

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$)

© 2023 г. В. А. Седов^{a, *}, Я. Б. Гяделова^a, Е. А. Асабина^a, В. И. Петьков^a^aНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: airbox200@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Фосфаты $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$; $0 \leq x \leq 1$) синтезированы методом Печини и изучены с использованием рентгенографии, электронной микроскопии, микрозондового анализа, ИК-спектроскопии. В системах имеет место изодиморфизм с образованием рядов твердых растворов, относящихся к структурному типу $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) и кристаллизующихся в пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$. Структурное исследование методом Ритвельда подтвердило изоморфную смешимость натрия и редкоземельного элемента в полостях NZP-структуры. Прослеживаются тенденции увеличения параметра c и уменьшения параметра a ячейки с ростом температуры, что типично для фосфатов NZP-строения.

Ключевые слова: NZP, фазообразование, структура, тепловое расширение, редкоземельные элементы
DOI: 10.31857/S0044457X22601602, **EDN:** JDQNEF

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фосфатам структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP/NASICON) объясняется перспективой их использования в качестве высокотехнологичных керамических материалов, обладающих регулируемым, в том числе малым, тепловым расширением, что позволяет применять их в изделиях, требующих высокого сопротивления термоудару [1–4], твердых материалов с высокой ионной проводимостью [5], востребованных при создании аккумуляторных батарей [6]. Помимо этого NZP-фосфаты, включающие редкоземельные элементы (РЗЭ), используются в качестве преобразователей ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет [7–9]; в качестве биологически совместимых добавок для обнаружения и визуализации опухолей [10], а также в качестве люминесцирующих материалов [11–16], устойчивых к разрушающим факторам окружающей среды.

Кристаллическая структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [17] и $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [18] базируется на трехмерном каркасе из октаэдров ZrO_6 (TiO_6) и тетраэдров PO_4 , формирующих колонки, параллельные друг другу. Полости внутри этих колонок заселены ионами Na^+ . Введение в полости NZP-структуры катионов в степени окисления +3 приводит к искажению симметрии ячейки по сравнению с родоначальником семейства [19–23]. Так, в структуре образцов $\text{R}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La} \dots \text{Lu}$)

катионные позиции, расположенные в полостях внутри колонок полиэдров, расщепляются на три типа, и катионы R^{3+} упорядоченно заселяют один из них. При этом симметрия ячейки понижается от пр. гр. $R\bar{3}c$ для родоначальника семейства до $P\bar{3}$ (La [20]) или $P\bar{3}c$ ($\text{Ce} - \text{Lu}, \text{Y}$ [19]) для фосфатов, включающих РЗЭ. Образование ограниченных твердых растворов состава $\text{A}_{1-x}\text{Eu}_{0.33x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), характеризующихся различной симметрией ячейки, наблюдалось со сторон обоих крайних членов [24].

Исследования фосфатов $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$), проведенные в [25, 26], показали, что в их структуре позиции полостей внутри колонок полиэдров расщепляются на два типа, один из которых на $2/3$ заселен катионами редкоземельного элемента, а второй остается вакантным. Чередование этих двух типов полостей реализуется в рамках NZP-структуры с пр. гр. $R\bar{3}$.

Очевидно, что причиной различия строения цирконий- и титансодержащих фосфатов, включающих РЗЭ, является размер каркасообразующих октаэдров ZrO_6 или TiO_6 (радиус ионов Zr^{4+} равен 0.72 \AA , $\text{Ti}^{4+} - 0.61 \text{ \AA}$ [27]). В связи с этим представляло интерес изучить влияние каркасообразующего катиона на фазообразование и свойства тройных фосфатов щелочных и редкоземельных элементов. Целью настоящей работы является исследование фазообразования,

Таблица 1. Характеристика реактивов, использованных для синтеза

Реактив	Изготовитель	Массовая доля, %
Y ₂ O ₃	KENO trading	>99.999
LaCl ₃ · 7H ₂ O	Химреактив	≥99.5
Лимонная кислота C ₆ H ₈ O ₇	Реахим	≥99
Этиленгликоль C ₂ H ₆ O ₂	Реахим	≥99
NH ₄ H ₂ PO ₄	Реахим	≥99
Водный раствор NH ₃	Химреактив	25, “ос. ч.”
Водный раствор HCl	Химреактив	35–38, “х. ч.”
Водный раствор HNO ₃	Реахим	65, “х. ч.”
TiCl ₃	Векос	15, “ч. д. а”

