

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**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

**Автореферат**

Дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ 2016

Дисертацією є рукопис.

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

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

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

кандидат хімічних наук  
**Краєвська Яна Аполлінаріївна,**  
НМУ імені О.О. Богомольця, м. Київ,  
доцент кафедри медичної та  
загальної хімії

Захист відбудеться « 26 » грудня 2016 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

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

Автореферат розісланий " 25 " листопада 2016 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03  
доктор хімічних наук, професор

О. В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 робить 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 каркасоформуючих 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 виявлення ролі кожного з них при структуроформуванні та подальшому впливу на властивості сполук, зокрема йонпровідні. Встановлені закономірності утворення складних фосфатів різних структурних типів дозволять сформулювати основні фактори впливу на їх будову та властивості. Це закладає підґрунтя для одержання нових матеріалів з покращеними властивостями, зокрема електрофізичними.

**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 взаємозв'язків між умовами синтезу, складом, будовою та провідними властивостями для досліджуваних одержаних сполук вкрай важливе для подальшого їх застосування на практиці в сучасному матеріалознавстві.

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, Cs, 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 залежність присутності пари лужних металів і принципи структуроформування у багатокомпонентних змішаних лужнофосфатних розчинах-розплавах;

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

*Об'єкти 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, 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 фазоформування у багатокомпонентних Na-, Rb-, Cs-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 електронної та інфрачервоної спектроскопії. Будову нових сполук досліджено рентгеноструктурним аналізом монокристалів. Для ряду фосфатів досліджено провідні властивості методом імпедансної спектроскопії.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше систематично досліджено закономірності фазоформування у натрій-, рубідій чи цезій, 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, природа каркасоформуючої пари полівалентних металів чи лужного металу) на принцип 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-, рубідій- чи цезійових та комбінованих лужнофосфатних розчин-розплавів є важливими при одержанні сполук контрольованого складу та будови для створення нових функціональних матеріалів.

Аналіз результатів вимірювання електропровідних властивостей для фосфатів NASICON-го типу та їх порівняння з відповідними для існуючих аналогів свідчать

про перспективи застосування синтезованих сполук, як основи функціональних матеріалів для мікроелектронних схем та пристроїв.

**Особистий внесок здобувача** Дисертант особисто проводив експериментальні дослідження, обробку та попередній аналіз результатів, 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), VIII<sup>th</sup> Scientific International conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Toulouse, 2015), XX<sup>th</sup> 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.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація викладена на 162 сторінках і складається зі вступу, шести розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел (153 найменування), містить 68 рисунків та 37 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено огляд наукової літератури згідно теми дисертаційної роботи. Описано основні методики синтезу складних фосфатів лужних та полівалентних металів. Основну увагу приділено аналізу особливостей будови складних фосфатів, що належать до структурного типу NASICON та лангбейніту. Детально розглянуто особливості формування складних фосфатів на основі пар металів  $Ti^{IV} + M^{II}$ ,  $Ti^{IV} + M^{III}$  та  $M^{II} + M^{III}$  за участю різних металів. На основі аналізу літератури зроблено висновки, що не в повній мірі досліджено вплив природи лужного металу (Na чи Rb) на принципи формування кристалічних каркасів складних фосфатів за участю пар металів  $Ti + M^{II}$ ,  $Ti + M^{III}$  та  $M^{II} + M^{III}$ , а

дослідження взаємовпливу природи  $M^I$  у змішаних лужнофосфатних розплавах взагалі відсутні.

У другому розділі подано перелік використаних у роботі реактивів та застосованих методик отримання складних фосфатів. Детально проаналізовано методику кристалізації з розчин-розплаву, розплавного та твердофазного методів синтезу. Також представлено фізико-хімічні (РСА – дифрактометр “XCalibur-3”, РФА – дифрактометр “Shimadzu XRD-6000”, ІЧ-спектроскопія – спектрометр “PerkinElmer Spectrum BX”) та аналітичний – РСФА (спектрометр “Elvax light”) методи аналізу, що були задіяні при ідентифікації синтезованих сполук та дослідженні їх будови і властивостей.

У третьому розділі викладено та узагальнено результати дослідження взаємодії у системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}\text{O}$  ( $M^{III}_2\text{O}_3$ ) ( $M^{II} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr}$  та  $M^{III} - \text{Al, Ga, Fe, Mn, Bi}$ ) за 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 розчинність суміші оксидів  $\text{TiO}_2-M^{III}\text{O}$  ( $M^{III}_2\text{O}_3$ ) в значній мірі залежить від мольного співвідношення  $\text{Na/P}$  у вихідному розплаві. Так, у випадку розплавів зі значенням  $\text{Na/P} \leq 1,0$  в продуктах кристалізації залишається незначна кількість вихідного  $\text{TiO}_2$ , а при зростанні лужності розплавів ( $\text{Na/P} > 1,0$ ) підвищується їх розчинна здатність і формуються складні фосфати.

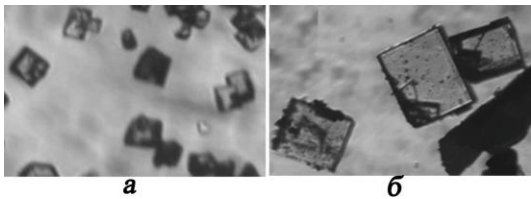


Рис. 1. Мікрофотографії складних фосфатів:  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{II} - \text{Co}$  (а) та  $\text{Ni}$  (б)). Збільшення в 10 разів.

У розрізі  $\text{Na/P} = 1,3$  для розплавів характерним є склування.

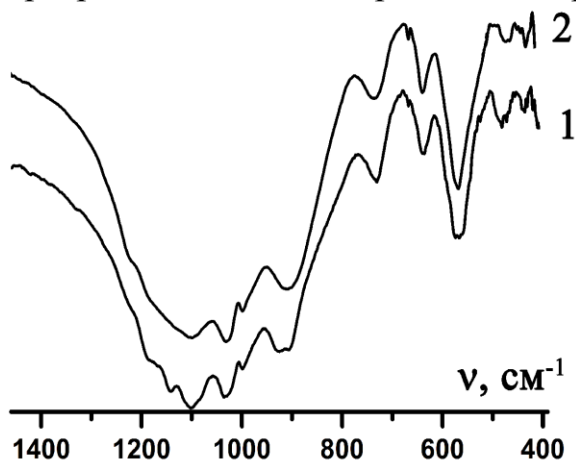


Рис. 2. ІЧ-спектри фосфатів:  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{II} - \text{Zn}$  (1),  $\text{Co}$  (2)).

Загальною закономірністю для досліджених систем, що містили  $3d$ -метали, а також магній, є формування складних фосфатів  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x < 0,1$ ), що належать до NASICON-го структурного типу (гексагональна сингонія, пр.гр.  $R-3c$ ), у вигляді кристалів світло-коричневого кольору (для

кобальту), світло-зелених (для нікелю) та безбарвних (для магнію чи цинку) (рис. 1).

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

У випадку розплавів, що містили кальцій чи стронцій встановлено вплив мольних співвідношень  $\text{Na/P}$  на тип фосфатів NASICON-го типу, а саме формування фосфатів  $\text{Na}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{II}_x(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R-3c$ ) за значень  $\text{Na/P} = 0,9-1,1$

та  $\text{Na}_3M^{\text{II}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ , (пр. гр.  $R3_2$ ) при  $\text{Na/P} = 1,2$ . Розплави з  $\text{Na/P} = 1,3$  склуться без утворення кристалічних фаз.

