, амплітуда якого згодом починає перевищувати висоту самого піка. Поява плеча може бути пов'язаною з поляризацією електродів та з міждоменними границями.

Аналіз залежності уявної компоненти діелектричного модуля від частоти вказує на їх синхронне зростання при збільшенні частоти. На кривій виділяються перегини або слабо виражені піки. У випадку $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ такі особливості не спостерігаються взагалі. Для фосфатів $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ вдалося виділити у чистому вигляді смуги $M''(\nu)$, які по частоті максимумів близькі до максимумів уявної компоненти імпедансу. Оскільки ці максимумами різняться не більше ніж на 0,25 декади по частоті, тому можна зробити висновок, що вони відповідають об'ємним, тобто притаманним даним матеріалам властивостям.

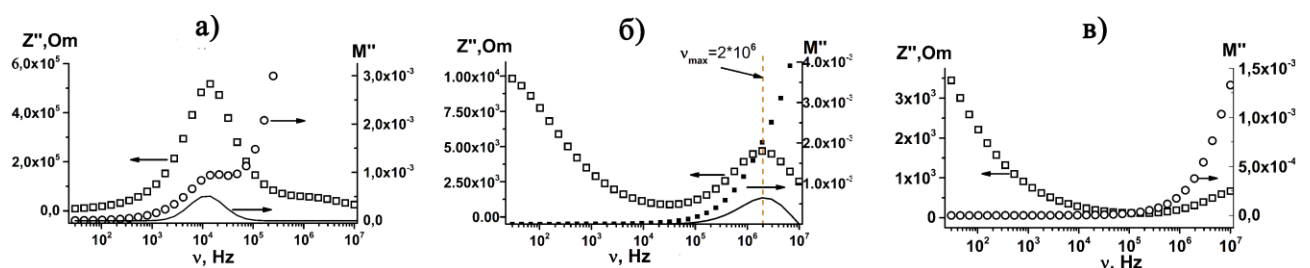


Рисунок 6.7. Частотні залежності уявних компонент імпедансу ($Z''(\nu)$), діелектричного модуля ($M''(\nu)$) та виділеного піку модуля для $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ при температурах 175°C (а), 375°C (б) та 575°C (с).

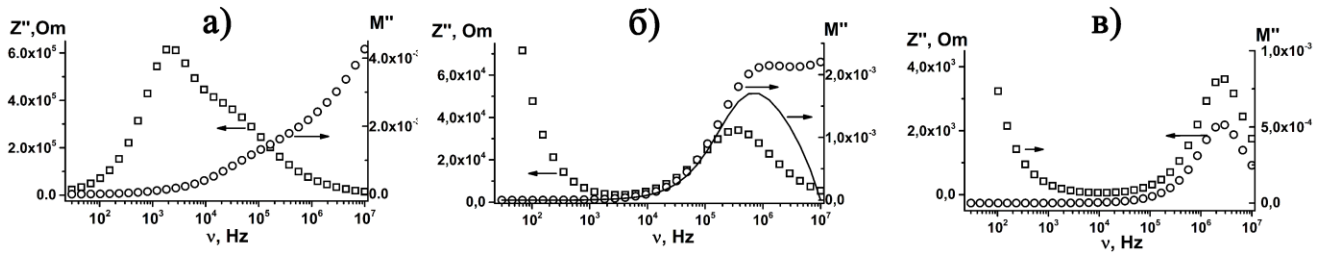


Рисунок 6.8. Частотні залежності уявних компонент імпедансу ($Z''(\nu)$), діелектричного модулю ($M''(\nu)$) та виділеного піку модуля для $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ при температурах 175°C (а), 375°C (б) та 575°C (с).

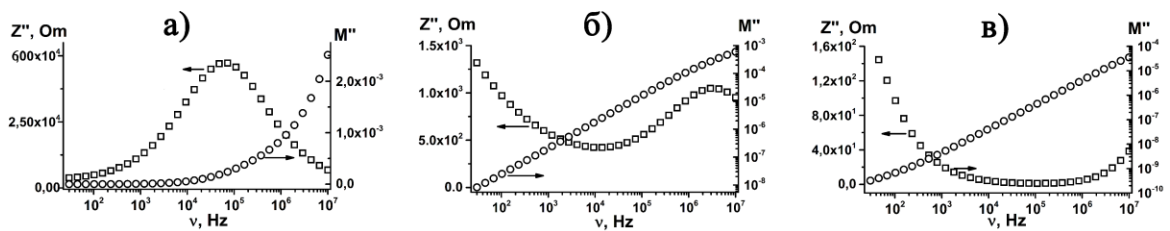


Рисунок 6.9. Частотні залежності уявних компонент імпедансу ($Z''(\nu)$), діелектричного модулю ($M''(\nu)$) для $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ при температурах 175°C (а), 375°C (б) та 575°C (с).