строения и теплового расширения фосфатов Na_{1-x}R_{0.33x}Ti₂(PO₄)₃. Поскольку ионные радиусы РЗЭ в октаэдрически координированных полостях варьируются в интервале 0.87–1.03 Å, в качестве элементов R, замещающих натрий, выбраны иттрий (0.90 Å) и лантан (1.03 Å).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов Na_{1-x}R_{0.33x}Ti₂(PO₄)₃ (R = Y, La; 0 ≤ x ≤ 1) проводили методом Печини [28]. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации не ниже “х. ч.” (табл. 1): Y₂O₃, LaCl₃ · 7H₂O, TiOCl₂, NH₄H₂PO₄, водные растворы NH₃, HCl и HNO₃, лимонную кислоту C₆H₈O₇, этиленгликоль C₂H₆O₂. Раствор оксихлорида титана TiOCl₂, используемый для синтеза, получали окислением 15%-ного водного раствора TiCl₃ марки “х. ч.” смесью концентрированных растворов HCl и HNO₃ на воздухе с последующим гравиметрическим определением его концентрации [29]. Перед проведением синтеза навески Y₂O₃ растворяли в азотной кислоте, навески LaCl₃ · 7H₂O и NH₄H₂PO₄ — в дистиллированной воде.

В ходе синтеза растворы солей металлов смешивали в стехиометрическом соотношении, добавляли к ним лимонную кислоту (в мольном соотношении кислота : ионы металлов = 15 : 1) и растворяли ее при нагревании до 60°C. Затем к полученной смеси металл-цитратных комплексов медленно при перемешивании приливали этиленгликоль (в соотношении 4 : 1 к ионам металлов в растворе) и одновременно дигидрофосфат аммония до получения гомогенного геля, ко-

торый затем поэтапно высушивали при 90 (48 ч), 130 (48 ч) и 350°C (24 ч). Осадок подвергали диспергированию, отжигу при 500, 550 и 600°C в течение 72 ч на каждой стадии, затем при 650 (48 ч) и 700°C (48 ч). Перед каждой стадией отжига проводили диспергирование порошковой смеси с применением этанола (в качестве поверхностно-активного вещества) для достижения монодисперсности и механической активации, ускоряющей синтез нанокристаллических материалов [30]. Фазовый состав образцов после отжига контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Порошковые рентгенограммы записывали в фильтрованном CuK_α-излучении (λ = 1.54178 Å) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° со скоростью сканирования 1 град/мин и шагом сканирования 0.02°. На основании структурного подобия изученных соединений с известными из литературы (NaTi₂(PO₄)₃ [18], La_{0.33}Ti₂(PO₄)₃ [26]), а также с использованием метода аналитического индирования по рентгенограммам были определены индексы *hkl* синтезированных фосфатов и рассчитаны параметры их элементарных ячеек.

Рентгенограмму образца Na_{0.5}Y_{0.165}Ti₂(PO₄)₃ для структурных исследований записывали в интервале углов 2θ от 13° до 110° с шагом 0.02° и временем выдержки в точке 12 с. Обработку рентгенограмм и уточнение структур фосфатов проводили методом Ритвельда [25] с помощью программы Rietan-97 [26]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно моди-

фицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV).

Для оценки теплового расширения и деформации структуры при нагревании фосфаты $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}; x = 0.5$) исследовали методом рентгенографии в интервале температур от 25 до 200°C с использованием приставки Anton Paar ТТК 450. Линейные коэффициенты теплового расширения рассчитывали как относительные приращения параметров ячеек a или c при повышении температуры (T) на один градус: $\alpha_a = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$, $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$. Средние линейные коэффициенты теплового расширения оценивали по формуле: $\alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$.

Для исследования морфологии поверхности образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-7600F с термополовой электронной пушкой (катод Шоттки) с диапазоном увеличения от $\times 25$ до $\times 1 \times 10^6$. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Точность определения элементного состава образцов методом электронного микрозондового анализа составляла 0.5–2.5 мол. %.

ИК-спектры синтезированных веществ записывали на спектрофотометре FTIR-8400 с приставкой ATR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 1400–400 cm^{-1} . Образцы для съемок представляли собой смеси фосфата и KBr, спрессованные в полупрозрачные таблетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронного микрозондового анализа, в системах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) образуются фосфаты структурного типа NZP. Однофазные фосфаты получены в результате длительного отжига при температурах от 550 (для $x = 1$) до 700°C (для $x = 0$). Повышение температуры отжига приводило к термическому разложению NZP-фаз (прежде всего составов с x , близкими к 1).