Формування фаз, що належать до пр.гр.  $R3_2$  слід пов'язувати з більшою відмінністю у розмірах титану ( $0,745 \text{ \AA}$ ) та лужноземельних металів ( $1,14 \text{ \AA}$  для Ca та  $1,32 \text{ \AA}$  для Sr), ніж це для решти  $M^{\text{II}}$  ( $0,860 \text{ \AA}$  для Mg,  $0,885 \text{ \AA}$  для Co та  $0,830 \text{ \AA}$  для Ni), що сприяє формуванню двох типів  $\text{TiO}_6$  та  $M^{\text{II}}\text{O}_6$ -поліедрів, поєднаних між собою  $\text{PO}_4$ -тетраедрами у нецентросиметричні каркаси. Застосування розплавного методу синтезу дозволило також одержати складний фосфат NASICON-вого типу, що належить до пр. гр.  $R3_2$  лише у випадку пари Ti + Mg.

Дослідження взаємодії суміші  $\text{TiO}_2 + M^{\text{III}}_2\text{O}_3$  ( $M^{\text{III}}$  – Al, Ga, Fe, Mn, Bi, Y) з натрійфосфатними розплавами показало, що як і в попередніх системах, фазовий склад продуктів взаємодії залежить від вихідного співвідношення компонентів та природи тривалентного металу. Для всіх досліджених  $M^{\text{III}}$  в  $\text{P}_2\text{O}_5$ -збагаченій області формується подвійний ортофосфат  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R-3c$ ) у суміші з вихідним  $\text{TiO}_2$  чи з нерозчинним у воді фосфатним склом (для розрізу  $\text{Na/P} = 0,9$ ). Для Fe-вмісного розплаву при  $\text{Na/P} = 0,9$  було синтезовано подвійний дифосфат  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  у вигляді темно-сірих кристалів паличкоподібної форми. У метафосфатному розрізі ( $\text{Na/P} = 1,0$ ) синтезовано складні фосфати загального складу  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}M^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$  (гексагональна сингонія, пр.гр  $R-3c$ ), кристали яких є безбарвними для алюмінію та галію, світло-рожевими – для феруму.

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

Для встановлення взаємовпливу природи лужних пар металів на закономірності формування складних фосфатів було досліджено кристалізацію у системах  $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$  ( $M^{\text{I}}$  – Na/K, Na/Rb, Rb, Cs) (за значень мольних співвідношень  $\text{Ti/P} = 0,3$ , та температур  $1000\text{-}670^\circ\text{C}$ ).

Для змішаної системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$  ( $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 0,9; 1,0$  та  $1,2$ ) встановлено, що фазовий склад продуктів кристалізації залежить від мольних співвідношень  $(\text{Na}+\text{K})/\text{P}$  та  $\text{Na/K}$  (табл. 1). У розрізі  $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 0,9$  зафіксовано прояв впливу природи лужного металу на фазоформування у розчин-розплавах, а саме калію з формуванням лангбейнітової фази та натрію при утворенні фосфату з NASICON-овим типом каркасу лише при його подвійному надлишку у цьому розплаві. За значення мольного співвідношення  $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,2$  зафіксовано склування розплаву, що може бути пов'язано з конкуренцією між парою лужних металів для формування кристалічних фаз.

В системі  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$  за значень мольних співвідношень  $(\text{Na}+\text{Rb})/\text{P} = 0,9$  та  $1,0$  були отримані фосфати  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  та  $(\text{Rb}/\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , відповідно (гексагональна сингонія, пр. гр.  $R-3c$ ).

У випадку системи  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$  в області  $\text{Rb/P}$  від  $0,9$  до  $1,0$  формується змішаноаніонний фосфат  $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  (гексагональна сингонія, пр.гр.  $Pcam$ ), а при збільшенні мольного співвідношення  $\text{Rb/P}$  до  $1,2$  нижче  $850^\circ\text{C}$  утворюється ортофосфат  $\text{RbTiOPO}_4$  (орторомбічна сингонія, пр. гр.  $Pna2_1$ ).

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

(Na+K)/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	$\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \ll \ll$ скло	NASICON
1,2	1,0	скло	-

ІЧ-спектри синтезованих фосфатів наведено на рисунку 3. Складний характер спектру для  $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  (рис. 3, крива 1) обумовлений присутністю у його складі двох типів аніонів – ортофосфатного ( $1200-920\text{ см}^{-1}$  – асиметричні і симетричні валентні коливання  $\text{PO}_3$ - і  $\text{PO}_4$ -груп) та дифосфатного (близько  $900\text{ см}^{-1}$  –  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ ,  $720\text{ см}^{-1}$  –  $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$   $\text{P}_2\text{O}_7$ -групи). Коливання в частотному діапазоні  $400-630\text{ см}^{-1}$  відносяться до деформаційних коливань  $\delta(\text{OPO}, \text{PO}_3 \text{ та } \text{PO}_4)$ . В ІЧ-спектрі  $\text{RbTiOPO}_4$  (рис. 3, крива 2) смуга у області  $1200-800\text{ см}^{-1}$  є суперпозицією асиметричних та симетричних коливань зв'язків P-O, при  $700\text{ см}^{-1}$  –  $\nu(\text{Ti-O})$  та відповідним деформаційним коливанням  $\delta(\text{PO}_4, \text{PO}_2, \text{Ti-O}, \text{O-Ti-O})$  в області  $680-400\text{ см}^{-1}$ .

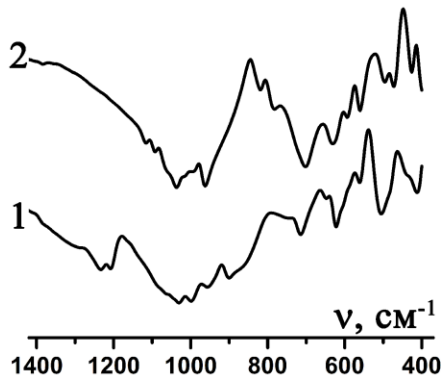


Рис. 3. ІЧ-спектри для  $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  (крива 1) та  $\text{RbTiOPO}_4$  (крива 2).

При дослідженні системи  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ , як і у випадку рубідійвмісних розплавів, при підвищенні лужності формуються титаніл фосфати: дифосфат  $\text{Cs}_2\text{TiOP}_2\text{O}_7$  ( $\text{Cs/P} = 1,0$ ) та ортофосфат  $\text{CsTiOPO}_4$  ( $\text{Cs/P} = 1,2$ ). Останній за даними порошкової рентгенографії належить до кубічної сингонії (пр. гр.  $Fd-3m$ ).

Різниця в симетрії кристалічних комірок одержаних фосфатів:  $\text{RbTiOPO}_4$  (орторомбічна) та  $\text{CsTiOPO}_4$  (кубічна) свідчить про вплив природи лужного металу на принцип каркасоформування складних фосфатів, а саме катіони з великою координаційною ємністю (цезій) сприяють формуванню високосиметричних каркасів на основі титану.

У четвертому розділі подано результати дослідження взаємодії сумішей  $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  та  $\text{M}^{\text{II}}\text{O} + \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  з розплавами  $\text{M}'_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}' - \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Rb/K}, \text{Rb/Na}, \text{Na/K}, \text{Rb/Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Bi}$ ).

