

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.02.100>

УДК 546.185

**Н.Ю. Струтинська¹, А.В. Співак¹,
В.М. Баумер², М.С. Слободяник¹**

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² НТК “Інститут монокристалів” НАН України, Харків

E-mail: Strutyńska_N@bigmir.net

Синтез і будова складних фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ni}$), одержаних в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Досліджено формування складних фосфатів у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$) в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів у розрізах мольних співвідношень: $\text{Na}/\text{P} = 1,3$, $\text{Fe}/\text{P} = 0,3$, $\text{Fe}/\text{M}^{\text{II}} = 2$, у температурному інтервалі $1000-650^\circ\text{C}$ та одержано монокристали $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) розмірами до 5 мм. В ІЧ-спектрах синтезованих складних фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) коливальні моди в частотних діапазонах $900-1200\text{ см}^{-1}$ (суперпозиція симетричних і асиметричних валентних коливань PO_4 -тетраєдрів) та $400-600\text{ см}^{-1}$ (відповідні деформаційні коливання) підтверджують присутність ортофосфатного типу аніона в їх складі. Розраховані параметри комірок синтезованих фосфатів (тригональна сингонія, просторова група $R-3c$) знаходяться в межах значень $(a, b) = 8,68 \div 8,80\text{ \AA}$ і $c = 21,47 \div 21,58\text{ \AA}$ та залежать від розмірів двовалентного металу.

В основі кристалічних каркасів фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ni}$) є фрагмент $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$, побудований з двох змішаних $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_6$ -полієдрів і трьох PO_4 -тетраєдрів, а катіони натрію частково заселяють два типи позицій, що розміщені в порожнинах каркаса. Присутність вакансій у катіонній підґратці складних фосфатів зі структурою типу NASICON у подальшому будуть впливати на іонпровідні властивості твердих електролітів.

Ключові слова: складні фосфати, кристалізація розчин-розплавів, монокристал, порошкова рентгенографія, ІЧ-спектроскопія.

На сьогодні значний інтерес до складних фосфатів лужних і полівалентних металів зі структурою NZP ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NASICON – Na superionic conductor) зумовлений наявністю в них комплексу фізико-хімічних властивостей, що передбачають їх застосування як твердих електролітів і електродних матеріалів для натрій- та літій-іонних батарей [1–6].

Цитування: Струтинська Н.Ю., Співак А.В., Баумер В.М., Слободяник М.С. Синтез і будова складних фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ni}$), одержаних в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 2. С. 100–107. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.02.100>

Загальною кристалографічною формулою сполук, що належать до класу NASICON, є $\text{ABV}^1(\text{PO}_4)_3$, де А — катіони лужних металів, В та V^1 — перехідні метали, X — P, S. Значну кількість досліджень присвячено фосфатним сполукам на основі Ti^{IV} , Fe^{III} , Sc^{III} та їх заміщеним аналогам, що характеризуються високою термічною і хімічною стійкістю. Відомі також і складні фосфати зі структурою NZP на основі пар дво- та тривалентних металів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, для яких симетрія каркаса залежить від природи різновалентних металів. Переважна більшість цих сполук і твердих розчинів на їх основі належить до просторової групи $R3c$ [7–10], каркаси яких побудовані з будівельних блоків $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3]$, що формують змішані $(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})\text{O}_6$ -поліедри та PO_4 -тетраедри. Однак у випадку фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn}$) виявлено їх належність до просторової групи $R3_2$ [11]. У структурах цих сполук формується два типи будівельних блоків — $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3]$, які чергуються вздовж осі *c*. Особливістю їх будови є наявність трьох типів позицій для атомів натрію: одна знаходиться між двома блоками $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ і $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3]$, ще дві — у порожнинах каркаса [11].

На шляху розробки ефективних матеріалів на основі фаз зі структурою NZP необхідним є пошук умов утворення сполук заданого складу та будови, що в подальшому буде безпосередньо впливати на властивості майбутнього матеріалу.

У роботі наведено та обговорено результати дослідження кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Mg, Ni}$) за значень мольних співвідношень: $\text{Na/P} = 1,3$, $\text{Fe/P} = 0,3$, $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 2$, у температурному інтервалі 1000–650 °С. Синтезовані фосфати охарактеризовано методами оптичної мікроскопії, порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії, а особливості будови $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) досліджено методом рентгеноструктурного аналізу монокристалів.