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных NZP-фосфатов. Образцы в области составов $0 \leq x \leq 0.7$ ($\text{R} = \text{Y}$) и $0 \leq x \leq 0.4$ (La) проиндексированы в пр. гр. $R\bar{3}c$, образцы с $0.8 \leq x \leq 1.0$ (Y) и $0.5 \leq x \leq 1.0$ (La) – в пр. гр. $R\bar{3}$. Для фосфатов с пр. гр. $R\bar{3}$ наблюдалось появление дополнительных дифракционных максимумов на рентгенограммах по сравнению с фосфатами, кристаллизующимися в пр. гр. $R\bar{3}c$ с более высокой симметрией.

Данные электронной микроскопии и микрозондового анализа подтвердили гомогенность по-

Таблица 2. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Пространственная группа	$R\bar{3}c$ (№ 167)
Z	6
Интервал углов 2 θ , град	13.00–110.00
Параметры ячейки:	
$a, \text{Å}$	8.4983(7)
$c, \text{Å}$	21.8323(15)
$V, \text{Å}^3$	1365.51(18)
Число отражений	193
Число уточняемых параметров*	23 + 13
Факторы достоверности (%):	
$R_{wp}; R_p$	3.50; 2.80
S	1.28

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

лученных образцов и соответствие их составов теоретическим в пределах погрешности метода.

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 2) синтезированных фосфатов подтверждают их принадлежность к ортофосфатам NZP-строения и отсутствие в образцах рентгеноаморфных примесей.

Согласно фактор-групповому анализу, в ИК-спектрах фосфатов NZP-строения с пр. гр. $R\bar{3}c$ возможно проявление пяти полос валентных асимметричных колебаний (1250–1020 cm^{-1}), одной полосы валентного симметричного колебания (1020–950 cm^{-1}), пяти деформационных асимметричных (650–500 cm^{-1}) и двух деформационных симметричных колебаний (<500 cm^{-1}). В ИК-спектрах фосфатов с пр. гр. $R\bar{3}$ правилами отбора разрешено по шесть полос валентных и деформационных асимметричных колебаний, две полосы валентных и четыре полосы деформационных симметричных колебаний. Таким образом, число разрешенных и наблюдаемых полос валентных и деформационных колебаний также было больше в спектрах фосфатов с более низкой симметрией (рис. 2).

Для подтверждения смесимости натрия и PЗЭ в полостях NZP-структуры в изученных рядах проведено структурное исследование фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) методом Ритвельда по