У випадку системи  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) (у розрізі співвідношень  $\text{Rb/P} = 0,5-1,3$  та  $\text{Ti/P} = 0,15-0,30$ ,  $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$  та температурному інтервалі  $100-650^\circ\text{C}$ ) встановлено вплив лужності розплаву на склад продуктів кристалізації: отримано кристали  $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$  з невеликою домішкою нерозчинного  $\text{TiO}_2$  у розплавах з вихідним значенням  $\text{Rb/P} < 1,0$ .

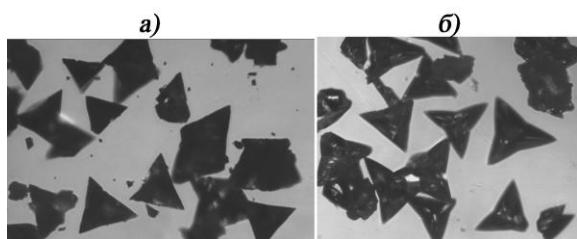


Рис. 4. Мікрофотографії кристалів:  $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (а) чи  $\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (б).

В розрізі  $\text{Rb/P} = 1,0$ ,  $\text{Ti/P} = 0,15$  і  $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$  у випадку Mg, Co чи Ni-вмісних розплавів зафіксовано утворення кристалів тетраедричної форми, безбарвних для магнію, фіалкових для кобальту та зелених для нікелю, відповідно (рис. 4). За даними порошкової рентгенографії встановлено їх приналежність до лангбейнітового сімейства сполук.

На прикладі  $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  досліджено термічну поведінку сполук даного типу. Встановлено, що температури плавлення є вищими за  $1050^\circ\text{C}$ , а втрата маси зразком становить 2% при нагріванні до  $200^\circ\text{C}$  і є обумовлена лише видаленням сорбованої води.

У випадку Cu чи Zn утворюється змішаноаніонний фосфат  $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Забарвлення кристалів якого у випадку Cu свідчить про їх легування.

Збільшення кількості титану та двовалентних металів у вихідних розплавах ( $\text{Ti/P} = 0,3$  та  $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$ ) незалежно від природи  $\text{M}^{\text{II}}$  призводить до формування  $\text{RbTiOPO}_4$  (орторомбічна сингонія, пр.гр.  $Pna2_1$ ).

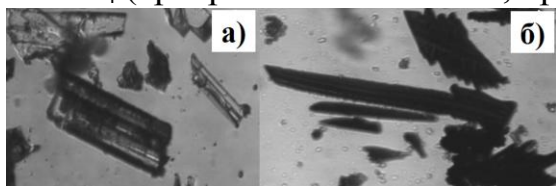


Рис. 5. Мікрофотографії фосфатів –  $\text{RbZnPO}_4$  – (а),  $\text{RbCoPO}_4$  – (б) (збільшення в 10 разів).

Подальше підвищення лужності розплаву  $\text{Rb/P}$  до 1,2 ( $\text{Ti/P} = 0,15$  та  $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$ ) у випадку купруму не впливає на склад продукту кристалізації (формується кристали змішаноаніонного фосфату), а для Co, Ni, Zn спостерігається утворення  $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  у вигляді забарвлених кристалів у формі

паличок (рис. 5). Для магнію нижче  $650^\circ\text{C}$  відбувається склування розплаву. У розрізі мольного співвідношення  $\text{Rb/P} = 1,3$  для усіх розплавів характерним є склування нижче  $550^\circ\text{C}$ .

Дослідження взаємодії сумішей  $\text{TiO}_2+\text{CaO}$  чи  $\text{TiO}_2+\text{SrO}$  з розплавами  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  показало формування лише дифосфатів  $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$  у діапазоні мольних співвідношень  $\text{Rb/P}$  від 0,9 до 1,2.

З метою з'ясування взаємовпливу природи калію та рубідію на взаємодію у багатокомпонентних розчин-розплавах систем  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$ ) дослідження проводили для різних значень мольних співвідношень  $\text{Rb/K} = 0,5, 1,0$  чи  $2,0$ . В результаті кристалізації одержано складні фосфати загального складу  $\text{M}'_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}' - \text{Rb/K}$ ), однак їх будова залежить від вихідного співвідношення  $\text{Rb/K}$  у розплаві. Так, при суттєвому вмісті калію у розплаві ( $\text{Rb/K} = 0,5$ ) формуються фази лангбейнітового структурного типу (кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$ ), а при значенні  $\text{Rb/K} = 1,0$  – NASICON-ого типу (пр. гр.  $R-3c$ ). Збільшення співвідношення  $\text{Rb/K}$  до 2,0 призводить до формування невеликої кількості лангбейнітової фази на фоні склоподібної компоненти.

При комбінуванні пари лужних металів (рубідію та натрію) для систем  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$ ) (розрізи  $\text{Na/Rb} = 1,0$  і  $2,0$ ,  $\text{Ti/P} = 0,2$  та

$Ti/M^I = 1,0$ ) зафіксовано склування розплавів при співвідношенні  $Na/Rb = 1,0$  або формування кристалічних фаз загального складу  $M^I_{1+2x}Ti_{2-x}M^{III}_x(PO_4)_3$  ( $M^I - Na/Rb$ ) (гексагональна сингонія, пр. гр.  $R-3c$ ) – при  $Na/Rb = 2,0$ .

Детально розглянуто вплив природи лужного металу на взаємодію у системах  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^I - Rb, Cs, Rb/K, Rb/Na, Rb/Cs, Na/K; M^{III} - Al, Ga, Fe, Mn$ ).

Для розчин-розплавів  $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^{III} - Al, Ga, Fe, Mn, Bi$ ) з'ясовано залежність складу кристалічних фаз від мольного співвідношення  $Rb/P$  (від 0,5 до 1,2) та природи  $M^{III}$ . У  $P_2O_5$ -збагаченій області (розрізи 0,5 та 0,85) отримано  $RbTi_2(PO_4)_3$ . В метафосфатному розрізі у Fe-вмісному розплаві отримано кристали світло-жовтого кольору  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  (рис. 6а), що належить до лангбейнітового структурного типу (кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$ ). У випадку Al, Ga та Bi-вмісних розплавів синтезовано нові фосфати  $Rb_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ , що належать до кубічної сингонії (пр. гр.  $Fd-3m$ ) (рис. 6 б), а для мангану –  $RbTiOPO_4$  (орторомбічна сингонія).

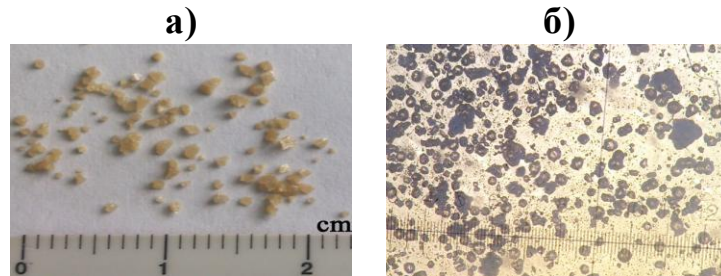


Рис. 6. Мікрофотографії монокристалів складних фосфатів  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  (а) та  $Rb_{1+x}Ti_{1-x}Ga_xOPO_4$  (б).

Підвищення мольного співвідношення  $Rb/P = 1,2$  у випадку Al, Ga, Mn чи Bi призводить до формування  $RbTiOPO_4$  (орторомбічна сингонія, пр. гр.  $Pn2_1a$ ), що свідчить про відсутність впливу  $M^{III}$  на кристалоутворення. У випадку феруму утворюється лангбейнітова фаза на основі обох полівалентних металів, що вказує на обширну область її формування.