Експериментальна частина. Кристалізацію багатокомпонентних розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Mg, Ni}$) досліджували за значень мольних співвідношень: $\text{Na/P} = 1,3$, $\text{Fe/P} = 0,3$, $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 2$, у температурному інтервалі 1000–650 °С. Як вихідні компоненти використані: NaPO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , MgO , CoO , NiO (усі речовини кваліфікації “ч.д.а” або “х.ч.”). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці, гомогенізували у платинових тиглях при температурі 1000 °С. Розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 1 год для розчинення оксидів та досягнення гомогенізації. Після цього температуру понижували до 650 °С зі швидкістю 25 °/год. На стадії різкої зміни в’язкості розплавів, що встановлювали періодичним відбором проби розплаву, охолодження припиняли. Утворені кристали відмивали від залишків плаву гарячою дистильованою водою, висушували при температурі 80 °С і аналізували.

Фазовий склад синтезованих фосфатів досліджували методом порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0 \div 90,0^\circ$). Для аналізу типу аніона використано ІЧ-спектроскопію (прилад PerkinElmer Spectrum BX для зразків, запресованих у таблетки з КВг у діапазоні $400-4000 \text{ см}^{-1}$).

Рентгеноструктурні дослідження одержаних монокристалів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” (Oxford Diffraction Ltd.) з використанням MoK_α -випромінювання ($\lambda = 0,7107344 \cdot 10^{-1}$ нм, графітовий монохроматор), обладнаного CCD-детектором (“Sapphire-3”), методом ω -сканування. Дані

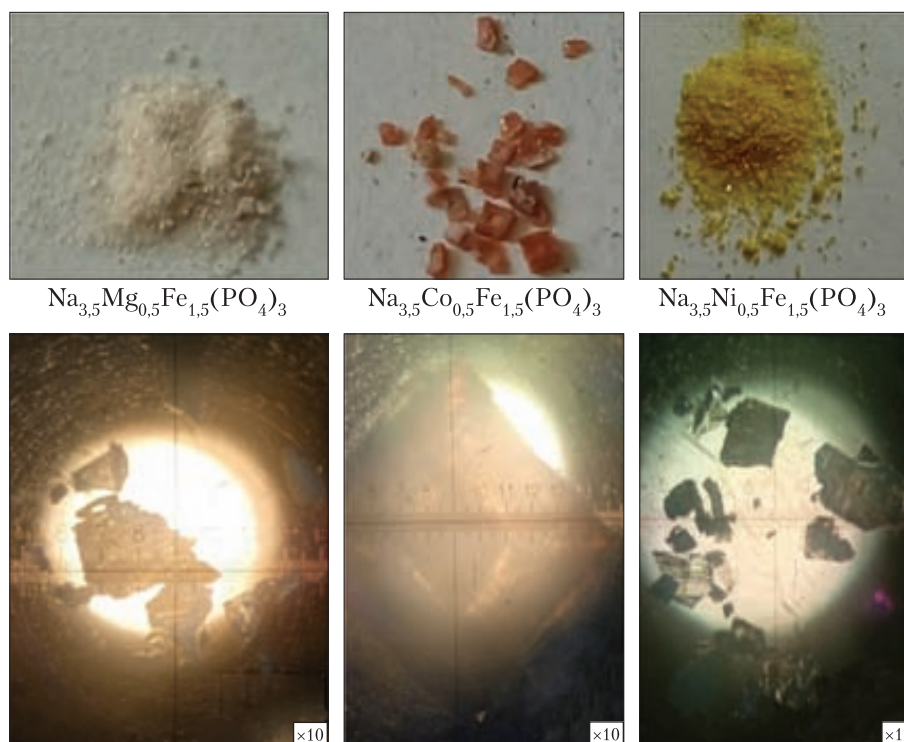


Рис. 1. Фотографії монокристалів, синтезованих у розчин-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$