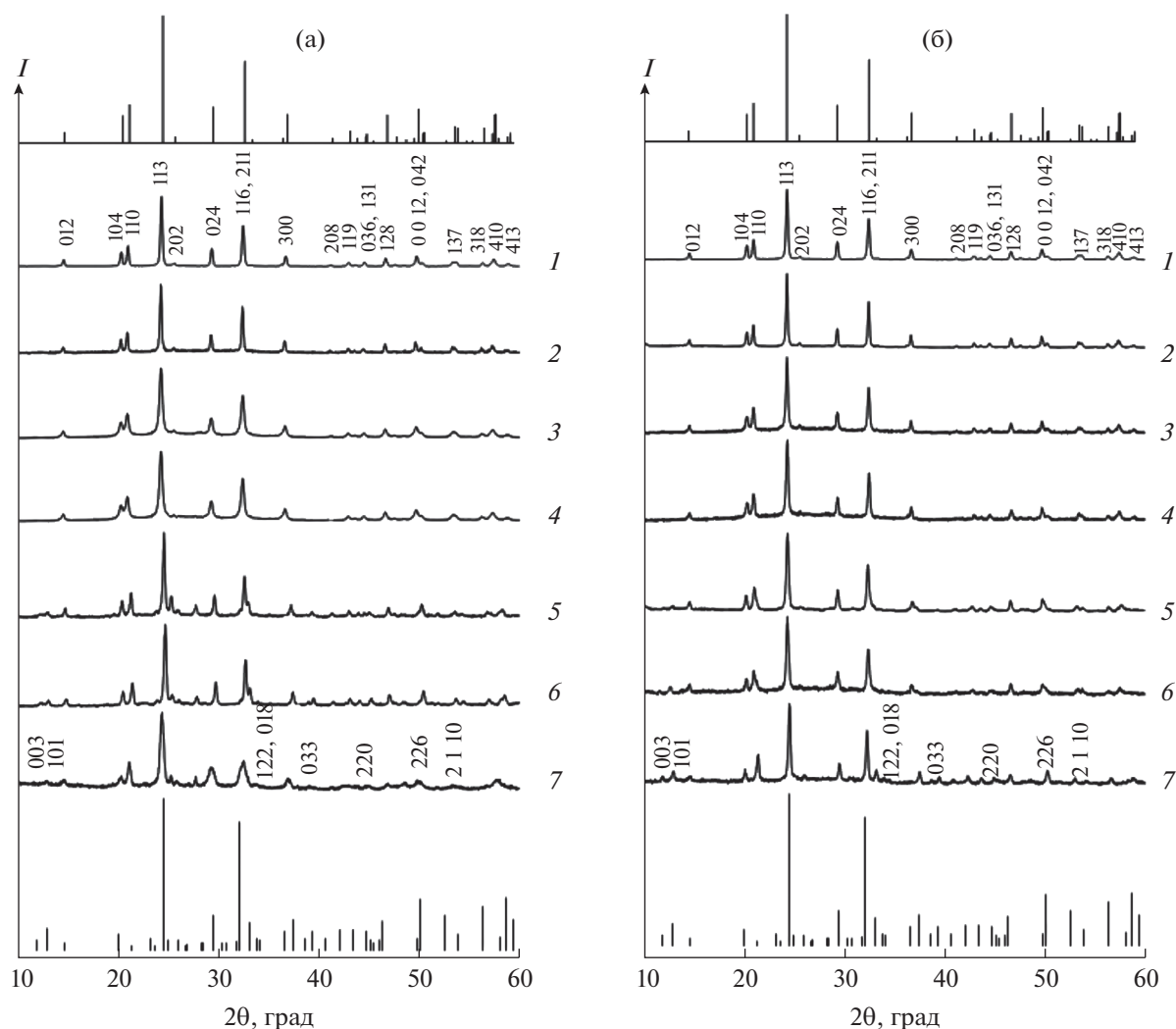


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов: а – $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1 (7), и б – $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 1 (7). Приведены штрих-рентгенограммы $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) и $\text{La}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$).

данным порошковой рентгенографии. Анализ рентгенограммы образца в соответствии с законами погасания показал, что рассматриваемый фосфат кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}c$, поэтому в качестве исходной модели использовали координаты атомов в структуре $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [18]. Условия

съемки и основные результаты уточнения приведены в табл. 2–4. На рис. 3 видно хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм образца.

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Na/Y	6b	0	0	0	2.95(2)
Ti	12c	0	0	0.14637(9)	0.49(8)
P	18e	0.7144(3)	0	0.25	1.53(9)
O(1)	36f	0.2011(5)	0.1735(5)	0.3103(2)	1.02(13)
O(2)	36f	0.4777(4)	0.3041(5)	0.2482(2)	0.36(11)