При подальшому збільшенні мольного співвідношення  $Rb/P$  до 1,3 у всіх випадках нижче  $650\text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається склування розплавів.

Дослідження взаємодії у змішаних лужнофосфатних системах  $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^I - Na, K; M^{III} - Al, Fe$ ) проводили в двох розрізах лужності розплавів: кислому ( $(Rb+M^I)/P = 0,9$ ) та метафосфатному ( $(Rb+M^I)/P = 1,0$ ) при фіксованому вмісті полівалентних металів  $Ti/P = 0,2; Ti/M^{III} = 1,0$  та значенні  $Rb/M^I = 1,0$ .

В розрізі  $(Rb+M^I)/P = 0,9$  для систем  $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^{III} - Al, Fe$ ) характерним є формування лангбейнітових фаз (кубічна сингонія, пр. гр.  $P2_13$ ) на основі титану та обох тривалентних металів. Слід відмітити, що додавання калію у рубідійвмісний розплав сприяє формуванню складних фосфатів на основі титану та алюмінію чого не спостерігалось у чистих рубідієвих системах. Для систем  $Rb_2O-Na_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  ( $M^{III} - Al, Fe$ ) спостерігається склування.

Для систем  $Rb_2O-M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3$  ( $M^I - Na, K$ ) в метафосфатному розрізі  $(Rb+M^I)/P = 1,0$  зафіксовано часткове відновлення титану до тривалентного стану та його стабілізацію в лангбейнітовій матриці, що містить пари  $M^I$ .

У випадку систем  $\text{Rb}_2\text{O}-M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $M^I - \text{Na}, \text{K}$ ) у розрізі  $(\text{Rb}+M^I)/\text{P} = 1,0$  ( $\text{Ti}/\text{P} = 0,2$ ;  $\text{Ti}/\text{Al} = 1,0$ ) незалежно від природи лужного металу спостерігалось склування розплавів.

При дослідженні систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$  ( $M^{III} - \text{Al}, \text{Fe}$ ) (в розрізі  $(\text{Na}+\text{K})/\text{P} = 1,0$ ;  $\text{Ti}/\text{P} = 0,2$ ;  $\text{Ti}/M^{III} = 1,0$ ; та різному вмісті натрію у розплаві  $\text{Na}/\text{K} = 1,0$  та  $2,0$ ) також синтезовано фосфати лангбейнітового типу, що вказує на ключову роль більшого за розмірами атому калію у каркасоформуванні. Встановлено, що додавання натрію у вихідний розплав дозволяє вирощувати кристали розмірами до 3-4 мм.

Аналіз результатів дослідження кристалізації розчин-розплавів  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$  ( $M^{III} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Bi}$ ) (мольні співвідношення  $\text{Cs}/\text{P} = 1,0$ ,  $\text{Ti}/\text{P} = 0,30$  та  $\text{Ti}/M^{III} = 1,0$ ) показав, що в усіх випадках утворюються нові складні фосфати загального складу  $\text{Cs}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}M^{III}_x\text{OPO}_4$  (кубічна сингонія, пр.гр.  $Fd-3m$ ). А застосування змішаних рубідій-цезійвмісних розплавів систем  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$  ( $M^{III} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Bi}$ ) ( $(\text{Cs}+\text{Rb})/\text{P} = 1,0$ ;  $\text{Cs}/\text{Rb} = 1,0$  та  $\text{Ti}/\text{P} = 0,30$  та  $\text{Ti}/M^{III} = 1,0$ ) дозволяє отримати такого ж складу складні фосфати за участю обох лужних металів  $(\text{Rb}/\text{Cs})_{1+x}\text{Ti}_{1-x}M^{III}_x\text{OPO}_4$  (кубічна сингонія, пр.гр.  $Fd-3m$ ) у тому числі і для феруму та мангану, і лише у випадку Al зафіксовано склування. Одержані результати вказують, що формування таких сполук є можливим лише у випадку лужних металів значних розмірів і великою координатною ємкістю та визначається природою, як лужного так і тривалентного металу.

Досліджено особливості взаємодії суміші  $M^II\text{O}+M^{III}_2\text{O}_3$  з розплавами  $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  в умовах розчин-розплавної кристалізації ( $M^I - \text{Rb}, \text{K}/\text{Rb}$ ;  $M^II - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $M^{III} - \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) за мольних співвідношень  $\text{Rb}/\text{P} = 0,75, 1,0$  та  $1,2$  при фіксованому вмісті полівалентних металів  $M^{III}/\text{P} = 0,3$  і  $M^{III}/M^II = 1,0$  у діапазоні температур  $1000-750^\circ\text{C}$ . Склад одержаних кристалічних фаз суттєво залежить від природи тривалентного металу та співвідношення  $\text{Rb}/\text{P}$  у розплаві.

Для системи  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^II\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $M^II - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) в розрізі  $\text{Rb}/\text{P} = 0,75$  мало місце формування дифосфату  $\text{RbFeP}_2\text{O}_7$  для Co чи Ni-вмісних розплавів, а для Cu та Zn спостерігалось склування. При підвищенні значення  $\text{Rb}/\text{P}$  до  $1,0$  та  $1,2$  відбувалося формування кристалів  $\text{RbM}^II\text{PO}_4$  у формі паличок синього кольору для Co, фіалкового – для Ni та безбарвних для Mg та Zn.

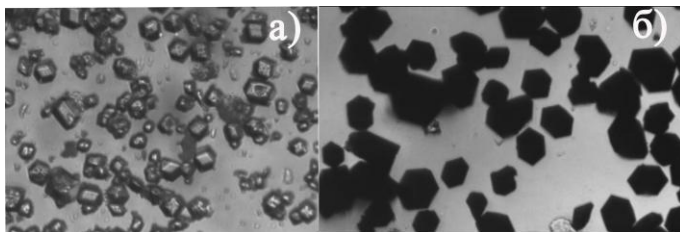


Рис. 7. Мікрофотографії ортофосфатів:  $\text{Rb}_2\text{Mg}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$  – (а),  $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$  – (б).

В розчин-розплавах систем  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-M^II\text{O}-M^{III}_2\text{O}_3$  ( $M^II - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $M^{III} - \text{Al}, \text{Ga}$ ) за співвідношення  $\text{Rb}/\text{P} = 0,75$  спостерігалось склування, а в метафосфатному розрізі для усіх двовалентних металів, крім купруму, відмічено формування кристалів фосфатів  $\text{Rb}_2M^II_2M^{III}(\text{PO}_4)_3$  у вигляді об'ємних шестигранників безбарвних для Mg і Zn (рис. 7 а) та темно-синіх

для Co (рис. 7 б) чи фіалкових для Ni. За даними порошкової рентгенографії встановлено їх ізоструктурність та приналежність до цеолітового сімейства сполук

(кубічна сингонія, пр.гр. *Ia3d*). При підвищенні співвідношення Rb/P до 1,2 формувалися подвійні ортофосфати  $RbM^{II}PO_4$ .

На прикладі фосфату  $Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3$  досліджено термічну поведінку. Встановлено рівномірну втрату маси зразком при його нагріванні до 200°C ( $\Delta m=3\%$ ), що слід пов'язувати з видаленням сорбованої води, а температура плавлення перевищує 1100 °С.

