

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СЛОЖНЫЕ ФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NZP СОСТАВА



© 2019 г. П. А. Майоров¹, Е. А. Асабина^{1, *}, В. И. Петьков¹,
Е. Ю. Боровикова², А. М. Ковальский³

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³Национальный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119991 Россия

*E-mail: elena.asabina@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.09.2018 г.

После доработки 19.11.2018 г.

Принята к публикации 23.11.2018 г.

Золь-гель методом с последующей термообработкой синтезированы фосфаты $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Cd, Sr, Pb; M' = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 2$). Образцы изучены методами рентгенографии, электронной микроскопии и микрозондового анализа, ИК-спектроскопии. Установлено, что в изученных рядах образуются ограниченные твердые растворы структуры $NaZr_2(PO_4)_3$. Выявлены закономерности изменения их кристаллографических характеристик от химического состава. По данным порошковой рентгенографии проведено уточнение кристаллических структур фосфатов $Sr_{0.9}M'_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ ($M' = Ni, Cu$; пр. гр. $R\bar{3}, Z = 6$) методом Ритвельда. Показано влияние размерного фактора на структурообразование фосфатов.

Ключевые слова: синтез, каркасное строение, фазообразование, металлы в степени окисления +2

DOI: 10.1134/S0044457X19060114

ВВЕДЕНИЕ

Минералоподобные фосфаты каркасного строения, включающие металлы в степени окисления +2, представляют практический интерес в качестве материалов с высокой устойчивостью к действию высоких температур и тепловых ударов, радиации, воды и агрессивных сред [1–10]. Эти свойства обуславливают перспективу их практического применения в качестве матричных структур, обеспечивающих прочную иммобилизацию элементов, присутствующих в радиоактивных и других токсичных отходах (в частности, Sr, Cd, Pb). Обширные пределы изоморфных замещений в каркасных фосфатах обеспечивают возможность включения в их состав широкого спектра химических элементов, а также позволяют направленно регулировать физические характеристики полученных фаз.

Ранее нами изучена возможность вхождения катионов в степени окисления +2 в позиции каркаса и полостей структуры твердых растворов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn, Cd, Ca, Sr,$

$Pb, Ba; M' = Mg, Co, Mn$) [11–13]. В [14] продолжено изучение фосфатных рядов аналогичного состава с $M = Co, Mn, M' = Ni, Cu$. Фосфаты приведенных систем образуют структуры с октаэдротетраэдрическими каркасами типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) [15] и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) [16]. Различие этих родственных структурных семейств состоит в укладке каркасообразующих полиэдров.

В рамках исследования фосфатов каркасного строения в настоящей работе синтезированы новые фосфаты $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Cd, Sr, Pb; M' = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 2$) и изучены закономерности структурообразования в этих системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Cd, Sr, Pb; M' = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 2$) проведен золь-гель методом с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовали следующие реактивы квалификации “х. ч.”: $CdO, CuO, Sr(NO_3)_2, NiCl_2 \cdot 6H_2O, Pb(NO_3)_2, ZrOCl_2 \cdot$

$\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Оксиды кадмия и меди предварительно растворяли в азотной кислоте, остальные реактивы – в дистиллированной воде. К стехиометрической смеси водных растворов солей металлов при перемешивании добавляли раствор дигидрофосфата аммония, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Реакционную смесь сушили при 90°C , затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Отжиг чередовали с диспергированием после каждой стадии. Фазовый состав образцов после каждой стадии отжига контролировали с помощью рентгенографического анализа.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ $10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° .

Рентгенограммы образцов для структурных исследований записывали в интервале углов 2θ $10^\circ\text{--}110^\circ$ с шагом 0.02° и временем выдержки в точке 15 с. Обработку рентгенограмм и уточнение структур фосфатов проводили методом Ритвельда [17] с помощью программы Rietan-97 [18]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [19]).

Для контроля химического состава и однородности образцов использовали электронный микронзондовый анализ. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополовой электронной пушкой (катод Шоттки), оснащенной системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Точность определения элементного состава образцов составляла 2.5 мол. %.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на спектрофотометре FTIR-8400 с приставкой ATR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $1400\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили методом осаждения тонкодисперсных пленок на подложке из KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронного микронзондового анализа, в системах $\text{M}_{0.5+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}$) образуются фосфаты структурного типа NZP.

