

О.В. Петренко <sup>1</sup>, Р.В. Лаврик <sup>2</sup>, В.М. Галімова <sup>2</sup>

## ТВЕРДОФАЗНИЙ СИНТЕЗ СПОЛУК $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$ ( $M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Ti, Zr, Sn$ )

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

<sup>2</sup> Національний університет біоресурсів і природокористування України  
вул. Героїв Оборони, 17, Київ, 03041, Україна, E-mail: ruslan\_lav@ukr.net

Подвійні фосфати можуть мати каталітичні, електрофізичні, магнітні, нелінійно-оптичні властивості і широко використовуються у вигляді моно- та полікристалів, кераміки, матеріалів тощо. Цілеспрямований синтез подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів є фундаментом для більш детального вивчення та дослідження фізико-хімічних характеристик, будови, складу та структури сполук, які будуть використовуватися у розробці нових матеріалів для багатoproфільного призначення.

З літератури відомі епізодичні синтези сполук  $M^I_3 M^{II} M^{IV} (PO_4)_3$ ,  $M^I_2 M^{II} M^{IV} (P_2O_7)_2$ ,  $M^I_2 M^{II} (PO_3)_4$  та  $M^I M^{II}_4 (PO_4)_3$  (де  $M^I - Li, Na, K; M^{II} - Mn, Co, Ni; M^{IV} - Zr$ ), проведені з різних вихідних речовин методом спікання. Підбір речовин для синтезу сполук такого типу – доволі важка задача, часто нездійсненна. Системний підхід щодо вибору вихідних реагентів, температурного режиму, часу взаємодії між компонентами – це фактори, якими можна регулювати та оперувати для досягнення цілі.

В роботі використовували метод твердофазного синтезу, після відпрацювання методики одержання на «моделі»  $Na_2 NiZr (P_2O_7)_2$ . Синтез проводили виходячи з  $Na_2 CO_3$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $ZrO_2$ ,  $NH_4 H_2 PO_4$  та  $(NH_4)_2 HPO_4$  та базуючись на попередніх дериватографічних дослідженнях перебігу процесів за відповідними схемами реакції. Повноту проходження етапів синтезу контролювали на всіх етапах, використовуючи фізико-хімічні методи дослідження.

Методом ДТА підтверджено можливість твердофазного синтезу складних фосфатних сполук, які містять кілька перехідних металів -  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (де  $M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Ti, Zr, Sn$ ). Встановлено оптимальні температурні умови для отримання ряду фосфатних сполук, виходячи з різних вихідних речовин для їхнього синтезу (остаточне прожарювання сумішшю проводили при 900–950 °C протягом однієї доби). Синтезовані сполуки досліджені методами РФА, ДТА та ІЧ-спектроскопії, проведено їхній повний хімічний аналіз. Встановлений вплив ряду факторів на умови одержання твердофазним способом фосфатних сполук типу  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (де  $M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Ti, Zr, Sn$ ). Можна припустити наявність іонної провідності у синтезованих сполуках, оскільки вони належать до структури типу «NASICON», а тому синтезовані речовини можна буде використовувати як функціональні матеріали з цінними електрофізичними властивостями.

**Ключові слова:** фосфати, РФА, аналіз, ізотерми, ІЧ-спектроскопія, твердофазний синтез, дериватографічні дослідження

### ВСТУП

Останні роки увага багатьох дослідників зосереджена на синтезі, пошуку та створенні функціональних матеріалів на основі фосфатних сполук в моно- та полікристалічному стані. Такі сполуки знаходять своє доволі широке застосування як п'єзо-, сегнето-, піроелектрики, використовуються як каталізатори, лазерні та оптичні матеріали, люмінофори, іонні провідники і т.і. [1, 2]. Фосфатні сполуки можуть мати цінні електрофізичні властивості і, будучи «економічно ефективним» матеріалом, з успіхом використовуються в різних галузях електротехніки [3–6].

Складні подвійні фосфати сполуки можуть мати каталітичні, електрофізичні, магнітні, нелінійно-оптичні властивості і широко використовуються у вигляді моно- та полікристалів, кераміки, матеріалів тощо. Аморфні модифікації таких сполук часто використовуються в сорбційних процесах [7–9].