У змішанолужнофосфатних розчин-розплавах  $K_2O-Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-Al_2O_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni) формування складних фосфатів цеолітового типу на основі дво- та тривалентних металів не реалізувалося.

В п'ятому розділі представлено результати дослідження будови нових складних фосфатів, що належать до NASICON-го чи лангбейнітового структурних типів (табл. 2).

Таблиця 2.

Параметри комірок нових фосфатів, які досліджено методом рентгеноструктурного аналізу.

Фосфат	Сингонія (пр.гр.)	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
$K_{0,80}Na_{0,57}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}_{1,63}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,7972(10)	-
$K_{0,14}Na_{0,86}Ti_2(PO_4)_3$	Ромбоєдрична ( <i>R-3c</i> )	8,4695(4)	21,8213(15)
$Rb_2Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,9226(7)	-
$Rb_2Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,9386(2)	-
$K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,85270(10)	-
$K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,8659(2)	-
$K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,88850(10)	-
$Na_{1,67}Ti_{1,33}Fe_{0,67}(PO_4)_3$	Ромбоєдрична ( <i>R-3c</i> )	8,5892(2)	21,7153(6)
$Rb_2TiFe(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,8913(10)	-
$Na_{0,12}Rb_{1,88}Fe_{0,74}Ti^{III}_{0,26}Ti^{IV}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,8644(1)	-
$K_{1,22}Rb_{0,71}Fe_{0,93}Ti_{1,07}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,8651(2)	-
$K_{1,47}Rb_{0,53}Fe_{0,63}Ti^{III}_{0,37}Ti^{IV}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,86530(10)	-
$K_{1,45}Rb_{0,45}Al_{0,9}Ti_{1,1}(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,7381(2)	-
$K_{1,69}Na_{0,31}FeTi(PO_4)_3$	Кубічна ( <i>P2<sub>1</sub></i> )	9,82010(10)	-

Складні фосфати  $Rb_2M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  належать до структурного типу лангбейніт. У структурі  $Rb_2Ni_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  два змішаних (Ni/Ti)O<sub>6</sub>-окраєдри та три PO<sub>4</sub>-тетраєдри формують елементарний будівельний блок [ $M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ ] (рис. 8 а). Такі блоки поєднані між собою вздовж напрямків паралельних діагоналям куба, а атоми рубідію розміщені в порожнинах каркасу (рис. 8 б).

Детальний аналіз геометричних параметрів основних будівельних елементів каркасу та їх порівняння з відповідними для калійвмісних сполук показав, вплив природи лужного металу на геометрію полієдрів (M<sup>II</sup>/Ti)O<sub>6</sub>, а саме збільшення довжин зв'язків (M<sup>II</sup>/Ti)-O у випадку рубідійвмісних сполук.

У випадку фосфатів  $K_{0,84}Rb_{0,74}Co_{0,29}Ti_{1,71}(PO_4)_3$ ,  $K_{0,94}Rb_{0,78}Ni_{0,36}Ti_{1,64}(PO_4)_3$  та  $K_{1,16}Rb_{0,84}Mg_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ , навпаки, присутність пари лужних металів призводить до незначного зменшення довжин зв'язків (M<sup>II</sup>/Ti)-O (стиснення кисневих

каркасоформуючих поліедрів полівалентних металів) у порівнянні з фосфатами, що містить лише калій.

Одержані результати вказують на можливості регулювання геометричних параметрів будівельних елементів лангбейнітового каркасу шляхом часткової заміни лужного металу, що дозволить залучати йони відмінних розмірів в якості каркасоформуючих елементів лангбейнітового каркасу.

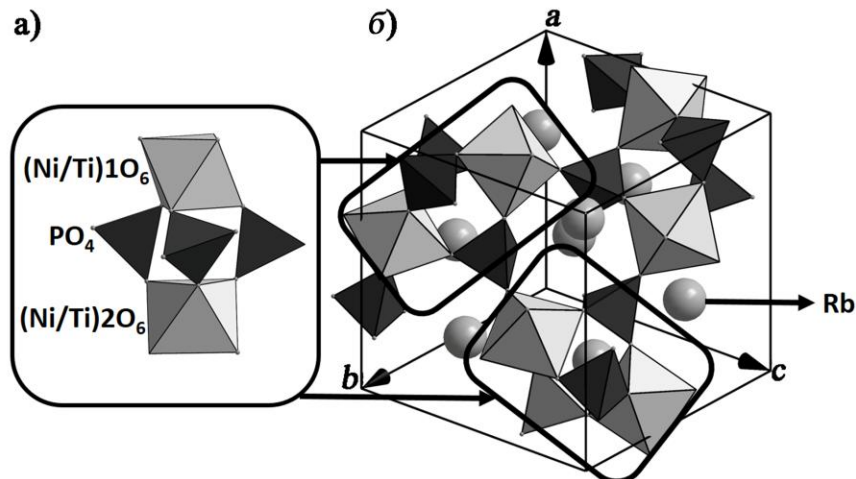


Рис. 8. Основний будівельний блок (а) та фрагмент структури (б) для  $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ .

В результаті кристалізації розчин-розплавів систем  $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{III}_2\text{O}_3$  ( $M^I$  – Na, Rb,  $M^{III}$  – Fe, Al) синтезовано монокристали фосфатів  $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}^{III}_{0,26}\text{Ti}^{IV}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_{1,22}\text{Rb}_{0,71}\text{Fe}_{0,93}\text{Ti}_{1,07}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_{1,47}\text{Rb}_{0,53}\text{Fe}_{0,63}\text{Ti}^{III}_{0,37}\text{Ti}^{IV}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_{1,45}\text{Rb}_{0,45}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{K}_{1,69}\text{Na}_{0,31}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  особливості будови яких встановлено РСА. Встановлено що, фосфат  $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$  належить до NASICON-го сімейства сполук, а решта фосфатів – до лангбейнітового. Спільним для досліджених фосфатів є формування кристалічних каркасів зі змішаних  $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -октаедрів та  $\text{PO}_4$ -тетраедрів (будівельні блоки  $[(\text{Fe/Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ ). Відмінним є принцип поєднання таких блоків у тривимірний каркас, що залежить від природи лужного металу.

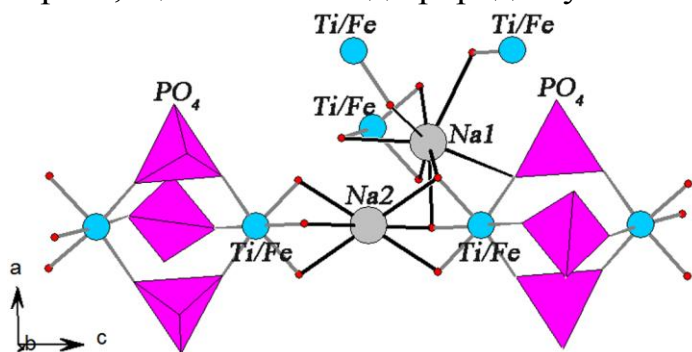


Рис. 9. Принцип формування координаційного оточення атомів натрію в позиціях Na1 та Na2 в структурі  $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$ .