Достаточно широкие пределы твердых растворов получены в рядах фосфатов, включающих сравнительно крупные катионы стронция ($r_{\text{KЧ}=6} = 1.18 \text{ \AA}$) и свинца ($r_{\text{KЧ}=6} = 1.19 \text{ \AA}$). Фосфаты

$\text{Sr}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ при 750°C образуют твердые растворы NZP-типа при $0 \leq x \leq 0.4$ (рис. 1а), а фосфаты $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ – при 650°C в интервале $0 \leq x \leq 0.5$. Плавное смещение дифракционных максимумов на рентгенограммах фосфатов при постепенном изменении состава подтверждает образование в изученных рядах твердых растворов. Образцы состава $0.5 \leq x \leq 2.0$ ($\text{M}' = \text{Ni}$) и $0.6 \leq x \leq 2.0$ ($\text{M}' = \text{Cu}$) содержали примеси фосфатов металлов в степени окисления +2. Температура синтеза свинецсодержащих фосфатов $\text{Pb}_{0.5+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}$) составила 600°C , а пределы образования NZP-твердых растворов (пр. гр. $R\bar{3}$) – $0 \leq x \leq 0.5$.

Наименьшие пределы твердых растворов среди исследованных рядов наблюдаются для кадмийсодержащих фосфатов ($r_{\text{KЧ}=6} = 0.95 \text{ \AA}$). В системе $\text{Cd}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ однофазные фосфаты структурного типа NZP получены в интервале $0 \leq x \leq 0.2$, температура их синтеза составляет 650°C . В ряду $\text{Cd}_{0.5+x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ крайний член системы с $x = 0$ кристаллизуется в структуре NZP, а образцы с $x > 0$ представляют собой смесь $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, фосфатов меди и кадмия.

Рентгенограммы всех однофазных образцов $\text{M}_{0.5+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}$) проиндексированы в пр. гр. $R\bar{3}$.

ИК-спектры полученных фосфатов подобны по форме и положению полос поглощения и свидетельствуют об отсутствии рентгеноаморфных примесей (рис. 1б). Правилами отбора в спектрах фосфатов NZP-строения с пр. гр. $R\bar{3}$ разрешено по шесть полос валентных и деформационных асимметричных колебаний, две полосы валентных симметричных и четыре деформационных симметричных колебания. В приведенной на рис. 1б системе $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ к валентным асимметричным колебаниям ν_3 отнесены полосы в области $1200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, к валентным симметричным ν_1 колебаниям – полосы колебаний при $1000\text{--}950 \text{ см}^{-1}$. Деформационные асимметричные колебания ν_4 представлены характерным для пр. гр. $R\bar{3}$ триплетом полос в интервале $650\text{--}530 \text{ см}^{-1}$. Симметричному деформационному колебанию ν_2 соответствует полоса поглощения ниже 440 см^{-1} . Изменение спектральной картины при плавном изменении состава фосфатов носит постепенный характер.

Согласно данным электронной микроскопии, образцы всех полученных индивидуальных соединений и твердых растворов (рис. 2) однородны, а их химический состав, по результатам микронзондового анализа, соответствует теоретическим значениям (табл. 1).