За формулами (6.3) та (6.5) розраховані температурно-частотні залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі $\sigma'(\nu)$ та діелектричної проникності $\epsilon'(\nu)$. Одержані результати приведено на рисунках 6.10–6.12 у вигляді 3D-графіків з незалежними змінними T та ν . В усіх досліджених фосфатах спостерігається збільшення електропровідності при зростанні частоти та температури. Частотна залежність $\sigma'(\nu)$ сильніше виражена при низьких значеннях температури, ніж при високих. У більшості випадків вона може бути кількісно представлена за допомогою виразу $\sigma'(\nu) = \sigma_0[1 + (\nu/\nu_0)^n] + A*\nu^s$, де $0 < n \leq 1$ і $s \sim 1$ [152-153]. З іншого боку діелектрична проникність виявляє значний ріст при підвищенні температури та зменшенні частоти. Останнє, обумовлено блокуючим ефектом на електродах при низьких частотах ($\nu < 10^2$ Гц) та процесами на границях структурних утворень типу доменів на частотах $10^2 < \nu < 10^5$ Гц.

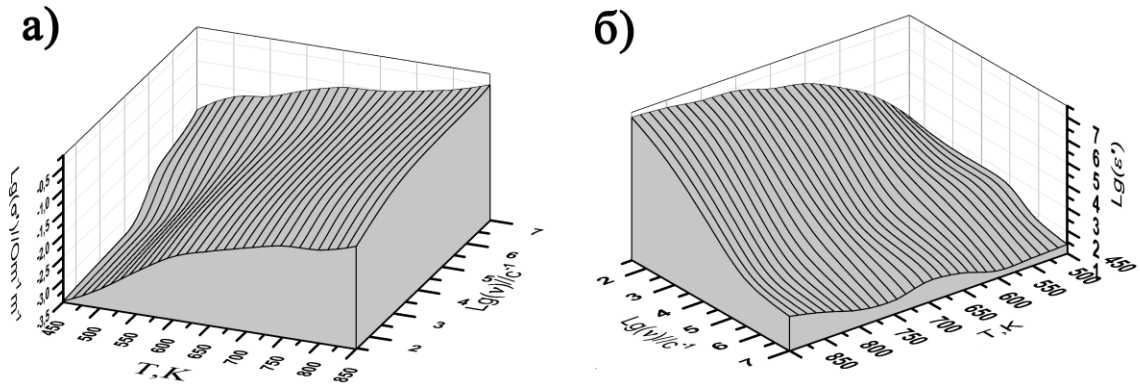


Рисунок 6.10. Температурні та частотні залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі $\sigma'(\nu)$ - (а) та діелектричної проникності $\epsilon'(\nu)$ - (б) для фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

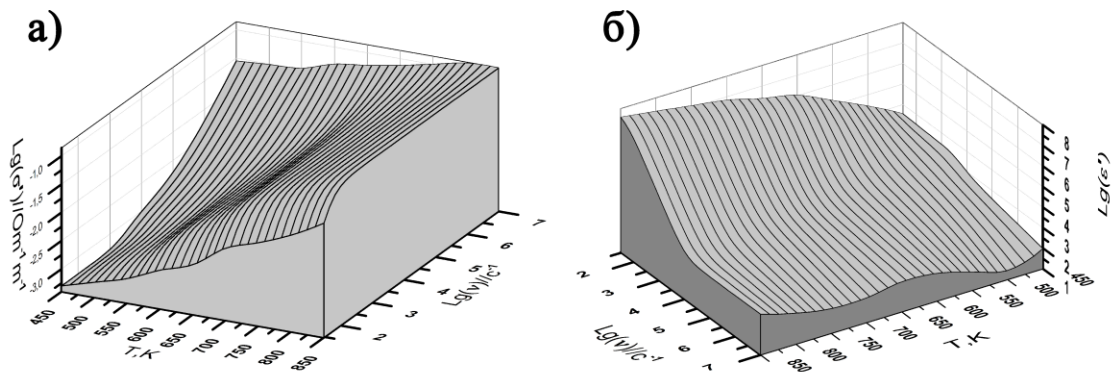


Рисунок 6.11. Температурні та частотні залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі $\sigma'(\nu)$ - (а) та діелектричної проникності, $\epsilon'(\nu)$ - (б) для $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$.