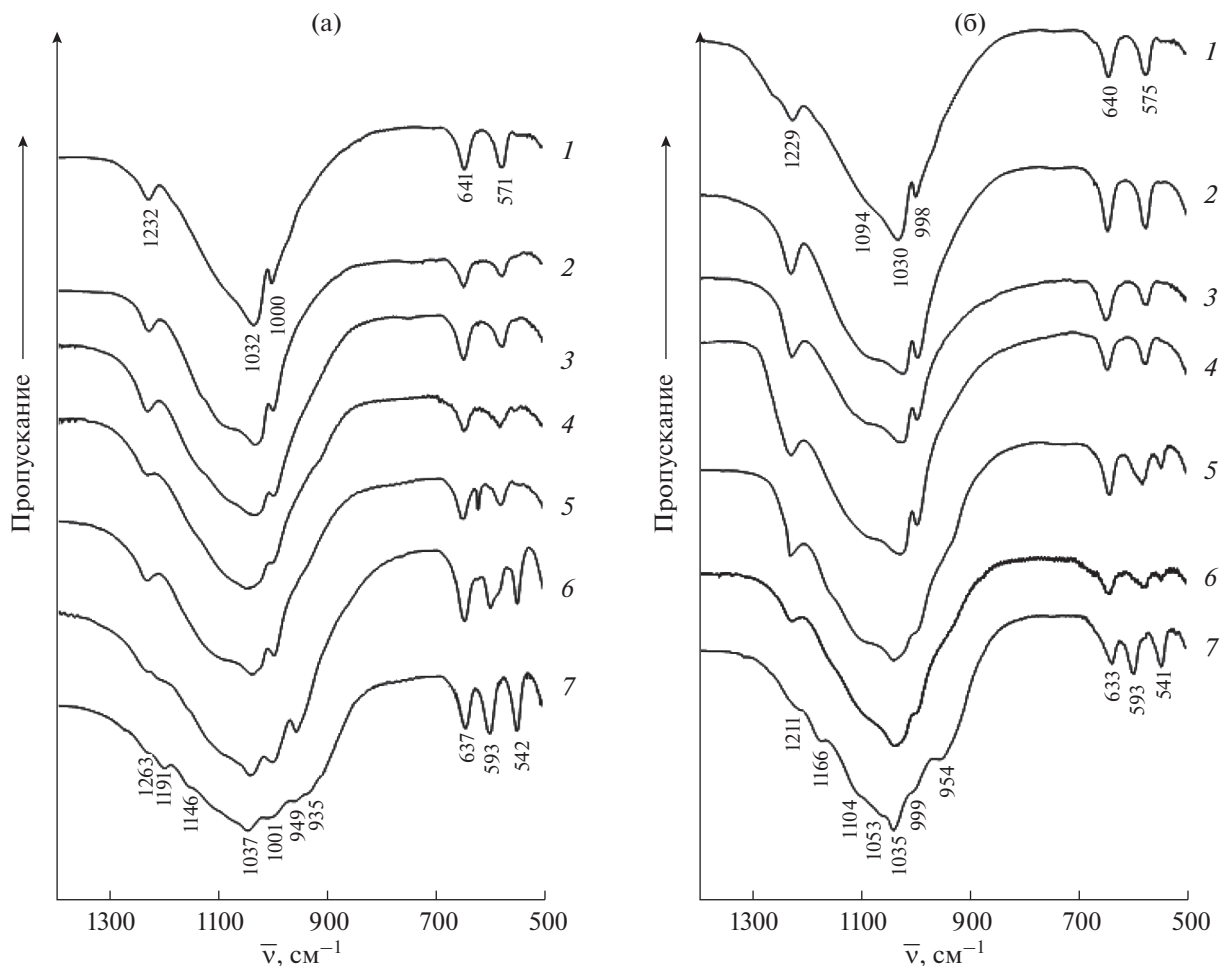


Рис. 2. ИК-спектры фосфатов: а – $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1 (7), и б – $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 1 (7).

Фрагмент структуры фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ представлен на рис. 4. Основу его структуры составляет каркас $\{[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Тi координированы шестью атомами кислорода PO_4 -тетраэдров. Тетраэдры двумя вершинами скрепляют вершины двух октаэдров, образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам. Октаэдрически координированные позиции полостей внутри колонок полиэдров совместно заняты ионами Na^+ и Y^{3+} , что свидетельствует об их изоморфной смешимости.

Таким образом, результаты исследования фазообразования свидетельствуют о том, что в рядах синтезированных фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) наблюдается изодиморфизм, при котором твердые растворы, примыкающие к чистым компонентам с $x = 0$ и 1, кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$.

Сравнение данных по фазообразованию в изученных системах (табл. 5) иллюстрирует общую закономерность изоморфизма: ион меньшего радиуса в качестве изоморфной примеси входит в кристаллическую структуру легче, чем ион большего радиуса. При этом для твердых растворов, обра-

Таблица 4. Основные межатомные расстояния в структурообразующих полиэдрах $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Связь	$d, \text{Å}$
Na/Y–O(2) (×6)	2.221(4)
Ti–O(1) (×3)	1.863(5)
Ti–O(2) (×3)	2.159(4)
P–O(2) (×2)	1.570(3)
P–O(1) (×2)	1.572(5)