В структурі фосфату  $\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{PO}_4)_3$  NASICON-го типу (гексагональна сингонія, пр.гр.  $R-3c$ ), атоми натрію заселяють дві позиції ( $M1$  та  $M2$ ) та за рахунок невеликих розмірів «забезпечують» зв'язування будівельних блоків  $[(\text{Fe/Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$  вздовж осі  $c$  (рис. 9). Навколо атомів Na в позиції  $M1$  знаходиться шість атомів кисню (по три від двох  $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ -октаедрів двох різних блоків  $[(\text{Fe/Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ , та додатково більш віддалені два

оксигени від двох  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдрів одного блоку (рис. 9). Координаційне оточення атомів в позиції M2 формують шість рівновіддалених атоми оксигену від двох  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдрів двох різних будівельних блоків  $[(\text{Fe}/\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3]$ .

При зростанні координаційної ємності лужного металу у випадку фосфату  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  змінюється принцип зв'язування будівельних блоків з формуванням каркасу лангбейнітового типу. В структурі також існує дві позиції лужного металу Rb1 та Rb2, однак координаційне оточення для них формують сім  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдрів, які «орієнтуються» таким чином, що утворюється порожнина розмірами близько  $5 \times 5 \times 11 \text{ \AA}$  (рис. 10).

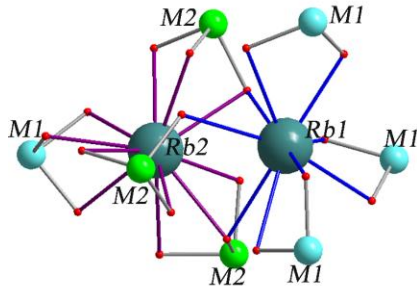


Рис. 10. Координаційне оточення атомів Rb1 та Rb2, що формують  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдри двох типів ((Fe/Ti) позначено як M1 та M2) в структурі  $\text{Rb}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ .

Навколо атомів рубідію в позиції Rb1 знаходиться шість  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдрів (три M1 та три M2), які умовно формують вершини октаєдра. M1O<sub>6</sub>-октаєдри координовані через два оксигенові атоми, а M2O<sub>6</sub> – через один O. Атоми в позиції Rb2 оточені чотирма  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдрами (один M1 та три M2), які формують вершини тетраєдра. Слід відмітити, що усі  $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6$ -октаєдри мають по три спільні атоми оксигену з атомами Rb2. Окрім цього  $(\text{Fe}/\text{Ti})_2\text{O}_6$ -октаєдри одночасно формують координаційне оточення для атомів рубідію в позиціях Rb1 та Rb2 (рис. 10).

Подібний принцип формування кристалічних каркасів спостерігається і у випадку фосфатів лангбейнітового типу, що містять пари лужних металів:  $\text{Na}_{0,12}\text{Rb}_{1,88}\text{Fe}_{0,74}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,26}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_{1,22}\text{Rb}_{0,71}\text{Fe}_{0,93}\text{Ti}_{1,07}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_{1,47}\text{Rb}_{0,53}\text{Fe}_{0,63}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,37}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_{1,45}\text{Rb}_{0,45}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{K}_{1,69}\text{Na}_{0,31}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ . Аналіз будови зазначених фосфатів показав ключову роль атому рубідію для пари Rb-Na чи атому калію для пар K-Na і Rb-K у формуванні каркасу лангбейнітового типу та вплив присутності у його складі іншого лужного металу на геометрію його структурних одиниць. Додатково важливість присутності калію у рубідій фосфатному розчин-розплаві для формування лангбейнітової фази на основі титану та невеликого за розмірами тривалентного металу (алюмінію) підтверджує формування фосфату  $\text{K}_{1,45}\text{Rb}_{0,45}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$  та відсутність фази такого складу на основі лише рубідію.

Встановлені закономірності не лише передбачають ефективність використання змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів для одержання нових сполук, а й дозволяють в подальшому розвивати шляхи цілеспрямованого впливу на процеси формування каркасів та геометричні параметри його будівельних елементів.

У шостому розділі представлено результати дослідження електропровідних властивостей фосфатів  $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^I - \text{Li}, \text{K}; x = 0; 1,0$ ) та  $\text{M}^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^I - \text{Li}, \text{K}; x = 0,2, 0,3, 0,5$  та  $1,0$ ) методом імпедансної спектроскопії. Проаналізовано вплив заміщення атомів натрію атомами літію чи калію в матрицях фосфатів на їх властивості.

Синтез фосфатів  $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R3_2$ ) та  $\text{M}^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R-3c$ ), що належать до гексагональної сингонії, здійснювали розплавним методом, а монофазність синтезованих зразків підтверджено за даними рентгенографії порошку.

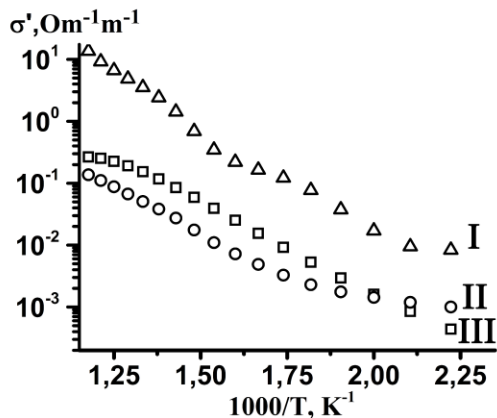


Рис. 11. Температурна залежність питомої електропровідності фосфатів  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (I),  $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$  (II) та  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (III).

Аналіз результатів дослідження температурної залежності питомої електропровідності для синтезованих фосфатів  $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I$  – Li, K;  $x = 0; 1,0$ ) (рис. 11), показав, що електропровідність фосфату  $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$  на порядок вища за відповідні характеристики для чистого натрійвмісного фосфату  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ . Зокрема, при температурі  $175^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{dc}$  складає:  $4,08 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  для  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ,  $5,33 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  для  $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$  та  $8,96 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  для  $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ .

Розрахунок енергії активації провідності для сполук ряду  $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  при температурі  $175^\circ\text{C}$ , показав, що більш суттєвіше зменшення значення  $E_a$  спостерігається у випадку заміщення атомів натрію більшими за розмірами атомами калію:  $0,48 \text{ eV}$  – для  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ,  $0,35 \text{ eV}$  – для  $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$  та  $0,196 \text{ eV}$  – для  $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ , що може свідчити про більш вагомий вплив збільшення розмірів елементарної комірки у випадку фосфату  $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ , ніж зменшення розмірів носіїв заряду для  $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$  на величину  $E_a$  для досліджених фосфатів. Ці дані вказують на можливість впливу на електропровідні властивості фосфатів NASICON-го типу шляхом часткового заміщення атомів натрію меншими, а відповідно і більш рухливими атомами літію чи більшими за розмірами атомами калію.

Додатково було досліджено вплив заміщення атомів натрію на провідні властивості NASICON-ої фази  $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R-3c$ ), кристалічний каркас, якої побудований зі змішаних  $(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_6$ -октаєдрів та  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів, а значення питомої провідності є на порядок більшим у порівнянні з відповідним для вище розглянутого фосфату на основі титану. Встановлено, що навіть незначне заміщення атомів натрію на більш рухливі атоми літію у випадку фосфату  $\text{Na}_{3,8}\text{Li}_{0,2}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  призводить до підвищення його провідних властивостей на порядок, в той час, як у випадку більшого вмісту атомів калію для фосфату  $\text{Na}_3\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_3$  суттєвого впливу на його провідні властивості не зафіксовано (табл. 3).