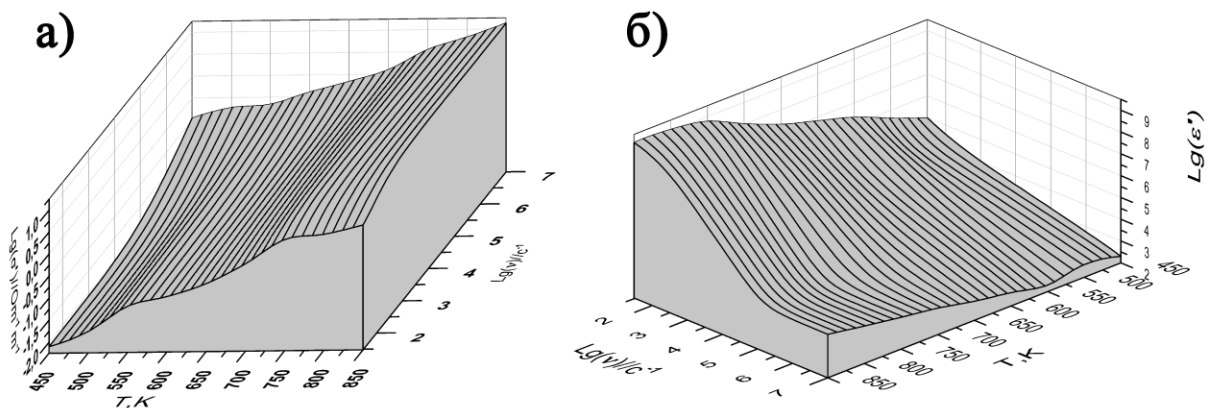
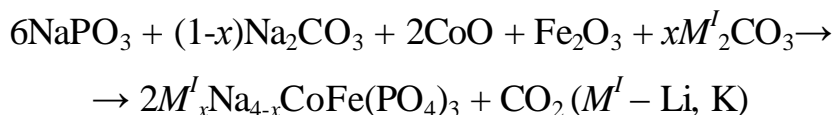


Рисунок 6.12. Температурні та частотні залежності дійсних компонент електропровідності на змінному струмі, $\sigma'(\nu)$ - (а) та діелектричної проникності, $\epsilon'(\nu)$ - (б) для фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$.

6.2 Синтез та провідні властивості фосфатів складу
 $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M^I – Li, K; $x = 0,2, 0,3, 0,5$ та $1,0$).

Досліджені фосфати одержано методом розплавного синтезу у відповідності до схеми:



Для підтвердження збереження типу каркасу при частковому заміщенні атомів натрію, меншим чи більшим за розміром іншим лужним металом (літієм та калієм, відповідно) одержані стехіометричні стекла відпалювали при температурі 600°C та аналізували методом порошкової рентгенографії.

За даними порошкової рентгенографії для одержаних стекел встановлено їх низький ступінь кристалічності, про що свідчить присутність ряду рефлексів незначної інтенсивності на широкому гало в діапазоні $2\theta=25-40^\circ$ (Рис. 6.13а). В той час, як у відпалених зразках спостерігається набір рефлексів, що є характерними для кристалічного $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ представленого у роботі [64]. Рентгенограми індексовано у ромбоєдричній сингонії (пр.гр. $R\bar{3}c$), а розраховані параметри наведено у таблиці 6.2. Для літійвмісних фосфатів параметри комірки зменшуються зі збільшенням ступеня заміщення атомів натрію меншими за розмірами атомами літію (табл. 6.2). Для калійвмісних фосфатів, навпаки параметри комірки зростають зі збільшенням кількості калію.

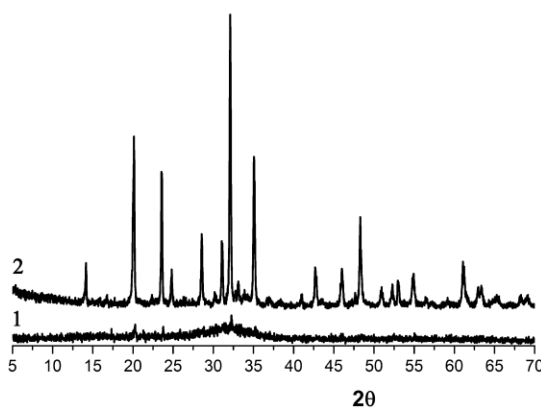


Рисунок 6.13. Рентгенограми скла (1) та кристалічного (2) фосфату $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

Таблиця 6.2.

Розраховані параметри елементарних комірок для фосфатів $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$ (M^I – Li, K) (ромбодрична сингонія, пр.гр. $R3c$).

Фосфат	Параметри комірки, Å	
	a, b	c
$Na_4CoFe(PO_4)_3$	8,849(1)	21,476(1)
$Na_{3,8}Li_{0,2}CoFe(PO_4)_3$	8,610(1)	21,460(2)
$Na_3LiCoFe(PO_4)_3$	8,580(5)	21,439(6)
$Na_{3,8}K_{0,2}CoFe(PO_4)_3$	8,856(7)	23,263(1)
$Na_3KCoFe(PO_4)_3$	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 та свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону (Рис. 6.14). Смуги в області $950-1200\text{ cm}^{-1}$ належать симетричним та асиметричним коливанням PO_4 -тетраєру (ν_{as} та ν_s), а в низькочастотній області $500-650\text{ cm}^{-1}$ відносяться до відповідних деформаційних коливань $\tau_0 \delta(PO)$.

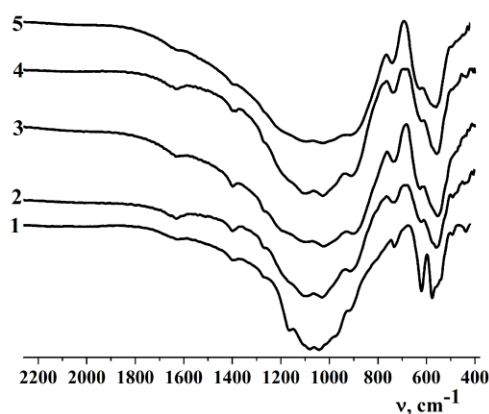


Рисунок 6.14. ІЧ-спектри складних фосфатів: $Na_4CoFe(PO_4)_3$ – 1, $Na_{3,8}Li_{0,2}CoFe(PO_4)_3$ – 2, $Na_3LiCoFe(PO_4)_3$ – 3, $Na_{3,8}K_{0,2}CoFe(PO_4)_3$ – 4, $Na_3KCoFe(PO_4)_3$ – 5.