Направлений синтез подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів є фундаментом для більш детального вивчення та дослідження фізико-хімічних характеристик, будови, складу та структури сполук, які будуть використовуватися для розробки нових матеріалів для багатoproфільного

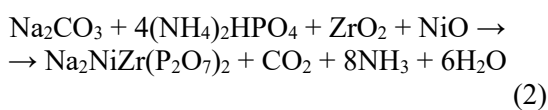
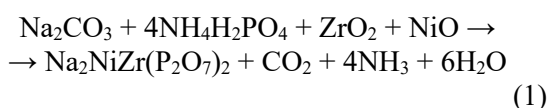
використання. Велика кількість фосфатних сполук, що мають структуру дуже відомого нелінійно-оптичного кристала КТР та подвійні поліфосфати лужних та 3d-металів з успіхом застосовуються вже в наш час [10–15]. Вивчення та дослідження властивостей сполук, їх синтез та створення матеріалів на їхній основі становить значний науковий інтерес.

Синтез та дослідження подвійних фосфатів, які містять у своєму складі два перехідних метали, є сучасним та перспективним напрямком наукових досліджень. Результатом такого пошуку може бути створення способу чи методу одержання ряду сполук із цінними електрофізичними, нелінійно-оптичними та суперіонними властивостями, що може стати базою для створення функціональних матеріалів на основі фосфатів.

З літератури відомі епізодичні синтези сполук  $M^I_3M^{II}M^{IV}(PO_4)_3$ ,  $M^I_2M^{II}M^{IV}(P_2O_7)_2$ ,  $M^I_2M^{II}(PO_3)_4$  та  $M^I M^{II}_4(PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{II}$  – Mn, Co, Ni;  $M^{IV}$  – Zr), проведені з різних вихідних речовин методом спікання. Адже підбір речовин для синтезу сполук такого типу – доволі важка задача, часто нездійсненна. Системний підхід щодо вибору вихідних реагентів, температурного режиму, часу взаємодії між компонентами – це фактори, якими можна регулювати та оперувати для досягнення цілі. Часто як вихідні компоненти використовують карбонати лужних металів, фосфати амонію, оксиди перехідних металів та фосфати лужних металів.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали та методи.** В роботі використовували метод твердофазного синтезу, після відпрацювання методики отримання на «моделі»  $Na_2NiZr(P_2O_7)_2$ . Синтез проводили, виходячи з  $Na_2CO_3$ , NiO, CoO,  $ZrO_2$ ,  $NH_4H_2PO_4$  та  $(NH_4)_2HPO_4$  за схемами реакцій:



**Для дериватографічних досліджень** вихідні суміші речовин у відповідних розрахованих кількостях ретельно перетирали в агатовій ступці до однорідного стану. Термічні дослідження проводили на дериватографі Q–1500 Паулік (Угорщина). Зразок нагрівали в інтервалі 20–950 °С в динамічному режимі підвищення температури з використанням платинових циліндричних тиглів (швидкість нагрівання 5 град·хв<sup>-1</sup>).

**Для синтезу фосфатних сполук** типу  $Na_2NiZr(P_2O_7)_2$  та  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  прожарені зразки сумішей (схема реакції (3) та (4)) при 450 °С перетирали та спресовували в таблетки під тиском 150 атм/м<sup>3</sup>. Твердофазний синтез проводили в шахтній печі СШОЛ з терморегулятором, піднімаючи температуру зі швидкістю 10 °С/хв до 900–950 °С, та витримували зразки протягом 20–24 год.

**ІЧ-спектри** синтезованих сполук вивчалися на приладах UR-20 та UR-10 (Carl Zeiss) в таблетках з KBr, які пресували на ручному гідравлічному пресі під тиском 150 атм. Характеристичні коливання  $\delta_{s,a} P-O$ ,  $\nu MO$  та  $\nu_s PO_4^{3-}$ ,  $\nu_{as} PO_4^3$  вказують на присутність ортофосфатного іона.

**Рентгеноструктурні дослідження** одержаних сполук виконані з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 при випромінюванні  $CuK\alpha$  лінії анода.

#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дериватограми вихідних сумішей (порошків за схемами (1) та (2)) наведені на рис. 1. Визначені втрати маси зразків добре корелюють з розрахованими втратами маси, що свідчить про перебіг процесів саме за наведеними схемами реакцій. Ретельно перетерті вихідні суміші ступінчасто прожарювали при 205, 310 та 480 °С, витримуючи при кожному значенні 20–24 год. Після кожного прожарювання контролювали втрату маси прокалюваних сумішей та перетирали їх повторно. Основна втрата маси (за схемами (1) та (2)) мала місце при 180–210 °С і становила відповідно 22.75 та 21.81 %. При цьому встановлено, що досліджувані зразки втрачають основну кількість води при 310 °С, а остаточна стабілізація маси суміші відбувається при 450–480 °С.