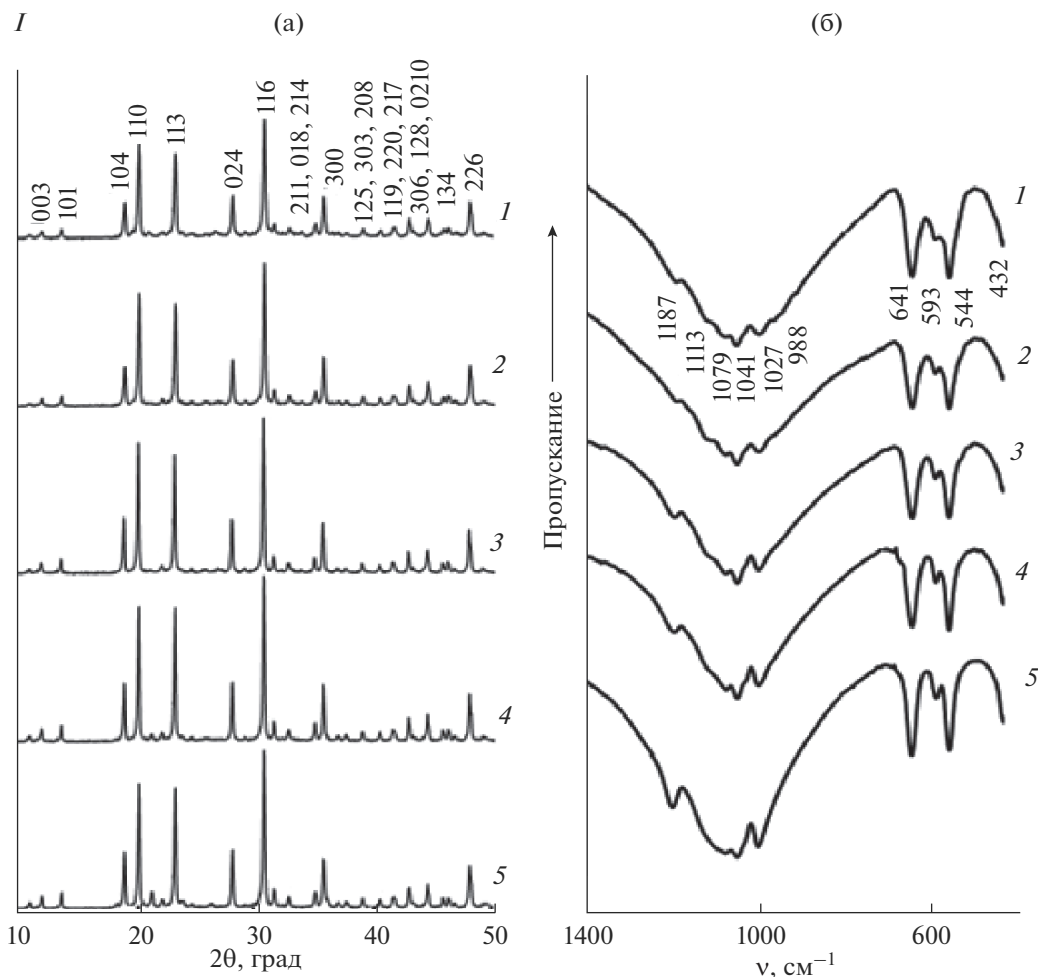


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5).

По результатам индирования рентгенограмм рассчитаны кристаллографические характеристики фосфатов. Характер изменения их концентрационных зависимостей определяется катионным составом образцов (рис. 3). Так, в ряду $\text{Cd}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с ростом x в каркасе происходит замена ионов Zr^{4+} (0.72 \AA) на несколько меньшие по размеру ионы Ni^{2+} (0.69 \AA). Радиус ионов Cd^{2+} , занимающих октаэдрически координированные полости NZP-структуры, сравнительно невелик, поэтому увеличение заселенности ими полостей внутри колонок полиэдров не приводит к росту высоты ячейки (параметр c). К тому же высота вакантных полостей увеличена за счет электростатического отталкивания ионов O^{2-} , образующих треугольные грани каркасообразующих октаэдров. Поэтому заполнение полостей небольшими положительными ионами приводит к их небольшому сжатию вдоль оси c с ростом x . Ширина ячейки a растет с увеличением заселенности полостей структуры.

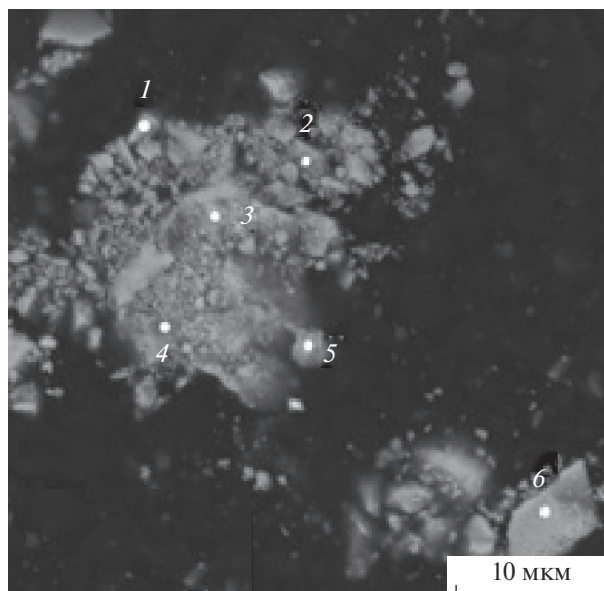


Рис. 2. Результаты электронной микроскопии образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$.