Таблиця 1. Результати структурного експерименту для синтезованих монокристалів

$\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Характеристика	$\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
Сингонія	Тригональна	Тригональна
Просторова група	$R-3c$	$R-3c$
Параметри комірки		
$a, \text{Å}$	8,7944(3)	8,7799
$c, \text{Å}$	21,5686(5)	21,5399
$V, (\text{Å}^3)$	1444,66(8)	1437,982
Z	6	6
Розміри кристала, мм	$0,1 \times 0,07 \times 0,05$	$0,2 \times 0,2 \times 0,15$
Незалежних відбиттів	3302	1313
Відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	1054	1182
$R_{\text{інт}}$	0,0293	0,0287
$\theta_{\text{макс}} (^\circ)$	44,08	45,45
h, k, l	$-17 \rightarrow 17; -17 \rightarrow 17; -42 \rightarrow 42$	$-17 \rightarrow 16; -17 \rightarrow 17; -42 \rightarrow 40$
$R_1(\text{all}), wR_2$	0,0396; 0,0647	0,0315; 0,0290
$F000$	1341	1386

кристалографічних досліджень і уточнення структур зведено в табл. 1, а координати атомів та ступені заселення кристалографічних позицій – у табл. 2. Структури визначали прямим методом за допомогою програми SHELX-97, а уточнення структури здійснювали за допомогою програми SHELXL-97 [12].

Результати і їх обговорення. Формування складних фосфатів на основі $\text{Na}-\text{M}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ досліджували в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Mg, Ni}$) за значень мольних співвідношень: $\text{Na/P} = 1,3$, $\text{Fe/P} = 0,3$, $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 2$, у температурному інтервалі 1000–650 °С. За умов охолодження розплавів незалежно від природи двовалентного металу при температурі 870 °С зафіксовано початок формування кристалів: безбарвних у випадку магнію, світло-жовтих для нікелю та світло-коричневих для кобальту (рис. 1). З подальшим охолодженням до 650 °С відбувався їх ріст, а найбільші за розмірами та правильної форми (плоскі квадрати) кристали одержано у випадку кобальтвмісної системи (див. рис. 1).

Результати порошкової рентгенографії для синтезованих кристалів вказують на утворення монофазних зразків (рис. 2, а). Індексуння рентгенограм виявило їх ізоструктурність та належність до тригональної сингонії, просторової групи $R\text{-}\bar{3}c$, а розраховані параметри комірок знаходяться в межах значень: $(a, b) = 8,68 \div 8,80 \text{ \AA}$, $c = 21,47 \div 21,58 \text{ \AA}$. Відмічено тенденцію до збільшення параметрів комірки у міру зростання розмірів двовалентного металу від Ni (0,69 Å) до Mg (0,72 Å) та Co (0,745 Å) (для к.ч. 6) [13].

За даними елементного аналізу встановлено склад одержаних монокристалів: мольні співвідношення $\text{Na} : \text{M}^{\text{II}} : \text{Fe} : \text{P}$ становили 3,5 : 0,5 : 1,5 : 3, що передбачає загальну формулу $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

Дані ІЧ-спектроскопії синтезованих складних фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) підтверджують присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона PO_4 : у частотному діапазоні 900–1200 cm^{-1} знаходяться смуги симетричних та асиметричних валентних коливань PO_4 -тетраєдрів, а відповідні деформаційні коливання спостерігаються в області 400–600 cm^{-1} (див. рис. 2, б).

Таблиця 2. Координати атомів і ступені заселеності позицій у структурах $\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (I) та $\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (II)

Атом	Позиція	Фосфат	Заселення	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
(Fe/M ^{II})1	12c	I	0,75/0,25	0,333333	0,666667	0,01819(11)
		II		0,333333	0,666667	0,01846(9)
Na1	6b	I	0,89	0,30314(12)	0,333333	0,083333
		II		0,03084(12)	0,333333	0,083333
Na2	18e	I	0,86	0	0	0
		II		0	0	0
P1	18e	I	1	0,03933(4)	0,666667	-0,083333
		II		0,333333	0,96028(3)	-0,083333
O1	36f	I	1	0,14398(10)	0,49746(10)	0,07987(4)
		II		0,14383(9)	0,64621(10)	0,07986(4)
O2	36f	I	1	0,14873(13)	0,68887(14)	-0,02543(5)
		II		0,31032(14)	0,85062(13)	-0,02535(5)