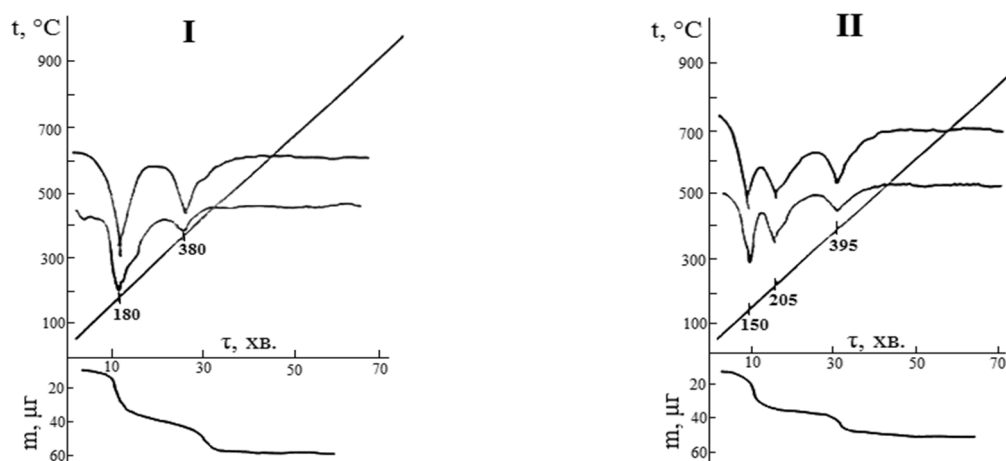


Рис. 1. Дериватограми сумішей (схема реакції (1) та (2)) для синтезу  $Na_2NiZr(P_2O_7)_2$

При кожному етапі прожарювання «контролювали» одержані зразки за допомогою ІЧ-спектроскопії, РФА та хімічного аналізу. Аналізуючи ІЧ-спектри прожарених сумішей при 180, 310 та 480 °С, слід відмітити присутність в них коливань ортофосфатного йона та інших фосфатні іонів. Це вказує на неповну хімічну взаємодію в досліджуваних сумішах (Таблиця 1). Оскільки

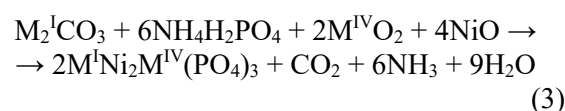
при 480 °С взаємодія проходить не повністю, остаточне прожарювання сумішей проводили при 900–950 °С протягом однієї доби.

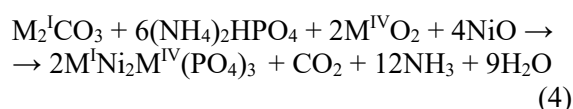
За такою відпрацьованою і підбраною методикою було синтезовано зразки «модельного» фосфату  $Na_2NiZr(P_2O_7)_2$ , склад і будову якого підтверджено вказаними вище методами досліджень.

Таблиця 1. Віднесення частот в ІЧ-спектрах прожарених зразків (згідно схеми реакції (1) та (2))

Віднесення частот, $cm^{-1}$	180 °С		310 °С		480 °С	
	I	II	I	II	I	II
$\delta_{s, as} P-O$ , $\nu MO$	540 ср.	500 ср., 530 пл., 570 пл., 625 пл.	500 ср., 550 сл., 570 пл., 590 пл., 620 пл.	500 ср., 530 пл., 570 пл.	550 сл.	500 ср., 570 пл., 615 пл.
$\nu_s P-O-P$	715 ср., 765 ср.	715 ср.	715 ср., 755 ср., 780 ср.	715 ср., 755 ср., 770 ср.	715 ср., 755 ср., 775 ср.	715 ср., 750 ср., 780 ср.
$\nu_{as} P-O-P$	900 с., 970 пл.	900 ср.	790 ср., 900 с.	900 ср.	790 ср., 900 с.	900 с.
$\nu_s PO_4^{3-}$ , $\nu_{as} PO_4^{3-}$	1040 сл., 1100 сл.	1040 сл., 1100 ср.	1050 сл., 1090 сл.	1040 ср., 1090 ср.	1045 сл., 1100 ср.	1040 ср., 1090 ср.
$\nu_{s, as} PO_2$	1160 ср.	1150 ср., 1190 пл.	1110 сл., 1160 ср.	-	1160 сл.	1150 ср.
$\nu (PO_3)_n^{-n}$	-	-	1300 с.	1300 с.	1300 с.	1300 с.