Таблица 1. Результаты микронзондового анализа (в мол. %) образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$

Номер точки	O	P	Ni	Zr	Sr
1	12	3.04	0.39	1.56	0.88
2	12	3.03	0.39	1.57	0.89
3	12	2.97	0.41	1.63	0.90
4	12	3.04	0.40	1.56	0.89
5	12	2.99	0.41	1.62	0.88
6	12	3.02	0.39	1.57	0.91
Средний состав	12	3.02(3)	0.40(1)	1.59(3)	0.89(1)

Иная картина наблюдается в системе $\text{Pb}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Введение в полости довольно крупных дополнительных ионов Pb^{2+} приводит к увеличению высоты ячейки c с ростом x . Соответствующее уменьшение параметра a объясняется деформациями и разворотами PO_4 -тетраэдров, связывающих вертикальные колонки полиэдров вдоль оси c .

В аналогичном ряду фосфатов стронция, ионный радиус которого немного меньше радиуса свинца, наблюдается промежуточная картина зависимости параметров ячейки от химического состава: оба параметра a и c фосфатов $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ растут с увеличением x .

Проведено уточнение кристаллических структур тройных NЗР-фосфатов $\text{Sr}_{0.9}\text{M}'_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}$; $x = 0.4$) методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходной модели использованы структурные данные для фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [20]. Из рис. 4 видно, что наблюдается хорошее совпадение экспери-

ментальных и вычисленных рентгенограмм фосфатов. Условия съемки и основные полученные результаты по уточнению структур приведены в табл. 2, координаты и изотропные тепловые параметры (B) атомов в структурах изученных фосфатов – в табл. 3, 4.

Оба изученных фосфата $\text{Sr}_{0.9}\text{M}'_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}$) кристаллизуются в NЗР-типе с пр. гр. $R\bar{3}$. В такой структуре имеется два типа каркасообразующих октаэдрически координированных позиций. Согласно результатам уточнения заселенностей, один из них занимают катионы Zr^{4+} , а в другом статистически распределены ионы Zr^{4+} и Ni^{2+} или Cu^{2+} . Фрагменты из двух типов октаэдров и трех тетраэдров PO_4 образуют колонки вдоль оси $\bar{3}$ (оси c элементарной ячейки), формирующие каркас структуры (рис. 5). Катионы Sr^{2+} в обоих случаях занимают полости этого каркаса. При этом можно выделить два структурно близких вида октаэдрически координированных позиций полостей внутри колонок полиэдров ($3a$ и $3b$), образованных треугольными гранями полиэдров ZrO_6 или $(\text{M}'/\text{Zr})\text{O}_6$, а также третий вид позиций полостей ($18f$) между колонками с КЧ = 8. Уточнение заселенностей показало, что в структуре $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ частично заселены все три вида позиций, а в структуре $\text{Sr}_{0.9}\text{Cu}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ только две – $3b$ и $18f$. Хотя это отличие в заселенностях полостей не является принципиальным, оно может быть связано с различием ионных радиусов Ni^{2+} (0.69 Å) и Cu^{2+} (0.73 Å).

Эта же разница ионных радиусов обуславливает разные длины связей в каркасообразующих полиэдрах (табл. 5). Например, в октаэдрах смешанного типа среднее межатомное расстояние $(\text{Ni}/\text{Zr})\text{—O}$ (2.06 Å) меньше среднего расстояния $(\text{Cu}/\text{Zr})\text{—O}$ (2.22 Å). При этом происходит увели-