Таким чином, за даними порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії встановлено формування складних фосфатів

$M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$, що є твердими розчинами заміщення на основі $Na_4CoFe(PO_4)_3$ та є ізоструктурними до ряду відомих аналогів $Na_4M^{II}Fe(PO_4)_3$, M^{II} – Mg, Ni [58-63]. Особливістю будови останніх є формування змішаних $(M^{II}/Fe)O_6$ -поліедрів, які зв'язані між собою PO_4 -тетраедрами в будівельні блоки $[(M^{II}Fe)_2(PO_4)_3]$. Такі блоки поєднані між собою в тривимірну аніонну підгратку, заряд якої нейтралізують атоми натрію, що перебувають в двох типах кристалографічних позицій. Перший тип знаходиться між двома сусідніми блоками $[(M^{II}Fe)_2(PO_4)_3]$, координаційне оточення для атомів в яких формують шість атомів кисню. Інший тип розміщений в порожнинах каркасу для якого реалізується восьмикоординоване оксигенове оточення NaO_8 -поліедри. Аналізуючи особливості будови $Na_4CoFe(PO_4)_3$, можна припустити, що при формуванні літійвмісних твердих розчинів $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$, літій може заміщувати натрій в шестикоординованій позиції, в той час, як більший за розмірами калій, пріорітетніше буде заселяти восьмикоординовану позицію.

Одержані результати провідності та діелектричної проникності при $175^\circ C$ для синтезованих фосфатів $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.5$ та 1.0 , M^I – Li, K) наведено у таблиці 6.3. Найвище значення σ одержано для фосфату $Li_{0.2}Na_{3.8}CoFe(PO_4)_3$, що викликано заміщенням атомів натрію більш рухомими атомами літію. Таким чином, провідність синтезованих фосфатів зумовлена рухом катіонів лужних металів і може бути покращена шляхом часткового заміщення атомів натрію іншим лужним металом

Таблиця 6.3

Результати провідності та діелектричної сприйнятливості для одержаних фосфатів $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$ при $175^\circ C$.

Фосфат	σ' , $Om^{-1}\cdot m^{-1}$	ϵ'
$Na_4CoFe(PO_4)_3$	$1,8\cdot 10^{-3}$	
$Na_{3.8}Li_{0.2}CoFe(PO_4)_3$	$1,7\cdot 10^{-2}$	84
$Na_3LiCoFe(PO_4)_3$	$7,7\cdot 10^{-2}$	19,4
$Na_{3.8}K_{0.2}CoFe(PO_4)_3$	$1,75\cdot 10^{-3}$	26,3
$Na_3KCoFe(PO_4)_3$	$1,4\cdot 10^{-3}$	268

6.3 Короткі висновки

1. Дослідження електропровідності фосфатів $\text{Na}_4M^I\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^I – Li, Na, K), показало, що характеристики фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ є практично на порядок вищими за відповідні для чистого натрійвмісного фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$.
2. Розрахунок енергії активації при температурі 175°C показав, що незначне заміщення атомів натрію у матриці $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ атомами інших лужних металів (літію чи калію) призводить до пониження значення енергії активації.
3. Встановлено, що часткове заміщення атомів натрію атомами літію або калію у вихідному фосфаті $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ дозволяє синтезувати тверді розчини складу $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M^I – Li, K; $x = 0.2, 0.3, 0.5$ і 1.0), з покращеними йонпровідними властивостями.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено закономірності кристалоутворення у розчин-розплавах систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{III}_2O_3$) ($M^I - Na, Rb, Cs$) ($M^{II} - Ca, Sr, Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{III} - Fe, Al, Ga, Mn, Bi$) ($Ti/P = 0,15-0,3$; $Ti/M^{II}(M^{III})=1,0$) і виявлено вплив природи лужного металу та каркасоформуючої пари полівалентних металів на склад синтезованих складних фосфатів:

- формування фосфатів NASICON-ового типу $(Na_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ та $Na_{1+x}Ti_{2-x}M^{III}_x(PO_4)_3$, що належать до пр. гр. $R-3c$ для $M^x - Co, Ni, Cu, Zn, Fe, Al$ та до пр.гр. $R3_2$ – для $M^{II} - Ca, Sr, Mg$) реалізується лише у випадку натрійвмісних розчин-розплавів;
- для рубідійфосфатних систем характерним є формування фосфатів лангбейнітового структурного типу $(RbM^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ та $Rb_2M^{III}Ti(PO_4)_3$) на основі $M^{II} - Mg, Co, Ni$ та $Fe(III)$; у Zn - чи Cu -вмісних розчин-розплавах одержано фосфат $Rb_3Ti_3O(PO_4)_3(P_2O_7)$, кристали якого леговані M^{II} , а присутність Ca чи Sr у розплаві сприяє стабілізації конденсованих фосфатних груп з утворенням фосфатів $Rb_2M^{II}P_2O_7$;
- характер взаємодії суміші оксидів $TiO_2-M^{III}_2O_3$ з рубідій- чи цезійфосфатними розплавами є подібним для Ga, Mn та Bi , що призводить до утворення нових кристалічних фаз $M^I_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$, що належать до кубічної сингонії;