Базуючись на попередніх дериватографічних дослідженнях за схемами реакцій, методом твердофазного синтезу були одержані складні фосфати з двома перехідними металами:





Вихідні компоненти в розрахованих кількостях перетирали в агатовій ступці, до утворення однорідної маси, та відбирали проби для дериватографічного аналізу. Дериватограми сумішей для синтезу сполук складу  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{IV}$

– Ti, Zr, Sn) наведені на рис. 2 а відповідні температури ендо- та екзо ефектів у Таблиці 2. Контролювали перебіг синтезу, як і в попередньому випадку, одержання «модельного» фосфату  $Na_2 Ni Zr (P_2 O_7)_2$ . Так встановлено, що штрихрентенограми суміші після прожарювання при 450 °С містять лінії, характерні для вихідних оксидів. Отже, за таких умов твердофазна взаємодія відбувається не повністю.

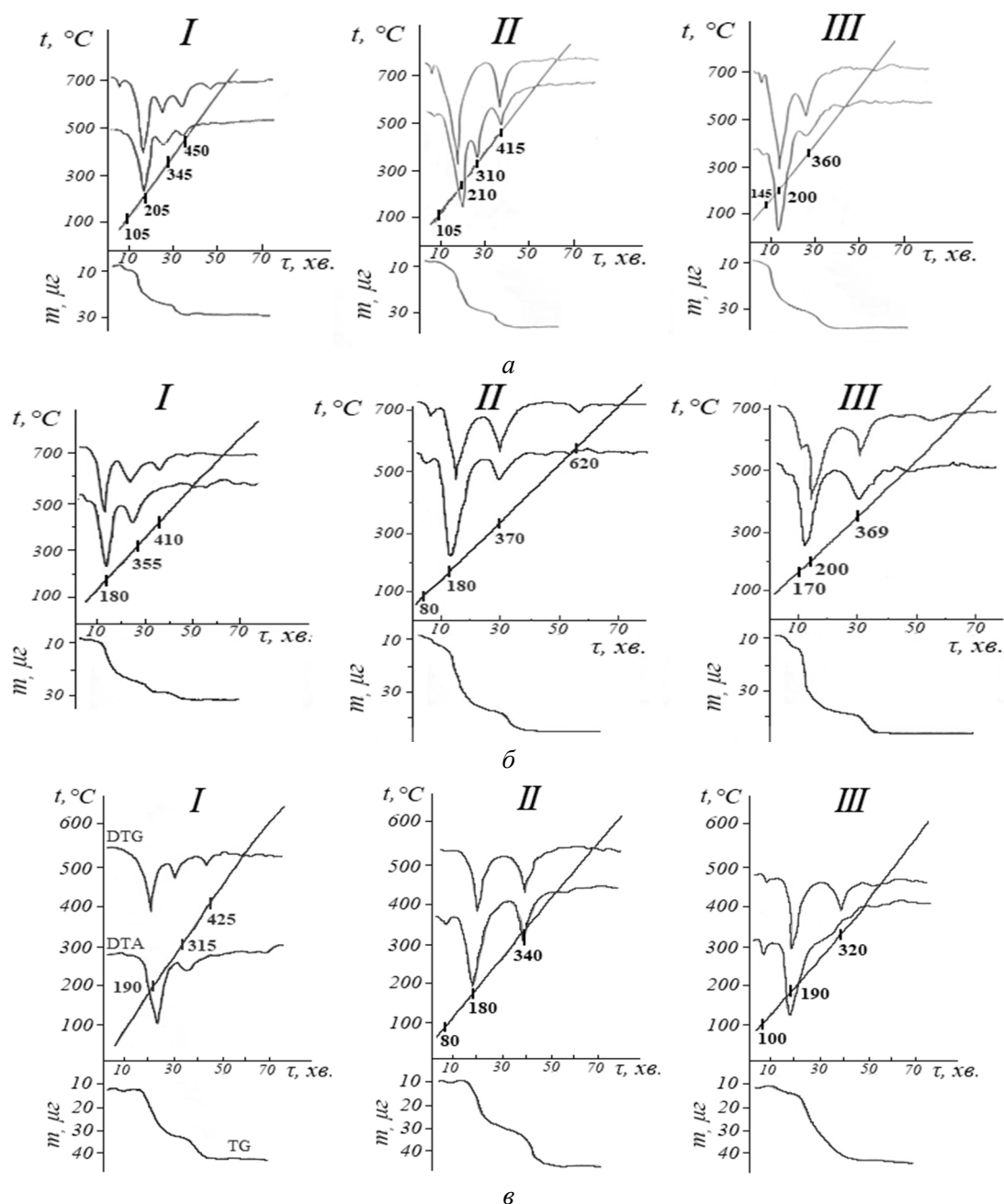


Рис. 2. Дериватограми сумішей для синтезу сполук складу  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$ , де (I – Li, II – Na, III – K; а – Ti, б – Zr, в – Sn)