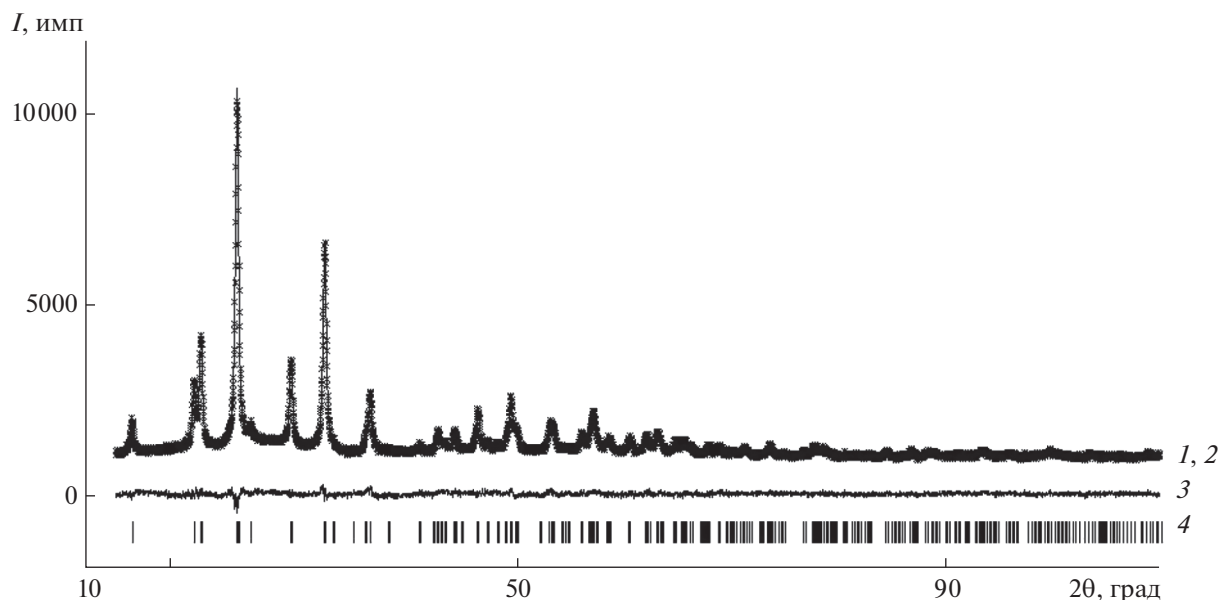


Рис. 3. Фрагменты экспериментальной (1), вычисленной (2) и разностной (3) рентгенограмм фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. Штрихами (4) показаны положения брегговских рефлексов.

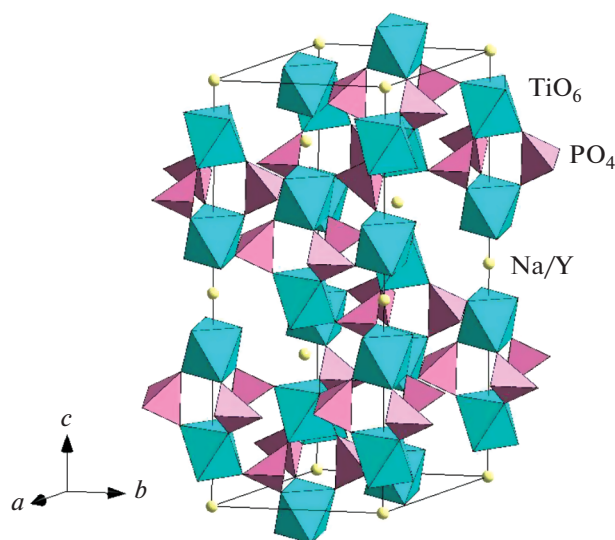


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

зованных со стороны $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), изменение химического состава незначительно сказывается на значениях параметров ячеек фосфатов (рис. 5). Для твердых растворов, в структуре которых наблюдается упорядочение катионов в полостях (пр. гр. $R\bar{3}$), даже небольшое изменение x приводит к значительному росту высоты ячейки c и уменьшению параметра a в результате соответствующих деформаций [1].

Температурные зависимости параметров ячеек фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y, La}$; $x = 0.5$)

приведены на рис. 6. Для обоих образцов увеличение межатомных расстояний с повышением температуры приводит к росту высоты ячейки c . Параметр a ячейки фосфата, содержащего в полостях более крупные ионы La^{3+} , также увеличивается с ростом температуры. В случае же фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (с меньшими по размеру ионами в полостях) возникающий при нагреве скоррелированный поворот полиэдров каркаса вызывает уменьшение параметра a , что также характерно для NZP-соединений [1].