2. Дослідження кристалізації змішаних лужнофосфатних розплавів систем $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{III}_2O_3$) ($M^I - Rb/K, Rb/Na, K/Na, Rb/Cs$) показало, що застосування таких розчин-розплавів дозволяє керувати процесом структуроформування шляхом підбору певних пар лужних металів різних розмірів або зміни їх кількості у розплаві:

- для пари металів Rb/K ключову роль у формуванні лангбейнітової фази відіграють катіони калію, про що свідчить одержання фосфату на основі $Al+Ti$ за участю обох лужних металів;

- для комбінації Rb/Na при значному вмісті натрію відбувається формування фосфатів за участю пари лужних металів, що належать до ромбоєдричної сингонії;
 - застосування комбінованих Cs-Rb-фосфатних розплавів дозволяє розширити можливості одержання нових сполук складу $M^{I}_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ за участю обох лужних металів, у тому числі і для феруму та мангану;
 - для системи $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$ варіюванням кількості Na у вихідному розплаві можна регулювати кількість тривалентного титану у складі лангбейнітової фази та розміри її кристалів.
3. Дослідження кристалізації розчин-розплавів $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} – Al, Ga, Fe) ($M^{III}/P = 0,3$, $M^{II}/M^{III} = 1,0$) показало, що формування цеолітових фаз $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ для алюмінію та галію визначається здатністю рубідію змінювати координаційне оточення полівалентних металів до тетраєдричного, що не реалізується у випадку феруму.
4. Аналіз результатів дослідження будови нових синтезованих сполук показав, що:
- для фосфатів на основі каркасоформуєчої пари Ti- M^{III} ступені деформації основних будівельних елементів ($(Ti/M^{III})O_6$ -октаєдрів та PO_4 -тетраєдрів) та принцип їх зв'язування в тривимірні каркаси залежать від природи лужного металу: для натрійвмісних фосфатів будівельні блоки $[(Ti/M^{III})_2(PO_4)_3]$ орієнтовані вздовж осі *c* ромбоєдричної комірки структурного типу NASICON; для рубідійвмісних фосфатів зростання координаційної ємності лужного металу впливає на геометрію основних будівельних одиниць кристалічного каркасу та сприяє зв'язуванню таких блоків вздовж діагоналей кубічної комірки лангбейнітового типу.
 - для фосфатів, що містять комбінації лужних металів встановлено, що атом більших розмірів (рубідій) суттєво впливає на ступінь деформації

будівельних елементів каркасу (оксигенових поліедрів полівалентних металів та фосфору), а у випадку, малого за розмірами натрію такий вплив відсутній.

- для фосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ і $(\text{Rb/K})_{1+2x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ виявлено зміни в координаційному оточенні полівалентних металів та в принципах заселення кристалографічних позицій атомом двовалентного металу, зокрема в магнійвмісному фосфаті.

5. Дослідження електропровідних властивостей ортофосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{M}^{\text{I}}_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – Li, K) показало можливість цілеспрямованого впливу на характеристики таких сполук: підвищення питомої провідності на порядок при частковому заміщенні атомів натрію літієм чи пониження енергії активації при заміщенні натрію атомами калію. Це закладає базис для створення нових матеріалів з покращеними провідними властивостями.

Перелік 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. Owens B.B. High-conductivity solid electrolytes: MAg_4I_5 / B.B. Owens, G.R. Argue // Science. – 1967. – Vol. 157. – P. 308–310.
4. 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.
5. Taylor B.E. New solid ionic conductors / B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins // Mater. Res. Bull. – 1977. – Vol. 12. – P. 171–181.
6. 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.
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 // Journal of Molecular Structure. – 2009. – Vol. 922, Is. 1–3. – P. 127–134.
8. Yue Ю. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ / Yong Yue, Wenqin Pang // Journal of Mater science letter. – 1992. – Vol. 11. – P. 148-149.
9. 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.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Bunde A. Transport anomalies in glasses / A. Bunde, P. Maass // *Physica A.* – 1993. – Vol. 200. – P. 80-94.
16. Tomozawa M. Alkali ionic transport in mixed alkali glasses / M. Tomozawa J. // *Non-Cryst. Solids.* – 1993. – Vol. 152. – P 59-69.
17. 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.
18. 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.
19. 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.