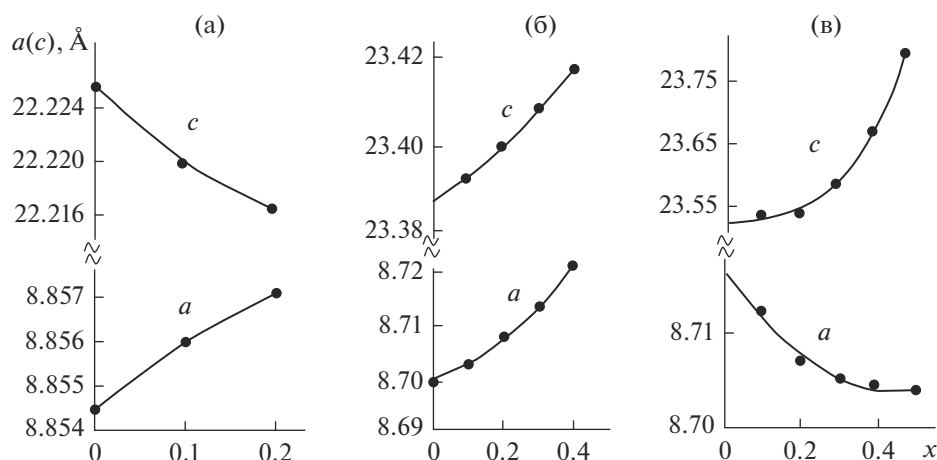


Рис. 3. Зависимость параметров ячеек фосфатов $\text{Cd}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (б) и $\text{Pb}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (в) от химического состава (x).

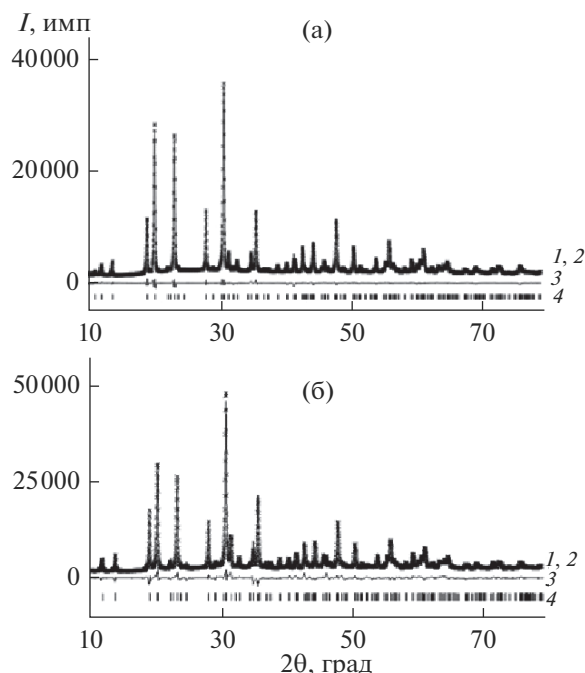


Рис. 4. Фрагменты экспериментальной (1), вычисленной (2) и разностной (3) рентгенограмм фосфатов $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Sr}_{0.9}\text{Cu}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (б). Штрихами (4) показаны положения брегговских рефлексов.

чение средних длин связей в октаэдрах ZrO_6 (2.11 Å) и тетраэдрах PO_4 (1.55 Å) в структуре никельсодержащего фосфата $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ по сравнению с $\text{Sr}_{0.9}\text{Cu}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, в котором эти длины связей составляют соответственно 2.07 и 1.52 Å.

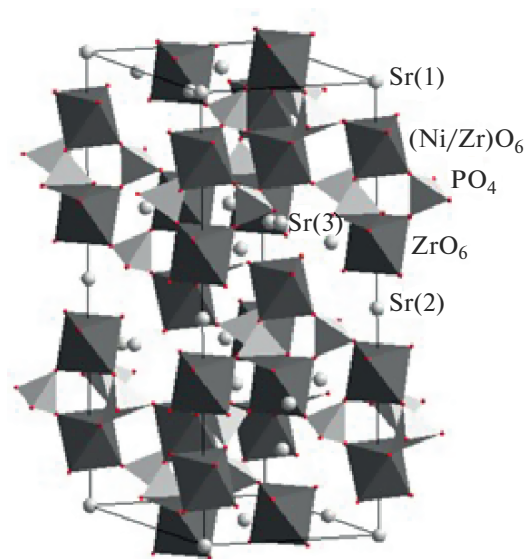


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры фосфата $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.

Радиус катиона, заселяющего полости структуры, как было отмечено выше, в заметной мере влияет на пределы образования твердых растворов в системах $\text{M}_{0.5+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Увеличение размера иона (от Cd^{2+} к Sr^{2+} и затем Pb^{2+}) приводит к росту поля стабильности NZP-структуры. Наблюдается достаточно общая для NZP-соединений тенденция, когда оптимальным условием структурообразования является включение в полости сравнительно крупных элементов, склонных образовывать ионный тип связи, а в каркас — элементов небольших размеров со значительной долей ковалентности связи металл–кислород.