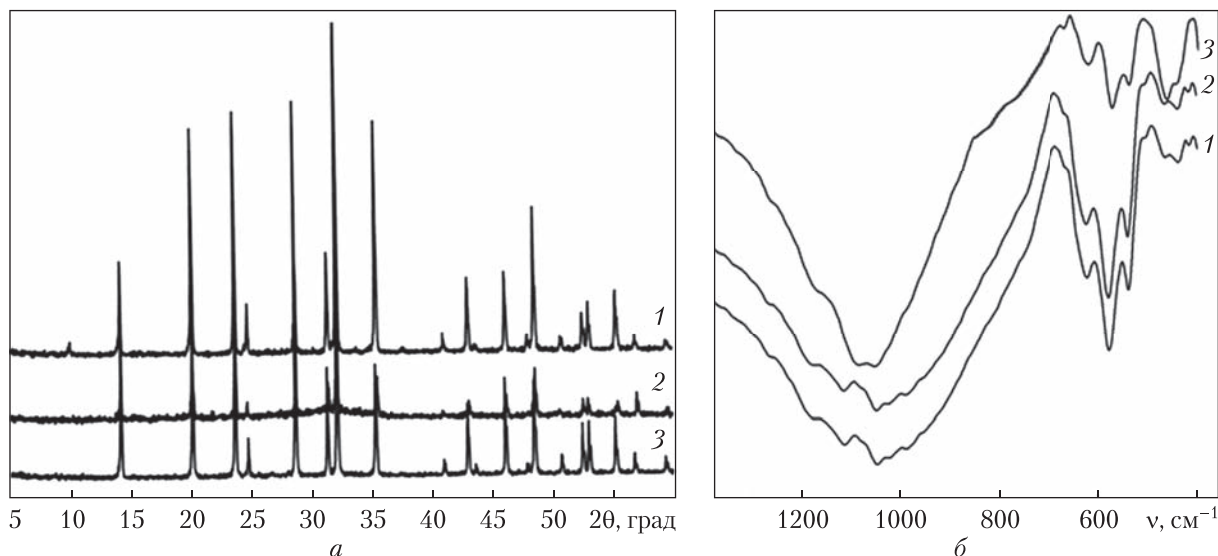


Рис. 2. Порошкові рентгенограми (а) та ІЧ-спектри (б) синтезованих фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}$ (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3), що належать до тригональної сингонії (пр. гр. $R\bar{3}c$)

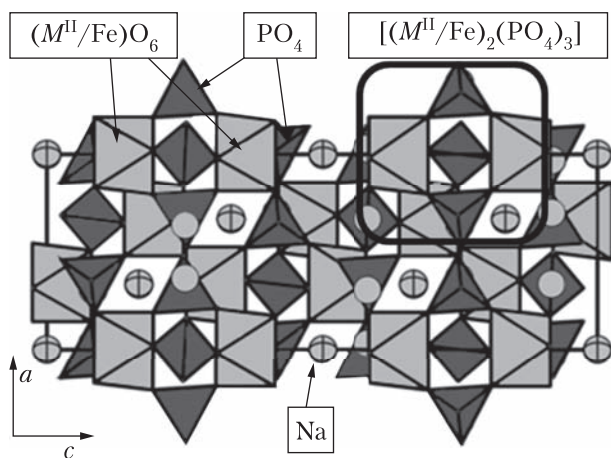


Рис. 3. Основний будівельний блок $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ кристалічної структури фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ і розташування атомів натрію у порожнинах каркаса

формувальних металів ($\text{Fe}/\text{M}^{\text{II}}$) у вихідному розплаві можна керувати відповідним їх співвідношенням у складі утворених складних фосфатів без істотного впливу на фазовий склад. Це в подальшому є важливим для пошуку факторів впливу на функціональні властивості сполук зі структурою типу NZP.