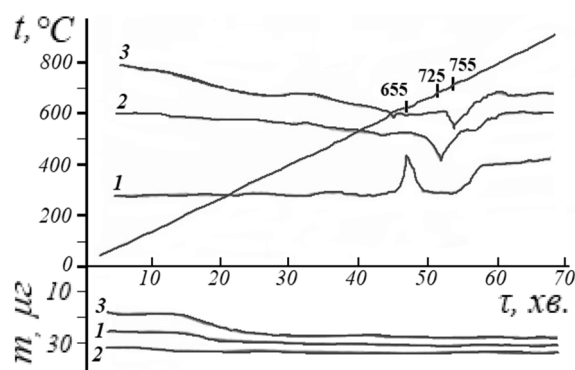
**Таблиця 2.** Дані дериватографічного аналізу сумішей для синтезу сполук типу  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{IV}$  – Ti, Zr, Sn)

Формула сполуки	Температура ендоефектів, °С	Втрата маси, %		Т. завершення втрати маси, °С
		Теор.	Практ.	
$LiNi_2Zr(PO_4)_3$	180, 335, 410	23.55	22.40	520
$NaNi_2Zr(PO_4)_3$	30, 90, 180, 370, 620	22.96	22.70	430
$KNi_2Zr(PO_4)_3$	50, 170, 200, 365	22.40	21.95	420
$LiNi_2Ti(PO_4)_3$	105, 205, 345, 450	24.10	22.35	520
$NaNi_2Ti(PO_4)_3$	95, 145, 200, 360	23.91	22.86	420
$KNi_2Ti(PO_4)_3$	160, 380	24.51	23.53	410
$LiNi_2Sn(PO_4)_3$	190, 315, 425	22.55	21.40	450
$NaNi_2Sn(PO_4)_3$	100, 190, 340	21.54	21.40	420
$KNi_2Sn(PO_4)_3$	80, 180, 340	22.03	22.01	430

Для встановлення остаточних температур взаємодії попередньо прожарені при 450 °С суміші (згідно схем реакцій (3) та (4)) знову перетирали і проводили дериватографічні дослідження до 1000 °С (рис. 3). Як видно з кривих TG, маса сумішей практично не змінювалась (втрата маси 0.5–0.8 %). Криві ДТА мають відповідні ендо- та екзоєфекти, які відповідають утворенню кінцевої сполуки. Таким чином температури для остаточного прожарювання сумішей були встановлені в межах 900–950 °С. Для цього прокалені зразки сумішей (схема (3) та (4)) при 450 °С

перетирали та спресовували в таблетки під тиском 150 атм/м<sup>3</sup>. Твердофазний синтез проводили в шахтній печі з терморегулятором, піднімаючи температуру зі швидкістю 10 С/хв до 900–950 °С та витримували зразки протягом 20–24 год.

ІЧ-спектри одержаних сполук мають смуги поглинання, характерні для іона  $PO_4^{3-}$  в області 950–970 та 1000–1140  $cm^{-1}$ , а коливання  $\nu_{as}$  (P–O–P) та  $\nu_s$  (P–O–P) при цьому відсутні (Таблиця 3). Це дає змогу характеризувати синтезовані фосфати типу  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{IV}$  – Ti, Zr, Sn).

**Рис. 3.** Дериватограми сумішей для синтезу фосфатів: 1 –  $LiNi_2Sn(PO_4)_3$ , 2 –  $NaNi_2Sn(PO_4)_3$ , 3 –  $KNi_2Sn(PO_4)_3$ **Таблиця 3.** Віднесення частот в ІЧ-спектрах сполук  $M^I Ni_2 Sn(PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K)

Віднесення частот, $cm^{-1}$	Сполука		
	$LiNi_2Sn(PO_4)_3$	$NaNi_2Sn(PO_4)_3$	$KNi_2Sn(PO_4)_3$
$\delta_{s, as}$ P–O,	530 сл.,	530 пл.,	550 ср.,
$\nu$ MO	575 ср.,	575 ср.,	570 ср.,
	640 ср.	640 ср.	630 ср.
$\nu_s$ $PO_4^{3-}$ ,	985 ср.,	980 ср.,	1040 ср.,
$\nu_{as}$ $PO_4^{3-}$	1040 с.,	1050 сл.,	1060 с.,
	1100 ср.	1090 с.	1090 с.