20. 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.
21. Nagpure I.M. Combustion synthesis and luminescence investigation of $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Re}$ (Re = 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.
22. 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.
23. 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.
24. Delmas C. A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagemuller // *Mater. Res. Bull.* – 1987. – Vol. 22. – P. 631–639.
25. Kabbour H. $\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Ti, 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.
26. 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.
27. Лазоряк Б.М. Кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при 60°C / Б.М. Лазоряк, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович // *Доклад. АН СССР*. –1980. – Т. 250. – С. 861-864.
28. Атовмян Л.О. Исследование кристаллической структуры суперионного проводника RbAg_4J_5 в температурном интервале $-45 + 135^\circ\text{C}$ / Л.О. Атовмян, В.В. Ткачев, В.И. Пономарев // *Журн. Структ. Химии*. – 1979. – Т. 20. – С. 940-943.

29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Калинин В.Б. Фазовые переходы в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / В.Б. Калинин, Б.И. Лазоряк, С.Ю. Стефанович // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – С. 264-270.
37. 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.

38. J. P. Boilot 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.
39. Итоги науки и техники. Серия химия твердого тела. Том 8 / В. Б. Калинин, С. Ю. Стефанович ВИНТИ, 1992. – 131 с.
40. Lazoryak V. I. Crystal-structure of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ at 60-degrees-C / V. I. Lazoryak, V. B. Kalinin, S. Yu. Stefanovich, V. A. Efremov // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1980. – Т. 250. – № 4. – С. 861-865.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. 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, V. I. Lazoryak, and S. Yu. Stefanovich // Kristallografiya. – 1983. –Vol. 28. № 2. – P. 264-268.
45. 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.
46. 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.
47. 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.

48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. 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.
54. 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. Hagenmuller // *Mater. Lett.* – 1984. – Vol. 2. Is. 3. – P. 234-236.
55. 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. – Вып. 4. – С. 652-654.
56. Шилов Г.В. Исследование процесса ионного обмена Na на Ag в монокристаллах $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ / Г.В. Шилов, Л.О. Автомян // *Кристаллография*. – 2005. – Т. 50. – №3. – С. 504-506.

57. 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. Hagenmuller // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – Vol.21, – P. 469-477.
58. 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.
59. 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.
60. Manoun B. Synthesis and crystallochemistry of $\text{Na}_4\text{CrNi}(\text{PO}_4)_3$ / B. Manoun, A. El Jazouli, S. Krimi, A. Lachgar // *Powder Diffraction.* – 2004. – Vol. 19. – P. 162-164.
61. Струтинская Н.Ю. Фазообразование в расплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Ni) и структура $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ / Н.Ю. Струтинская, И.В. Затовский, М.М. Яцкин, Н.С. Слободяник, И.В. Огородник // *Неорг. матер.* – 2012. – Т. 48, №4. – С. 472-477.
62. 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.Y. Strutynska, V.N. Baumer, I.V. Ogorodnyk, N.S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2012. – Vol. E68. – P. i55.
63. Яцкін М.М. Фазоформування складних фосфатів у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / М.М. Яцкін, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, І.В. Огородник, М.С. Слободяник // *Біор. і природокор.* – 2012. – Т. 4, №3–4. – С. 33-38.
64. Синтез, будова та властивості гетерометалічних фосфатів на основі лужних, дво і тривалентних металів / Яцкін М.М. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. К., 2012, 156 с.
65. Kinani E.H. Etude structurale de quelques phosphates vitreux ou cristallise's. I-Les verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. II-Les phosphates de type Nasicon: $\text{Na}_x\text{A}_y\text{Cr}_z(\text{PO}_4)_3$ – 1993. DESA de Chimie, Casablanca.

66. 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.
67. Zhang H.J. Potassium ditiin(IV) tris[phosphate(V)], $\text{KSn}_2(\text{PO}_4)_3$ / H.J. Zhang // *Acta Crystallogr., Sect. E* – 2011. – Vol. E67. – P. i51.
68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. 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.
72. Duhlev R. $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / R. Duhlev // *Acta Cryst.* – 1994. – C50. – P. 1525-1527.
73. 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.
74. 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.
75. 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.
76. 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.
77. Leclaire A. $K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$ 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.
78. 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.
79. Norberg S.T. New phosphate langbeinites, $K_2MTi(PO_4)_3$ (M = Er, Yb or Y), and an alternative description of the langbeinite framework // Acta Crystallogr., Sect. B. – 2002. – Vol. B58. – P. 743-749.
80. Складні фосфати титану, цирконію та гафнію / Огородник І.В. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. К., 2008, 160 с.
81. 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.
82. 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.
83. 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.