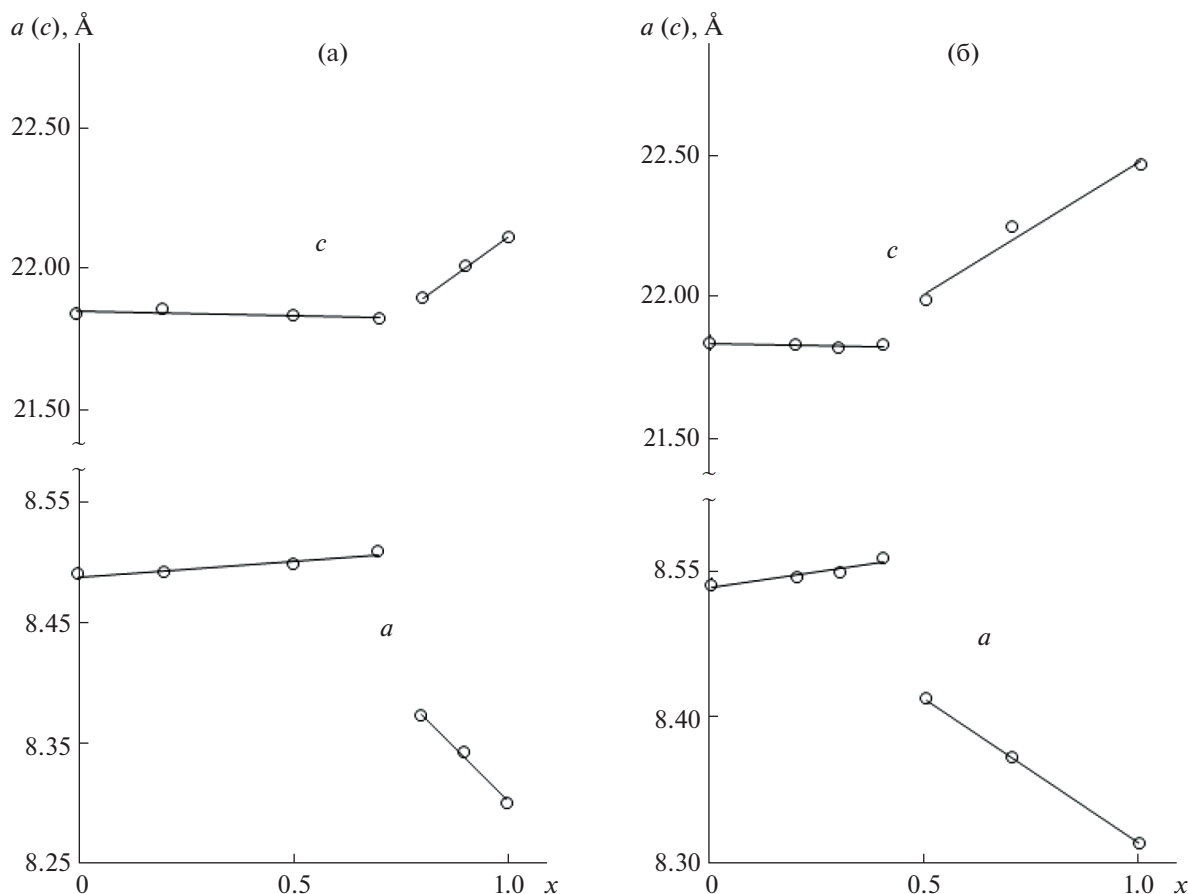


Рис. 5. Зависимость параметров ячеек фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б) от их химического состава (x).

Изучение теплового расширения фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что за счет отрицательного значения линейного коэффициента расширения α_a , измеренного перпендикулярно главной оси третьего порядка кристалла (табл. 6), по значению среднего линейного коэффициента теплового расширения α_{av} , иттрий-содержащий фосфат можно отнести к среднерас-

ширяющимся веществам. Лантан-содержащий фосфат характеризуется бóльшим значением α_{av} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено фазообразование титансодержащих NZP-фосфатов, включающих в полости структуры редкоземельные элементы Y и La. Показано, что в рядах синтезированных фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) имеет место изодиморфизм с образованием рядов граничных твердых растворов, структура которых различается степенью упорядочения катионов в полостях. Результаты исследования подтверждены структурными данными. Изучение теплового расширения фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что деформации их ячеек при нагревании в значительной мере определяются размером катионов, занимающих полости структуры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 5. Области реализации твердых растворов типа NZP в системах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_{x/3}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

R	$r(\text{R}^{3+}), \text{Å}^*$	Пределы x	Пр. гр.
Y	0.9	$0 \leq x \leq 0.7$	$R\bar{3}c$
		$0.8 \leq x \leq 1.0$	$R\bar{3}$
La	1.03	$0 \leq x \leq 0.4$	$R\bar{3}c$
		$0.5 \leq x \leq 1.0$	$R\bar{3}$

* $r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ Å}$.