Основним будівельним блоком тривимірної аніонної підґратки синтезованих складних фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ є фрагмент $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ (так званий ліхтарик), що складається з двох змішаних поліедрів $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_6$, які поєднані між собою трьома PO_4^- -тетраедрами (рис. 3). Фрагменти $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ чергуються

Раніше повідомлялося, що за результатами кристалізації розчин-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co}$, Mg , Ni) у розрізі мольних співвідношень: $\text{Na}/\text{P} = 1,0 \div 1,4$, $\text{Fe}/\text{P} = 0,15$ та $0,3$ і за однакового вмісту полівалентних металів $\text{Fe}/\text{M}^{\text{II}} = 1$ встановлено умови формування монофазних $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (для розплавів у межах мольного співвідношення $\text{Na}/\text{P} = 1,2 \div 1,3$). Особливістю зазначених сполук є однаковий вміст полівалентних металів у їх складі ($\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1,0$) [9].

Таким чином, одержані результати та дані з роботи [9] свідчать про те, що в умовах розчин-розплавної кристалізації варіацією мольного співвідношення каркасо-

вздовж осі c , поєднуючись з Na1O_6 -поліедрами у ряди, що додатково об'єднано у тривимірний каркас (див. рис. 3).

Атоми двовалентного металу та феруму займають одну кристалографічну позицію $12c$ у співвідношенні $1 : 3$ (табл. 2). Значення довжин зв'язку $\text{M}-\text{O}$ у $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_6$ -поліедри знаходяться в межах $1,96-2,07 \text{ \AA}$ (табл. 3), що є близьким до відповідних значень для відомих сполук зі структурою типу NZP: $2,01-2,13 \text{ \AA}$ для $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [7], $1,95-2,05 \text{ \AA}$ для $\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$ [8] і $1,92-2,04 \text{ \AA}$ для $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ [9].

Атоми фосфору перебувають у майже правильному тетраедричному оксигеновому оточенні – відстані $\text{P}-\text{O}$ знаходяться в межах значень $1,52-1,54 \text{ \AA}$ (див. табл. 3), що є типовим для фосфатів даного структурного типу [7–9].

Атоми натрію частково заселяють два типи позиції в порожнинах каркаса (див. рис. 3). Позиція Na1 зі ступенем заселення атомів $0,89$ розміщена між двома блоками $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ на осі третього порядку, і координаційне оточення атомів натрію формують шість атомів оксигену ($d(\text{Na1}-\text{O2}) = 2,45 \text{ \AA}$) (див. табл. 3). Інший тип атомів Na2 (ступінь заселення позиції $0,86$), що знаходяться в порожнинах каркаса, оточують також шість атомів оксигену з довжинами зв'язків $d(\text{Na2}-\text{O})$ в межах значень $2,41-2,47 \text{ \AA}$ (див. табл. 3).

Отже, синтезовані фосфати $\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ є ізоструктурними з відовими $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ і належать до сімейства сполук зі структурою NASICON (NZP). Особливістю будови синтезованих фосфатів, на відміну від відомих фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, є формування їх тривимірного каркаса з Fe^{III} та M^{II} у співвідношенні $3 : 1$, що передбачає наявність вакансій у катіонній підґратці (позиціях катіона лужного металу) і в подальшому матиме вплив на провідні властивості фосфатів. Одержані результати є важливими для пошуку ефективних матеріалів зі спеціальними іонпровідними властивостями на основі фаз структурного типу NASICON.

Таким чином, нами встановлено формування ізоструктурних складних фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) за умов кристалізації розчин-розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Mg, Ni}$) у розрізі мольних співвідношень: $\text{Na}/\text{P} = 1,3$, $\text{Fe}/\text{P} = 0,3$, $\text{Fe}/\text{M}^{\text{II}} = 2$, у температурному інтервалі $1000-650 \text{ }^\circ\text{C}$. Аналіз будови синтезованих монокристалів $\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ виявив, що збільшення кількості феруму у вихідному розчин-розплаві (мольне співвідношення $\text{Fe}/\text{M}^{\text{II}} = 2$) сприяє підвищенню його вмісту у складі монокристалів та утворенню вакансій у катіонній підґратці каркаса структурного типу NASICON.