Таблица 2. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и результаты уточнения кристаллических структур изученных фосфатов

Состав	$\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Sr}_{0.9}\text{Cu}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$
Пр. гр.	$R\bar{3}$ (№ 148)	
Z	6	
Интервал углов 2θ , град	10.00–110.00	
Параметры ячейки:		
a, Å	8.6902(5)	8.6926(4)
c, Å	23.3392(10)	23.3547(9)
V, Å ³	1526.42(13)	1528.27(12)
Число отражений	435	434
Число уточняемых параметров*	25 + 31	23 + 28
Факторы достоверности, %:		
R_{wp} ; R_p	7.19; 5.22	7.26; 5.24

* Первая цифра — фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра — позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , Å ²
Sr(1)*	3 <i>a</i>	0	0	0	1.57(6)
Sr(2)*	3 <i>b</i>	0	0	1/2	1.57(6)
Sr(3)*	18 <i>f</i>	0.319(3)	0.152(4)	0.366(3)	1.57(6)
Ni/Zr(1)**	6 <i>c</i>	0	0	0.1442(2)	0.52(5)
Zr(2)	6 <i>c</i>	0	0	0.6513(2)	0.59(5)
P(1)	18 <i>f</i>	0.2840(10)	0.9955(16)	0.2465(5)	1.37(17)
O(1)	18 <i>f</i>	0.1397(3)	0.9239(3)	0.1986(9)	2.93(8)
O(2)	18 <i>f</i>	0.0234(3)	0.8173(3)	0.6962(5)	1.42(5)
O(3)	18 <i>f</i>	0.2087(3)	0.1381(3)	0.0905(8)	2.60(7)
O(4)	18 <i>f</i>	0.8120(3)	0.8022(3)	0.5887(5)	1.79(8)

* Заселенность позиции $g(\text{Sr}(1)) = 0.35$; $g(\text{Sr}(2)) = 0.77$; $g(\text{Sr}(3)) = 0.11$.** Заселенность позиции $g(\text{Ni}(1)) = 0.4$; $g(\text{Zr}(1)) = 0.6$.**Таблица 4.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{Sr}_{0.9}\text{Cu}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , Å ²
Sr(1)*	3 <i>b</i>	0	0	1/2	2.76(7)
Sr(2)*	18 <i>f</i>	0.7241(23)	0.0214(19)	0.2437(8)	2.76(7)
Cu/Zr(1)**	6 <i>c</i>	0	0	0.1466(2)	0.90(9)
Zr(2)	6 <i>c</i>	0	0	0.6485(2)	0.73(9)
P(1)	18 <i>f</i>	0.2907(12)	0.0042(17)	0.2483(6)	2.21(12)
O(1)	18 <i>f</i>	0.4898(18)	0.1397(18)	0.2537(7)	2.48(8)
O(2)	18 <i>f</i>	-0.0163(18)	0.7960(14)	0.6991(6)	1.89(9)
O(3)	18 <i>f</i>	0.0227(18)	0.2353(15)	0.1888(5)	2.56(8)
O(4)	18 <i>f</i>	0.2010(21)	0.0363(18)	0.5931(6)	1.97(8)

* Заселенность позиции $g(\text{Sr}(1)) = 1.0$; $g(\text{Sr}(2)) = 0.13$.** Заселенность позиции $g(\text{Cu}(1)) = 0.4$; $g(\text{Zr}(1)) = 0.6$.**Таблица 5.** Основные межатомные расстояния в каркасообразующих полиэдрах $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (*M* = Ni, Cu)

Связь	<i>d</i> , Å	
	M–Ni	M–Cu
M/Zr(1)–O(1) (×3)	2.080(13)	2.248(18)
M/Zr(1)–O(3) (×3)	2.030(12)	2.189(14)
Zr(2)–O(2) (×3)	1.995(7)	2.076(12)
Zr(2)–O(4) (×3)	2.225(8)	2.068(18)
P(1)–O(1)	1.559(18)	1.536(15)
P(1)–O(2)	1.572(16)	1.478(20)
P(1)–O(3)	1.638(9)	1.513(18)
P(1)–O(4)	1.442(15)	1.554(24)