Таким чином, одержані результати дослідження провідності для двох рядів фосфатів суттєво відмінного складу та будови показують два підходи для впливу на провідні властивості фосфатів NASICON-ого структурного типу: шляхом варіювання природи каркасоформуєчих полівалентних металів та часткового заміщення атомів натрію атомами інших лужних металів. Це може бути використано при одержанні нових ефективних йонпровідних матеріалів.

Значення питомої провідності для фосфатів  $M^I_xNa_{4-x}CoFe(PO_4)_3$  при 175°C.

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

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено закономірності кристалоутворення у розчин-розплавах систем  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$  ( $M^{III}_2O_3$ ) ( $M^I - Na, Rb, Cs$ ) ( $M^{II} - Ca, Sr, Mg, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M^{III} - Fe, Al, Ga, Mn, Bi$ ) ( $Ti/P = 0,15-0,3$ ;  $Ti/M^{II}(M^{III})=1,0$ ) та 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  $M^x - Mg, Co, Ni, Fe(III)$ ; 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 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 гексагональної 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  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  варіюванням кількості Na у вихідному розплаві можна регулювати кількість тривалентного титану у складі лангбейнітової фази та розміри її кристалів.
3. Дослідження кристалізації розчин-розплавів  $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{II}}\text{O-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn;  $M^{\text{III}}$  – Al, Ga, Fe) ( $M^{\text{III}}/\text{P} = 0,3$ ,  $M^{\text{II}}/M^{\text{III}} = 1,0$ ) показало, що формування цеолітових фаз  $\text{Rb}_2M^{\text{II}}_2M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  для алюмінію та галію, визначається здатністю рубідію змінювати координаційне оточення полівалентних металів до тетраедричного, що не реалізується у випадку феруму.
  4. Аналіз результатів дослідження будови нових синтезованих сполук показав, що:
    - для фосфатів на основі каркасоформуєчої пари Ti-M<sup>III</sup> ступені деформації основних будівельних елементів ((Ti/M<sup>III</sup>)O<sub>6</sub>-октаєдрів та PO<sub>4</sub>-тетраєдрів) та принцип їх зв'язування в тривимірні каркаси залежать від природи лужного металу: для натрійвмісних фосфатів будівельні блоки [(Ti/M<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] 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 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 полієдрів полівалентних металів та фосфору), а у випадку, малого за розмірами натрію такий вплив відсутній.
    - для  $\text{Rb}_2M^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  і  $(\text{Rb/K})_{1+2x}M^{\text{II}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  та відомих калійвмісних аналогів показано, що у випадку атомів рубідію незначні зміни в координаційному оточенні полівалентних металів, зокрема магнійвмісного фосфату, викликають зміни в заселенні кристаліграфічних позицій атомом двовалентного металу.
  5. Дослідження електропровідних властивостей ортофосфатів  $\text{Na}_{5-x}M^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  і  $M^{\text{I}}_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{I}}$  – 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.

#### ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бондаренко М.О. Взаємодія у розчин-розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $M^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni, Zn) / М.О. Бондаренко, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // ДАН України. – 2014. – № 12. – С. 117–121. *(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, аналіз експериментальних даних ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу, участь у обговоренні та написання статті).*
2. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження складних фосфатів цеолітового типу у системі  $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $M^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn / Н.Ю. Струтинська, М.О. Бондаренко, І.В.Затовський, Є.В. Одинець, М.С. Слободяник //

Український хімічний журнал – 2015. – Т.81. – № 2. С. 97-100. *(Особистий внесок здобувача: огляд літератури, дослідження взаємодії, аналіз експериментальних даних ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу, участь у обговоренні та написанні статті).*

3. Strutynska N.Yu. Crystal structure of langbeinite-related  $\text{Rb}_{0.743}\text{K}_{0.845}\text{Co}_{0.293}\text{Ti}_{1.707}(\text{PO}_4)_3$  / N.Yu. Strutynska, **М.А. Bondarenko**, I.V. Ogorodnyk, V.N. Baumer, N. S. Slobodyanik // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2015. – Vol. E71, – P. 251-253. *(Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті).*
4. Strutynska N.Yu. Interaction in the molten system  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$ . Crystal structure of the langbeinite-related  $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  / N.Yu. Strutynska, **М. А. 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. *(Особистий внесок здобувача: дослідження взаємодії в системі, участь у обговоренні та написанні статті).*
5. Strutynska N.Yu. Interaction in the self-flux of systems  $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$  ( $M^I$  – Rb, Rb/K,  $M^{II}$  – Cu, Zn) / N.Yu. Strutynska, **М. А. Bondarenko**, I.V. Zatovsky, A.A. Babaryk, N.S. Slobodyanik // Functional Materials. – 22, №2 – 2015. – P. 269-273. *(Особистий внесок здобувача: дослідження взаємодії в системі, участь у обговоренні та написанні статті).*
6. **Бондаренко М.О.** Взаємодія у розчин-розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$  ( $M^{II}$  – Co, Ni, Zn). Синтез  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  / **М.О. Бондаренко**, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // П'ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 21-23 травня 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 35.
7. **Bondarenko M.** Synthesis, characterization and electrical properties of glass-ceramic samples with composition  $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I$  – Li, K) / **М. Bondarenko**, N. Strutynska, I. Zatovsky, R. Kuzmin, N. Slobodyanik // "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014): abstracts. – Lviv, 2014. – P. 113-114.
8. **Бондаренко М.О.** Особливості фазоформування у розчинах-розплавах системи  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$ . Будова нового  $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  / **М.О. Бондаренко**, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, А.М. Пузан // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2015" (ХКЧ'15), 20–22 квітня 2015 р.: тези доп. – Харків, 2015. – С. 15.
9. Гаврильченко М.Ю. Фосфати у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ . Синтез та дослідження / М.Ю. Гаврильченко, **М.О. Бондаренко**, Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 20-22 травня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 8.
10. **Бондаренко М.** Вплив природи лужного металу на кристалоутворення у розчинах-розплавах системи  $M^I_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_7-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  / **М. Бондаренко**, Н. Струтинська, І. Затовський, М. Слободяник, В. Баумер, А. Пузан // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”, 24-27 травня 2015 р.: збірн. наук. праць. – Львів, 2015. – Н 11.

11. **Bondarenko M.** Phase formation in the self-flux of systems  $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-}M^{\text{II}}\text{O-}M^{\text{III}}_2\text{O}_3$  ( $M^{\text{II}}$  – Co, Ni, Mg,  $M^{\text{III}}$  – Fe, Al, Ga) / **M. Bondarenko**, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik // VIIIth International Chemistry Conference “Toulouse-Kiev”, 1-4 June 2015: abstracts. Kyiv, 2015. – P. 105.
12. **Bondarenko M.** Interaction in the molten system  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  / **M. Bondarenko**, N. Strutynska, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, V. Baumer, A. Puzan // XXth International seminar on Physics and chemistry of Solids, 12-15-September 2015: abstracts, Lviv, Ukraine, P. 60-61.
13. Strutynska N. Influence of alkali metal nature on formation of complex phosphates on the base of pair  $M^{\text{III}}+\text{Ti}^{\text{IV}}$  ( $M^{\text{III}}$  – Fe, Al) / N. Strutynska, **M. Bondarenko**, I. Zatovsky, N. Slobodyanik, Vyacheslav Baumer, Anna Puzan // XXth International seminar on Physics and chemistry of Solids, 12-15-September 2015: abstracts, Lviv, Ukraine, P. 59-60.
14. **Бондаренко М.** Синтез та провідні властивості фосфатів NASICON-го типу  $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{I}}$  – Li, K;  $x = 0; 1,0$ ) / Бондаренко М.О., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Кузьмін Р.М., Слободяник М.С. // XVIII наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії», 17-20 травня 2016 р.: тези доп. – Одеса, 2016. – С. 93

## АНОТАЦІЯ

Бондаренко М.О. Вплив природи одно- та полівалентних металів на будову та властивості складнозаміщених фосфатів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню закономірностей утворення складних фосфатів у натрій-, рубідій чи цезійвмісних, а також змішаних (Na/Rb, K/Rb, Na/K, Rb/Cs) фосфатних розчин-розплавах на основі пар полівалентних металів  $\text{Ti} + M^{\text{II}}$ ,  $\text{Ti} + M^{\text{III}}$  чи  $M^{\text{II}} + M^{\text{III}}$ ; розробці методик та оптимізації умов отримання нових фосфатів різного складу та будови.