Таблиця 3. Довжини зв'язків у оксигенових поліедрах для синтезованих фосфатів $\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Зв'язок	$\text{Na}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
$(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_6$ -поліедри		
$(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})1-\text{O4}$	$1,9688 \times 3$	$1,966 \times 3$
$(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})1-\text{O1}$	$2,0686 \times 3$	$2,061 \times 3$
PO_4 -тетраедри		
$\text{P}-\text{O1}$	$1,5365 \times 2$	$1,5276 \times 2$
$\text{P}-\text{O2}$	$1,5283 \times 2$	$1,5358 \times 2$
NaO_x -поліедри		
$\text{Na1}-\text{O1}$	$2,452(4) \times 6$	$2,449 \times 6$
$\text{Na2}-\text{O1}$	$2,416(2) \times 3$	$2,410 \times 3$
$\text{Na2}-\text{O1}$	$2,463(4) \times 3$	$2,464 \times 3$

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Guin M., Tietz F., Guillon O. New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*. 2016. **293**. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.005>
2. Feng J.K., Lu L., Lai M.O. Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. *J. Alloys Compd.* 2010. **501**, № 2. P. 255–258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.084>
3. Hou M., Liang F., Chen K., Dai Y., Xue D. Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Nanotechnology*. 2020. **31**, № 13. 132003. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5be7>
4. Park J.Y., Shim Y., Kim Y., Choi Y., Lee H. J., Park J., Wang J.E., Lee Y., Chang J. H., Yim K., Ahn C.W., Lee C.-W., Kim D. K., Yuk J. M. Iron-doped NASICON type sodium ion battery cathode for enhanced sodium storage performance and its full cell applications. *J. Mater. Chem. A*. 2020. **8**. P. 20436–20445. <https://doi.org/10.1039/D0TA07766F>
5. El-Shinawi H., Regoutz A., Payne D.J., Cussen E.J., Corr S.A. NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ electrolyte (M = Zr) and electrode (M = Ti) materials for all solid-state Li-ion batteries with high total conductivity and low interfacial resistance. *J. Mater. Chem. A*. 2018. **6**. P. 5296–5303. <https://doi.org/10.1039/C7TA08715B>
6. Wu M., Ni W., Hu J., Ma J. NASICON-structured $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ for sustainable energy storage. *Nano-Micro Lett.* 2019. **11**, № 44. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0273-1>
7. Hatert F. $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, a new synthetic NASICON-type phosphate. *Acta Crystallogr. Sect. E*. 2009. **65**. i30. <https://doi.org/10.1107/S1600536809009210>
8. Essehli R., El Bali B., Benmokhtar S., Bouziane K., Manoun B., Abdalslam M.A., Ehrenberg H. Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. *J. Alloys Compd.* 2011. **509**. P. 1163–1171. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.159>
9. Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Яцкін М.М., Слободяник Н.С., Огородник І.В. Фазообразование в расплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) и структура $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$. *Неорг. матер.* 2012. **48**, № 4. С. 472–477. <https://doi.org/10.1134/S0020168512040176>
10. Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С. Фазоутворення у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Cu, Zn}$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 4. С. 145–148.
11. Zatovsky I.V., Strutynska N.Yu., Ogorodnyk I. V., Baumer V. N., Slobodyanik N.S., Yatskin M.M., Odynets I.V. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group $R\bar{3}_2$: synthesis and crystal structures of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn}$). *Struct. Chem.* 2016. **27**, № 1. P. 323–330. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0713-6>
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97: Program for crystal-structure refinement. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*. 1976. **32**, № 5. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Надійшло до редакції 16.02.2021

REFERENCES

1. Guin, M., Tietz, F. & Guillon, O. (2016). New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*, 293, pp. 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.005>
2. Feng, J.K., Lu, L. & Lai, M.O. (2010). Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. *J. Alloys Compd.*, 501, No. 2, pp. 255-258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.084>
3. Hou, M., Liang, F., Chen, K., Dai, Y. & Xue, D. (2020). Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Nanotechnology*, 31, No. 13. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5be7>
4. Park, J.Y., Shim, Y., Kim, Y., Choi, Y., Lee, H.J., Park, J., Wang, J.E., Lee, Y., Chang, J. H., Yim, K., Ahn, C.W., Lee, C.-W., Kim, D. K. & Yuk, J.M. (2020). Iron-doped NASICON type sodium ion battery cathode for enhanced sodium storage performance and its full cell applications. *J. Mater. Chem., A*, 8, pp. 20436-20445. <https://doi.org/10.1039/D0TA07766F>