В табл. 6 приведены результаты фазообразования в изученных рядах с исследованными ранее изоформульными фосфатными системами, включающими $M = \text{Co}, \text{Mn}$ [4–6]. Фосфаты $\text{M}_{0.5+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, включающие в полости структуры катионы небольших ионных радиусов (Co^{2+} и Mn^{2+}), кристаллизуются в структурном типе вольфрамата скандия (SW), который характеризуется паркетной укладкой колонок каркасообразующих полиэдров и небольшими тетраэдрически координированными полостями. Фосфаты со сравнительно крупными ионами в полостях каркаса (Cd^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}) формируют структуру NZP-типа со штабельной (вдоль одного направления) укладкой колонок полиэдров и более крупными полостями с КЧ = 6 и 8.

Таблица 6. Концентрационные пределы существования твердых растворов в системах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$

M	$r_M, \text{Å}$	M'	Пределы x	Структурный тип*
Co	0.58 (КЧ = 4)	Ni	$0 \leq x \leq 0.1$	SW
		Cu	$0 \leq x \leq 0.1$	
Mn	0.66 (КЧ = 4)	Ni	$0 \leq x \leq 0.7$	SW
		Cu	$0 \leq x \leq 0.2$	
Cd	0.95 (КЧ = 6)	Ni	$0 \leq x \leq 0.2$	NZP
		Cu	$x = 0$	
Sr	1.18 (КЧ = 6)	Ni	$0 \leq x \leq 0.4$	NZP
		Cu	$0 \leq x \leq 0.5$	
Pb	1.19 (КЧ = 6)	Ni	$0 \leq x \leq 0.5$	NZP
		Cu	$0 \leq x \leq 0.5$	

* SW – тип $Sc_2(WO_4)_3$, NZP – тип $NaZr_2(PO_4)_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-12063, 18-33-00248мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alamo J.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 547.
2. *Kimpa M.I., Mayzan M.Z.H., Yabagi J.A. et al.* // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 140. P. 012156. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/140/1/012156>.
3. *Zhang P., Wang H., Lee Y.-G. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A1265. doi 10.1149/2.0711507jes
4. *Schmid H., De Jonghe L.C., Cameron C.* // Solid State Ionics. 1982. V. 6. P. 57. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90096-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90096-0)
5. *Naqash S., Gerhards M.-Th., Tietz F., Guillon O.* // Batteries. 2018. V. 4. P. 33. doi 10.3390/batteries4030033
6. *Guin M., Indris S., Kaus M. et al.* // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.006>
7. *He K., Zu Ch., Wang Y. et al.* // Solid State Ionics. 2014. V. 254. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.011>
8. *Small L., Wheeler J., Ihlefeld J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 9691. doi 10.1039/C7TA09924J
9. *Huang C.-Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 3509.
10. *Barth S., Olazcuaga R., Gravereau P. et al.* // Mater. Lett. 1993. V. 16. P. 96. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(93\)90031-R](https://doi.org/10.1016/0167-577X(93)90031-R)
11. *Asabina E.A., Glukhova I.O., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. General. Chem. 2017. V. 87. P. 684. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040041> [Асабина Е.А., Глухова И.О., Петьков В.И. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 550.]
12. *Sukhanov M.V., Schelokov I.A., Pet'kov V.I. et al.* // Eurasian Chem.-Tech. J. 2010. V. 12. P. 241. <https://doi.org/10.18321/ectj51>
13. *Pet'kov V.I., Zhilkin E.V., Asabina E.A., Borovikova E.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1087. doi 10.1134/s003602361410012x [Петьков В.И., Жилкин Е.В., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1322.]
14. *Asabina E., Pet'kov V., Mayorov P. et al.* // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. P. 523. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1005>
15. *Hagman L.O., Kierkegaard P.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822. doi 10.3891/acta.chem.scand.22-1822
16. *Jouanneaux A., Verbaere A., Piffard Y.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. P. 683.
17. *Asabina E.A., Shatuniv V.E., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 811. <https://doi.org/10.1134/S0036023616070020> [Асабина Е.А., Шатунов В.Е., Петьков В.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. С. 850.]
18. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. Pt. 1. 1967. V. 22. P. 151.
19. *Kim Y.I., Izumi F.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401.
20. *Fisher W., Singheiser L., Basu D., Dasgupta A.* // Powder Diffr. 2004. V. 19. P. 153.