Визначено вплив природи каркасоформуєчої пари  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-}M^{\text{II}}$  (або  $M^{\text{III}}$ ) чи  $M^{\text{II}}\text{-}M^{\text{III}}$  та лужного металу на будову складних фосфатів, а також взаємовплив присутності пари лужних металів на принцип структуроформування у багатокомпонентних змішаних лужнофосфатних розчинах-розплавах. За результатами методу РСА кристалів синтезованих сполук встановлена будова ряду нових рубідій- та натрійвмісних складних фосфатів.

Дослідження провідних властивостей синтезованих фосфатів  $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{I}}$  – Li, K;  $x = 0; 1,0$ ) та  $M^{\text{I}}_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\text{I}}$  – Li, K;  $x = 0,2, 0,3, 0,5$  та  $1,0$ ) показали додаткові можливості впливу на провідні властивості складних фосфатів шляхом часткового заміщення атомів лужного металу.

**Ключові слова:** складні фосфати, розчин-розплави, лангбейніт, NASICON, кристалоутворення, йонні провідники.

## АННОТАЦИЯ

**Бондаренко М.А.** Влияние природы одно- и поливалентных металлов на строение и свойства сложнзамещенных фосфатов. – Рукопись.

Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей кристаллизации сложных фосфатов в натрий-, рубидий-, цезий- и смешанных (Na/Rb, K/Rb, Na/K) щелочнофосфатных расплавах, разработке и оптимизации условий получения сложных фосфатов лангбейнитового и NASICON-го типа, а также определению особенностей строения новых соединений и исследованию их электропроводных свойств.

Проведены исследования кристаллизации растворов-расплавов систем  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O(M^{III}_2O_3)$  и  $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$  ( $M^I$  – Na, Rb, Cs, Na/Rb, K/Rb, Na/K, Rb/Cs;  $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr;  $M^{III}$  – Al, Ga, Fe, Mn, Bi). Получены разнометаллические соединения NASICON-го типа  $Na_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$  и  $Na_{1+x}Ti_{2-x}M^{III}_x(PO_4)_3$  (пр.гр. R-3c – для  $M^x$  – Co, Ni, Cu, Fe и пр.гр. R3<sub>2</sub> – для  $M^{II}$  – Ca, Sr, Mg) в натрийсодержащих системах. В рубидийсодержащих фосфатных растворах-расплавах получены фосфаты:  $Rb_2M^{II}_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni) и  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  с лангбейнитовым типом каркаса.

Результаты исследования смешанных щелочнофосфатных систем  $M^I_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$  ( $M^{III}_2O_3$ ) ( $M^I$  – Rb/K, Rb/Na, K/Na) показали возможности (путем изменения соотношения  $M^I_1/M^I_2$  в исходном расплаве) получения фосфатов, содержащих пары одновалентных металлов, с лангбейнитовым (для Rb/K и K/Na) или NASICON-вым (для Rb/K и Rb/Na) типами каркаса. Для расплава системы  $Rb_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-Al_2O_3$  установлено, что присутствие калия способствует формированию лангбейнитовой фазы на основе рубидия и алюминия, что не наблюдается в его отсутствии. Для системы  $Na_2O-K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{III}_2O_3$  найдена возможность регулирования роста кристалла и количества трехвалентного титана в составе фосфата лангбейнитового типа путем варьирования исходного соотношения Na/K. В смешанных Cs-Rb-фосфатных расплавах в процессе кристаллизации были получены новые соединения состава  $M^I_{1+x}Ti_{1-x}M^{III}_xOPO_4$ . Образование цеолитовых фаз  $Rb_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$  на основе алюминия и галлия в растворах-расплавах систем  $Rb_2O-P_2O_5-M^{II}O-M^{III}_2O_3$  ( $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn;  $M^{III}$  – Al, Ga, Fe) ( $M^{III}/P = 0,3$ ,  $M^{II}/M^{III} = 1,0$ ) подтверждает способность рубидия формировать сложные фосфаты с высокосимметричным типом каркаса, а также его ограниченные возможности изменять координационное окружение поливалентных металлов, в частности ферума. Полученные фосфаты исследованы методами ИК спектроскопии, порошковой рентгенографии, РСА кристаллов, а их состав установлен с помощью атомно-эмиссионного и рентгенфлуоресцентного методов анализа.

Анализ строения полученных монокристаллов показал влияние природы щелочного металла на принципы формирования сложных фосфатов. Для натрийсодержащих соединений NASICON-го типа основные строительные

блоки  $[(\text{Ti}/M^{III})_2(\text{PO}_4)_3]$  связаны вдоль оси  $c$ , в тоже время увеличение координационной емкости атомов рубидия способствует связыванию таких блоков вдоль диагоналей куба лангбейнитовой решетки.

При исследовании электропроводящих свойств  $\text{Na}_{5-x}M^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  и  $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I - \text{Li, K}$ ) были установлены новые возможности влияния на значения удельной электропроводимости и энергии активации фосфатов путем изовалентного замещения атомов натрия другими щелочными металлами.

**Ключевые слова:** сложные фосфаты, растворы-расплавы, лангбейнит, NASICON, кристаллообразование, ионные проводники.

## SUMMARY

Bondarenko M.O. Influence of nature of mono- and polyvalent metals on the structure and properties of complex phosphates. - Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the investigation of regularities of complex phosphates formation based on pair  $\text{Ti} + M^{II}$ ,  $\text{Ti} + M^{III}$  or  $M^{II} + M^{III}$  in the sodium, rubidium and caesium or mixed (Na/Rb, K/Rb, Na/K, Rb/Cs) phosphate self-flux. The preparation conditions of complex phosphates with NASICON- or langbeinite-type structure are established.

The influences of nature of pair  $\text{Ti}^{IV}-M^{II}$  (or  $M^{III}$ ) or  $M^{II}-M^{III}$  and polyvalent metals, alkaline metal and the presence of pair  $M^I$  in the multicomponent self-flux on the principle of framework building and structure of complex phosphates were found. Single crystal X-ray diffraction data have shown structural features of new sodium or rubidium-containing phosphates.

The results of ionic conductivity determination for prepared  $\text{Na}_{5-x}M^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I - \text{Li, K; } x = 0, 1.0$ ) and  $M^I_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^I - \text{Li, K; } x = 0.2, 0.3, 0.5$  and  $1.0$ ) shown the additional possibility of influence on properties of complex phosphates such as partial substitution of sodium atoms by other alkaline metal.

**Keywords:** complex phosphates, self-flux, langbeinite, NASICON, crystal formation, ionic conductors.