5. El-Shinawi, H., Regoutz, A., Payne, D.J., Cussen, E.J. & Corr, S.A. (2018). NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ electrolyte (M = Zr) and electrode (M = Ti) materials for all solid-state Li-ion batteries with high total conductivity and low interfacial resistance. *J. Mater. Chem. A*, 6, pp. 5296-5303. <https://doi.org/10.1039/C7TA08715B>
6. Wu, M., Ni W., Hu, J. & Ma, J. (2019). NASICON-structured $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ for sustainable energy storage. *Nano-Micro Lett.*, 11, No. 44. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0273-1>
7. Hatert, F. (2009). $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, a new synthetic NASICON-type phosphate. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, 65, i30. <https://doi.org/10.1107/S1600536809009210>
8. Esshli, R., El Bali, B., Benmokhtar, S., Bouziane, K., Manoun, B., Abdalslam, M.A. & Ehrenberg, H. (2011). Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. *J. Alloys Compd.*, 509, pp. 1163-1171. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.159>
9. Strutynska, N.Yu., Zatovsky, I.V. Yatskin, M.M., Slobodyanik, N.S. & Ogorodnyk, I.V. (2012). Crystallization from $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) melts and the structure of $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$. *Inorg. Mater.*, 48, No. 4, pp. 402-406. <https://doi.org/10.1134/S0020168512040176>
10. Yatskin, M.M., Strutynska, N.Yu., Zatovsky, I.V. & Slobodyanik, N.S. (2012). Phase formation in the flux systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Cu, Zn}$). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 145-148 (in Ukrainian).
11. Zatovsky, I.V., Strutynska, N.Yu., Ogorodnyk, I.V., Baumer, V. N., Slobodyanik, N.S., Yatskin, M.M., & Odynets, I.V. (2016). Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group $R\bar{3}2_1$: synthesis and crystal structures of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn}$). *Struct. Chem.*, 27, No. 1, pp. 323-330. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0713-6>
12. Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL-97: Program for crystal-structure refinement. Göttingen: University of Göttingen.
13. Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 32, No. 5, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Received 16.02.2021

N.Yu. Strutynska¹, A.V. Spivak¹,
V.N. Baumer², M.S. Slobodyanik¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² SSI "Institute for Single Crystals" of the NAS of Ukraine, Kharkiv

E-mail: Strutynska_N@bigmir.net

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEX PHOSPHATES

$\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$), OBTAINED UNDER CONDITION OF THE CRYSTALLIZATION OF MULTICOMPONENT SELF-FLUXES

The regularities of the formation of complex phosphates in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Mg, Ni}$) at the crystallization of multicomponent self-fluxes at the values of molar ratios: $\text{Na/P} = 1.3$, $\text{Fe/P} = 0.3$, $\text{Fe/M}^{\text{II}} = 2$, over the temperature interval of 1000-650 °C have been investigated. The single crystals of complex phosphates of $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) 5 mm in size have been grown. In the FTIR spectra of synthesized complex phosphates $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$), the characteristic modes in the regions of 900-1200 cm^{-1} (symmetric and asymmetric stretching vibrations (ν_4 , ν_1 , and ν_3) of a phosphate tetrahedron) and 400-600 cm^{-1} (corresponding deformation vibration) have been confirmed the presence of an orthophosphate-type anion in their composition. The calculated cell parameters for obtained phosphates (trigonal system, space group $R\bar{3}c$) are in the range of values (a , b) = 8.68-8.80 Å and c = 21.44-21.47 Å and depend on the nature of M^{II} . The basic building block of the structure of complex phosphates $\text{Na}_{3,5}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) is the $[(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ unit, which consists of two $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_6$ polyhedra interlinked by three bridging PO_4 -tetrahedra. The Na^+ cations are distributed over two partially occupied sites in the cavities of the framework. The presence of vacancies in the cationic sublattice of complex phosphates with NASICON-related structure will further affect the ion-conducting properties of solid electrolytes based on them.

Keywords: crystallization of self-fluxes, single crystal, powder X-ray diffraction, FTIR spectroscopy.