84. 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.
85. 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.
86. 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.
87. 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.
88. Трубач І.Г. Синтез и исследование новых фосфатов вида $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Ce-Yb, Y$) со структурой лангбейнита / И.Г. Трубач, А.И. Бескровный, А.И. Орлова, В.А. Орлова, В.С. Куражковская // Кристаллография. – 2004. – Т. 49, № 4. – С. 692-696.
89. 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.
90. 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.
91. 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 // *Journal of the Less Common Metals*. – 1988. – Vol. 144. Is. 2. – P. 195-200.
92. Losilla E.R. NASICON to scandium wolframate transition in $\text{Li}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Cr, Fe) – structure and ionic conductivity / E.R. Losilla, S. Bruque, M.A.G. Aranda // *Solid state ionics*. – 1998. – Vol. 112. – P. 53-62.
93. Gustafsson J.C.M. The langbeinite type $\text{Rb}_2\text{TiY}(\text{PO}_4)_3$ / J.C.M. Gustafsson, S.T. Norberg, G. Svensson // *Acta Crystallogr., Sect. E*. – 2006. – Vol. E62. – P. i160–i162.
94. Gustafsson J.C.M. Two new phosphate langbeinites, $\text{Rb}_2\text{YbTi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Rb}_2\text{Yb}_{0.32}\text{Ti}_{1.68}(\text{PO}_4)_3$, 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.
95. Carvajal J.J. Growth and Structural Characterization of $\text{Rb}_2\text{Ti}_{1.01}\text{Er}_{0.99}(\text{PO}_4)_3$ / J.J. Carvajal, A. Aznar, R. Sole', Jna. Gavalda, J. Massons, X. Solans, M. Aguiló, F. Di'a // *Chem. Mater.* – 2003, – Vol. 15, – P. 204-211.
96. Трубоч И.Г. Синтез и структурное исследование фосфата: $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ со структурой лангбейнита / И.Г. Трубоч, А.И. Бескровный, А.И. Орлова, В.А. Орлова, В.С. Куражковская // *Кристаллография*. – 2004, – Т. 49, – №6, – С. 991-994.
97. Asabina E. A. Synthesis and Crystal Structure of Phosphates $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na Rb) / E. A. Asabina, V. I. Pet'kov, E. R. Gobechiya, Yu. K. Kabalov, K. V. Pokholok, V. S. Kurazhkovskay // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 53. № 1. – P. 40-47.
98. Ogorodnyk I.V. Equilibrium langbeinite-related phosphates $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Ln = Sm-Lu) in the melted systems $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3-\text{ZrF}_4$ / 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.

99. 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.
100. 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.
101. 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.
102. Strutynska N.Yu. CsMgPO₄ / N.Yu. Strutynska, I.V. Zatonovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik // *Acta Crystallogr.* – 2009. – E65 – P. i58.
103. Benhamou R.A. Polymorphism of new rubidium magnesium monophosphate / R.A. Benhamou, G. Wallez, P. Loiseau, B. Viana, M. Elaati, M. Daoud, A. Zegzouti // *J. Solid State Chem.* – 2010. – Vol. 183. – P. 2082–2086.
104. Henry P. F. Nickel Phosphate Based Zeotype, RbNiPO₄ / P. F. Henry, M. T. Weller, R. W. Hughes // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39. – P. 5420-5421.
105. 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.
106. Henry P.F. RbCuPO₄ – 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.
107. Yahia H.B. Structure and magnetic properties of the new phosphate RbMnPO₄ / H. B. Yahia, E. Gaudin, J. Darriet // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 442. – P. 74–76.

108. 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.
109. 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.
110. Seo H.J. Eu^{2+} -luminescence in alkali metal magnesium monophosphates / H.J. Seo // *J. Ceramic Proc. Res.* – 2013. – Vol. 14. – P. s22-s25.
111. 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.
112. 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 and R.K. Selvan // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 53192-53200.
113. 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.
114. 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.
115. 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.

116. 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.
117. 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.
118. Lujan M. Anorganische Chemie, Organische Chemie / M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // *Z. Naturforsch PT B.* – 1995. – Vol. 50. – P. 1210-1214.
119. Devi R.N. Solid-State Synthesis and Characterization of Novel Aluminophosphates, $\text{A}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (A – Na, K, Rb, Tl): Influence of A^+ Ions on the Coordination of Aluminum / R. N. Devi, K. Vidyasagar // *Inorg. Chem.* –2000. – Vol. 39. – P. 2391-2396.
120. 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.
121. 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.
122. Zumsteg F.Z. $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: A new nonlinear optical material // F.Z. Zumsteg, J.D. Bierlein, T.E. Gier // *J. Appl. Phys.* – 1976. – Vol. 47. – P. 4980-4985.
123. Bierlein J.D. Potassium titanyl phosphate: properties and new applications / J.D. Bierlein, H. Vanherzeele // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1989. – Vol. 6. – 622-633.
124. Juwiler I. Efficient quasi-phase-matched frequency doubling with phase compensation by a wedged crystal in a standing-wave external cavity / I. Juwiler, A. Arie, A. Skliar, G. Rosenman // *Opt. Lett.* – 1999. – Vol. 24. – P. 1236-1238.