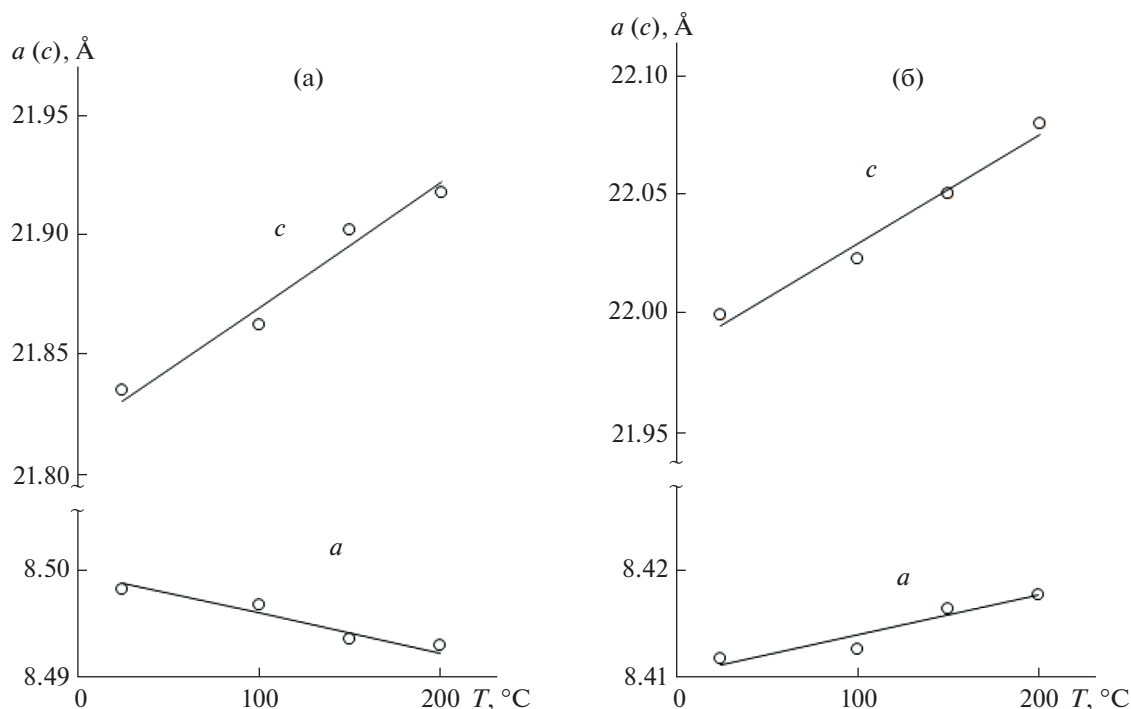


Рис. 6. Зависимость параметров ячеек фосфатов $\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (б) от температуры.

Таблица 6. Коэффициенты теплового расширения фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур от 25 до 200°C

Коэффициент	$\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.165}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$
$\alpha_a \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	-4.5	4.1
$\alpha_c \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	24.0	20.6
$ \alpha_a - \alpha_c \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	28.5	16.6
$\alpha_{av} \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	5.0	9.6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pet'kov V.I., Asabina E.A. // *Glass Ceram.* 2004. V. 61. № 7. P. 233.
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000048353.42467.0a>
- Kimra 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>
- Naqash S., Gerhards M.-Th., Tietz F. et al. // *Batteries.* 2018. V. 4. P. 33.
<https://doi.org/10.3390/batteries4030033>
- Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 2821.
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>
- Кунишина Г.Б., Бочарова И.В. // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 46. № 6. С. 615.
<https://doi.org/10.31857/S0132665120060141>
- Курзина Е.А., Стенина И.А., Далви А. и др. // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1094.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100079>
- Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
- Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 2. С. 179.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19020211>
- Kodaira C.A., Brito H.F., Malta O.L. et al. // *J. Lumin.* 2003. V. 101. P. 11.
- Lin M., Zhao Y. Wang S. et al. // *Biotechnol. Adv.* 2012. V. 30. P. 1551.
- He X., Huang J., Zhou. L. et al. // *Cent. Eur. J. Phys.* 2012. V. 10. P. 514.
<https://doi.org/10.2478/s11534-012-0014-2>
- Kanunov A.E., Orlova A.I. // *Rev. J. Chem.* 2018. V. 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S207997801801003X>
- Glorieux B., Jubera V., Orlova A.I. et al. // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. P. 82.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513010032>

14. *Hirayama M., Sonoyama N., Yamada A. et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 730.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.015>
15. *Wang J., Zhang Z.-J.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 841.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.224>
16. *Швецов А.Е., Корытцева А.К.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 3. С. 359.
17. *Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 443.
18. *Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Stratiychuk D.A. et al.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2000. V. 55. P. 291.
<https://doi.org/10.1515/znb-2000-3-411>
19. *Bykov D.M., Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3101.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.002>
20. *Barre M.* These Présentée à L'Université du Maine pour obtenir le titre de docteur de L'Université du Maine. Mention Chimie de l'Etat Solide. 2007. 173 p.
21. *Barre M., Crosnier-Lopez M.P., Le Berre F. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 6605.
22. *Barre M., Le Berre F., Crosnier-Lopez M.P. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 5486.
23. *Kurazhkovskaya V.S., Bykov D.M., Borovikova E.Yu. et al.* // Vibrat. Spectrosc. 2010. V. 52. P. 137.
24. *Kanunov A., Orlova A., Zavedeeva G. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2017. V. 40. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1337-1>
25. *Lightfoot P., Woodcock D.A., Jorgensen J.D. et al.* // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. P. 53.
26. *Асабина Е.А., Шварев Р.Р., Петьков В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1224.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17090136>
27. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
28. *Matraszek A., Godlewska P., Macalik L. et al.* // Alloys Compd. 2015. V. 619. P. 275.
29. *László E.* International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Gravimetric Analysis. Pergamon: Elsevier, 1965. P. 814.
30. *Калинкин А.М., Кузьменков О.А., Калинкина Е.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 6. С. 981.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22060178>