**Таблиця 4.** Параметри кристалічної ґратки синтезованих сполук

Сполука	Параметри кристалічної ґратки		
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i>
LiNi <sub>2</sub> Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8.52	22.66	1427
NaNi <sub>2</sub> Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8.47	22.93	1432
KNi <sub>2</sub> Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8.44	23.74	1470

**Таблиця 5.** Дані рентгенофазового аналізу синтезованих сполук M<sup>I</sup>Ni<sub>2</sub>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (де M<sup>I</sup> – Li, Na, K)

LiNi <sub>2</sub> Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		NaNi <sub>2</sub> Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		KNi <sub>2</sub> Sn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å
31	4.4934	88	4.5168	27	4.6074
81	4.2600	100	4.2350	41	4.2200
79	3.7767	66	3.8217	84	3.9567
70	3.5080	62	3.7044	91	3.4928
35	2.8260	61	3.4932	16	2.8864
48	2.4595	86	2.8372	58	2.4337
57	2.2467	49	2.7524	19	2.3037
62	2.1662	69	2.4451	100	2.2579
41	2.1300	37	2.1886	15	2.1100
41	2.0610	29	2.1175	17	2.0388
100	2.0139	43	2.0406	16	1.9783
18	1.8831	27	1.9108	31	1.8618
14	1.5000	18	1.8522	36	1.7913
22	1.4822	25	1.7670	21	1.7464
40	1.4781	27	1.7417	26	1.5950
47	1.4306	29	1.6783	16	1.5636
26	1.4238	57	1.6590	13	1.5032
25	1.3909			32	1.4793

Рентгенографічні дослідження та аналіз рентгенограм синтезованих сполук M<sup>I</sup>Ni<sub>2</sub>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (де M<sup>I</sup> – Li, Na, K) свідчать про їхню належність до пр. гр. R3C, розраховані значення параметрів кристалічної ґратки (Таблиці 4, 5).

Потрібно відмітити, що рентгенограми отриманих фосфатів M<sup>I</sup>Ni<sub>2</sub>M<sup>IV</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (де M<sup>I</sup> – Li, Na, K; M<sup>IV</sup> – Ti, Zr, Sn) не містять ліній, характерних для вихідних компонентів сумішей за схемами реакцій (3) та (4). Склад синтезованих сполук підтверджено методом повного хімічного аналізу.

#### ВИСНОВКИ

Методом ДТА підтверджено можливість твердофазного синтезу полікристалічних (порошків) складних фосфатів M<sup>I</sup>Ni<sub>2</sub>M<sup>IV</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (де M<sup>I</sup> – Li, Na, K; M<sup>IV</sup> – Ti, Zr, Sn), які містять в своєму складі два перехідні метали. Встановлено оптимальні температурні умови

для отримання ряду фосфатних сполук методом твердофазного синтезу, виходячи з різних вихідних речовин для їхнього отримання (за наведеними схемами реакцій (3) та (4)) (остаточне прожарювання сумішей проводили при 900–950 °C протягом однієї доби). Отримані речовини охарактеризовані рядом фізико-хімічних методів (РФА, ДТА та ІЧ-спектроскопія, проведено їхній повний хімічний аналіз), встановлено наявність ортофосфатного іона в складі синтезованих сполук. Всі отримані дані методів дослідження, в сукупності, підтверджують саме отримання речовин типу M<sup>I</sup>Ni<sub>2</sub>M<sup>IV</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Можна припустити наявність іонної провідності у синтезованих фосфатах, оскільки вони належать до структури типу «NASICON», а тому синтезовані речовини можна буде використовувати як розробку функціональних матеріалів з цінними електрофізичними властивостями.

## Solid-phase synthesis of $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$ compounds ( $M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Ti, Zr, Sn$ )

O.V. Petrenko, R.V. Lavrik, V.M. Galimova

Taras Shevchenko National University of Kyiv  
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine  
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine  
17 Heroyiv Oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine

Double phosphates compounds may possess catalytic, magnetic, electrophysical, non-linear optical properties and are used as monocrystals or polycrystals, ceramics etc. The tailor-made synthesis of double phosphates of alkali and multivalent metals is the basis for the in-depth research and investigation of physical and chemical properties, composition and structure of the compounds to be used for the development of new materials for multi-purpose use.