125. Hellstrom J. Efficient nanosecond optical parametric oscillators based on periodically poled KTP emitting in the 1.8–2.5- μm spectral region / V. Pasiskevicius, F. Laurell, H. Karlsson / *Opt. Lett.* – 1999. – Vol. 24. – P. 1233-1235.
126. Zhang J. Growth, conductivity and generation of blue coherent laser of cesium doped KTiOPO_4 crystals / J. Zhang, J. Wang, B. Ge, Y. Liu, X. Hu, R.I. Boughton // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 267. – P. 517-521.
127. Harrison W.T.A. Structural study of the ferroelectric to paraelectric phase transition in TlTiOPO_4 / W.T.A. Harrison T.E. Gier, G.D. Stucky, A.J. Schultz // *Mater. Res. Bull.* – 1995. – Vol. 30. – P. 1341-1349.
128. Delarue P. Evolution towards centrosymmetry of the nonlinear-optical material RbTiOPO_4 in the temperature range 293–973 K: Alkaline displacements and titanyl deformations / P. Delarue, C. Lecomte, M. Jannin, G. Marnier, B. Menaert // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. Is. 9. – P. 5287-5295.
129. Lyakhov A. S. Crystal Structure of Rubidium Titanyl Phosphate α - RbTiOPO_4 / A. S. Lyakhov, A. F. Selevich, and A. I. Verenich // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 38. № 7. P. 1121 -1124.
130. Wang J.Y. Crystal growth and properties of rubidium titanium oxide phosphate, RbTiOPO_4 // J.Y. Wang, Y.G. Liu, J.Q. Wei, L.P. Shi, M. Wang // *Z. Kristallogr.* – 1990. – Vol. 191. Is. 3-4. – P. 231-238.
131. Peuchert U. $\text{K}_2\text{NiWO}_2(\text{PO}_4)_2$: a New Structure Type Related to KTiOPO_4 (KTP) / U. Peuchert, L. Bohatý and R. Fröhlich // *Acta Cryst.* – 1995. – C51. – P. 1719-1721.
132. Peuchert U. The Triclinic Room-Temperature Modification of $\text{K}_2\text{MgWO}_2(\text{PO}_4)_2$ / U. Peuchert, L. Bohaty, J. Schreuer // *Acta Crystallogr.* – 1997. – C 53. – P. 11-14.
133. Peuchert U. *Ab Initio* Structure Solution and Rietveld Refinement of the High-Temperature $\text{K}_2\text{MgWO}_2(\text{PO}_4)_2$ Phase ($T = 773$ K) from X-ray

- Powder Diffraction Data / U. Peuchert L. Bohaty, J. Schneider // *J. Appl. Crystallogr.* – 1998. – Vol. 31. – P. 10-15.
134. Maczka M. Crystal structure and vibrational properties of $\text{Rb}_2\text{MgWO}_2(\text{PO}_4)_2$ – A new framework phosphate / M. Maczka, A. Was', J. Hanuza // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – P. 103-110.
135. Alcock N.W. The Analytical Method for Absorption Correction. *Crystallographic Computing* / ed. F.R. Ahmed, S.R. Hall, and C.P. Huber. – Copenhagen: Munksgaard., 1970. – P. 271-278.
136. Blessing R.H. An empirical correction for absorption anisotropy // *Acta Crystallogr., Sect. A.* – 1995. – Vol. A51. – P. 33–38.
137. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for Crystal Structure solution and refinement. University of Göttingen, Germany. – 1997.
138. Складнозаміщені металічно-фосфатні каркасні матриці / Затовський І.В. Дис. док. хім. наук: 02.00.01. К., 2011, 434 с.
139. 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.
140. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Под ред. Татанаева И.В. – М.: Наука, 1990.
141. Струтинська Н.Ю. Кристалізація розчинів-розплавів системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ (Me^{III} – Al, Bi; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn) / Н.Ю.Струтинська, О.В. Лівіцька, І.В. Затовський, М.С.Слободяник // Доп. НАН України – 2015. – №5, – С. 138-143.
142. 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.
143. Newnham R.E. Crystal structure and optical properties of pollucite / R.E. Newnham // *Am. Mineral.* – 1967. – Vol. 52. – P. 1515–1518.

144. Strutynska N.Yu. Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-NiO}$. 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. 50, Is.7 – P. 549–555.
145. 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.
146. Blatov V.A. Analysis of environment of alkali atoms in oxygen-containing compounds with Voronoi-Dirichlet polyhedra / V.A. Blatov, L.V. Pogilyakova, V.N. Serezhkin // *Z. Kristallogr.* – 1998. – Vol. 213. – P. 202–209.
147. 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 Compd.* – 2009. – Vol. 477. – P. 795–799.
148. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / Edited by Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald // Copyright ©2005 by John Wiley & Sons, Inc.
149. 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.
150. Maldonadomanso P. Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped Nasicons: A study of the $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$) family / P. Maldonado-manso, M.A.G. Aranda, S. Bruque, J. Sanz, E.R. Losilla // *Solid State Ionics.* – 2005. – № 176. – P. 1613–1625.
151. 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. – 7. – P. 10254–10265.

152. Lee W. K. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality / W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick // Phys. Rev. Lett. – 1991. – № 67. – P. 1559–1561.
153. Nowick A.S. Identificational of distinctive regimes of behavior in the AC electrical response of glasses / A.S. Nowick, A.V. Vaysley, W. Liu. // Solid State Ionics. – 1998. – № 105. – P. 121–128.