Episodic syntheses of compounds  $M^I_3 M^{II} M^{IV} (PO_4)_3$ ,  $M^I_2 M^{II} M^{IV} (P_2O_7)_2$ ,  $M^I_2 M^{II} (PO_3)_4$  and  $M^I M^{II}_4 (PO_4)_3$  (where  $M^I - Li, Na, K; M^{II} - Mn, Co, Ni; M^{IV} - Zr$ ), were made from various starting materials by the sintering method. After all, the selection of compounds for the synthesis of compounds of this type is a rather difficult task, often impossible. A systematic approach to the selection of starting reagents, temperature regime, interaction time between components are factors that can be adjusted and operated to achieve the target.

The work used the method of solid-phase synthesis, after working out the synthesis method on the "model"  $Na_2 Ni Zr (P_2O_7)_2$ . The synthesis was carried out starting from  $Na_2CO_3$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $ZrO_2$ , ammonium hydro- and dihydrogen phosphate. The synthesis of compounds was carried out based on preliminary derivatographic studies of the passage of processes according to the corresponding reaction schemes. Completeness of synthesis stages was monitored at all stages using physico-chemical research methods.

The DTA method confirmed the possibility of solid-phase synthesis of complex phosphate compounds that contain several transition metals –  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (where  $M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Ti, Zr, Sn$ ). The optimal temperature conditions for obtaining a number of phosphate compounds based on various starting substances for their synthesis have been found.

The synthesized compounds were investigated by X-ray diffraction, DTA and IR spectroscopy, and their complete chemical analysis was carried out. The influence of a number of factors on the conditions of production of phosphate compounds of the  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  (where  $M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Ti, Zr, Sn$ ) has been found. It can be assumed that the ionic conductivity in the synthesized compounds is of the "NASICON" type, and therefore the synthesized substances can be used as functional materials with valuable electro-physical properties.

**Keywords:** phosphates, XRD/RSA, analysis, isotherms, IR-spectroscopy, solid state synthesis, derivatographic investigation

### ЛІТЕРАТУРА

1. Gin S., Abdelouas A., Criscent L.J. et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass // Mater. Today. – 2013. – V. 16, N 6. – P. 243–250.
2. William T.A., Harrison L.F., Phillips M. Syntheses, structures, and properties of  $RbScFAsO_4$  and  $CsScFAsO_4$ : Scandium-containing analogues of potassium titanyl phosphate ( $KTiOPO_4$ ) // Chem. Mater. – 1999. – V. 11. – P. 3555–3561.
3. Huang Q., Hwu S.J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates,  $Na_2MnP_2O_7$ ,  $NaCsP_2O_7$  and  $NaCsMn_{0.35}Cu_{0.65}P_2O_7$  // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – P. 5869–5877.
4. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, konsarite, and langbeinite structure // Radiochemistry. – 2015. – V. 57, N 6. – P. 632–642.
5. Назорний П.Г., Лаврик Р.В., Петренко О.В. Синтез фосфатів Mn (III) // Укр. хім. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 25–29.
6. Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Zatoivsky I.V. et al. Equilibrium langbeinite-related phosphates  $Cs_{1+x}Ln_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $Ln = Sm-Lu$ ) in the melted systems  $Cs_2O-P_2O_5-LnF_3-ZrF_4$  // Acta Cryst. Sec. B. – 2007. – V. 63, Part 6. – P. 819–829.
7. Strelko V.V. New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2013. – V. 68. – P.438–446.

8. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Lopicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu<sup>2+</sup> ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers // *Sep. Purif. Technol.* – 2005. – V. 45, N 2. – P. 141–146.
9. Zhuravlev I.Z., Kovtun M.F., Botsman A.V. Zirconium phosphates deposited on the granulated silica gel as adsorbents for the extraction of cesium, strontium radioisotope ions // *Sep. Purif. Technol.* – 2022. – V. 57, N 5. – P. 671–682.
10. Wood S.M., Eames C., Kendrick E. Sodium ion diffusion and voltage trends in phosphates Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Fe, Mn, Co, Ni) for possible high-rate cathodes // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, N 28. – P. 15935–15943.
11. Orlova A.I., Korutseva A.K., Loginova E.E. The phosphate family of langbaenite structure. Crystal-chemical aspect of immobilization of radioactive waste // *Radiochemistry.* – 2011. – V. 53, N 1. – P. 51–62.
12. Kaminski M.D., Mertz C.J., Ferrandon M. Physical properties of an alumino-silicate waste form for cesium and strontium // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – V. 392. – P. 510–518.
13. ZatoVsky I.V., Slobodyanik N.S., Ivanenko V.I. Incorporation of hafnium (IV) into KTP framework from phosphate-fluoride fluxes // *Cryst. Res. Technol.* – 2015. – V. 51, N 2. – P. 178–187.
14. Кривілева С., Мойсєєв В. Функціональні матеріали для медичного та біологічного використання на основі систем CaO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O // *Функц. мат.* – 2018. – Т. 25, № 2. – С. 358–366.
15. Шішкін О.В., Баумєр В.М., Нагорний П.Г., Петренко О.В. Синтез і структура LiCoP<sub>3</sub>O<sub>10</sub> // *Укр. хім. журн.* – 2002. – Т. 68, № 9. – С. 83–88.

#### REFERENCES

1. Gin S., Abdelouas A., Criscent L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., Harrison M.T., Inagaki Y., Mitsui S., Mueller K.T., Marra J.C., Pantano C.G., Pierce E.M., Ryan J.V., Schofield J.M., Steefel C.I., Vienna J.D. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater. Today.* 2013. **16**(6): 243.
2. William T.A., Harrison L.F., Phillips M. Syntheses, structures, and properties of RbScFAsO<sub>4</sub> and CsScFAsO<sub>4</sub>: Scandium-containing analogues of potassium titanyl phosphate (KTiOPO<sub>4</sub>). *Chem. Mater.* 1999. **11**: 3555.
3. Huang Q., Hwu S.J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates, Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaCsP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and NaCsMn<sub>0.35</sub>Cu<sub>0.65</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Inorg. Chem.* 1998. **37**: 5869.
4. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukuttsov A.A. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, konsarite, and langbeinite structure. *Radiochemistry.* 2015. **57**(6): 632.
5. Nagornyj P.G., Lavrik R.V., Petrenko O.V. Synthesis of Mn (III) phosphates. *Ukr. Khim. Zh.* 2002. **68**(7): 25. [in Ukrainian].
6. Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., ZatoVsky I.V., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V., Domasevitch K.V. Equilibrium langbeinite-related phosphates Cs<sub>1+x</sub>Ln<sub>x</sub>Zr<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Sm–Lu) in the melted systems Cs<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–LnF<sub>3</sub>–ZrF<sub>4</sub>. *Acta Cryst. Sec. B.* 2007. **63**: 819.
7. Strelko V.V. New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. **68**: 438.
8. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Lopicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu<sup>2+</sup> ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers. *Sep. Purif. Technol.* 2005. **45**(2): 141.
9. Zhuravlev I.Z., Kovtun M. F., Botsman A.V. Zirconium phosphates deposited on the granulated silica gel as adsorbents for the extraction of cesium, strontium radioisotope ions. *Sep. Purif. Technol.* 2022. **57**(5): 671.
10. Wood S.M., Eames C., Kendrick E. Sodium ion diffusion and voltage trends in phosphates Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Fe, Mn, Co, Ni) for possible high-rate cathodes. *J. Phys. Chem. C.* 2015. **119**(28): 15935.
11. Orlova A.I., Korutseva A.K., Loginova E.E. The phosphate family of langbaenite structure. Crystal-chemical aspect of immobilization of radioactive waste. *Radiochemistry.* 2011. **53**(1): 51.
12. Kaminski M.D., Mertz C.J., Ferrandon M. Physical properties of an alumino-silicate waste form for cesium and strontium. *J. Nucl. Mater.* 2009. **392**: 510.
13. ZatoVsky I.V., Slobodyanik N.S., Ivanenko V.I. Incorporation of hafnium (IV) into KTP framework from phosphate-fluoride fluxes. *Cryst. Res. Technol.* 2015. **51**(2): 178.
14. Krivileva S., Moiseev V. Functional materials for medical and biological purposes on system CaO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O and additives. *Funct. Mater.* 2018. **25**(2): 358. [in Ukrainian].
15. Shishkin O.V., Baumer V.N., Nagornyi P.G., Petrenko O.V. Synthesis and structure of LiCoP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. *Ukr. Khim. Zh.* 2002. **68**(9): 83. [in Ukrainian].

Надійшла 02.03.2023, прийнята 05.09.2023