

УДК 544.032.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ © 2024 г. Д. А. Ватлин^{1, *}, О. Г. Резнищих¹, Е. А. Шерстобитова^{1,2}, О. В. Бушкова¹¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: d.a.vatlin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

Исследовано поглощение паров воды α -модификацией пирофосфата цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 25°C. Установлено, что это соединение обладает высокой гигроскопичностью, обусловленной образованием кристаллогидрата состава $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Показано, что удаление кристаллизационной воды протекает в три стадии, начинаясь при 60°C и полностью завершаясь при 400°C. Фазовый состав продукта дегидратации зависит от температуры термообработки: ниже 500°C наблюдается значительная степень аморфизации и преимущественное формирование γ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, тогда как однофазный α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ может быть получен в результате отжига при температурах выше 600°C.

Ключевые слова: пирофосфат цинка, гигроскопичность, кристаллогидрат**DOI:** 10.31857/S0002337X24020083, **EDN:** LHVLC

ВВЕДЕНИЕ

Соли фосфорных кислот составляют многочисленный класс неорганических соединений, нашедших широкое применение в виде твердых электролитов люминофоров, пигментов, пищевых добавок, материалов положительного электрода металл-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, катализаторов в органическом синтезе, биосовместимых материалов, наполнителей для электрореологических суспензий и т.д. [1–6]. Одной из важнейших характеристик таких материалов, определяющих условия их использования, транспортировки и хранения, является гигроскопичность – способность к поглощению влаги, содержащейся в окружающей атмосфере.

Гигроскопичность солей фосфорных кислот варьируется в широких пределах: от практически полного отсутствия до высоких значений водопоглощения, которое обычно наблюдается у соединений, образующих кристаллогидраты (примером может служить $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]). Некоторые фосфа-

ты способны изменять свои электротранспортные свойства и приобретать протонную проводимость вследствие сорбции молекул воды из воздуха [8], что дополнительно подтверждает актуальность исследования гигроскопичности солей фосфорных кислот.

Несмотря на свою важность, информация о гигроскопичности многих фосфатных соединений остается неполной или отсутствует. В частности, эта характеристика вообще не изучена для пирофосфата цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, представляющего интерес как основа для производства люминофоров [9] и материал электродов для суперконденсаторов [10]. Имеются лишь сведения о том, что смесь $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ не гигроскопична [11]. Однако достоверность этих данных нуждается в проверке, так как для $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ установлено существование нескольких устойчивых гидратированных форм – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [12] и $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [13].

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, \text{град}$	Источник
20.107(1)	8.2763(5)	9.1080(5)	106.310(3)	Данная работа
20.1131(13)	8.2769(6)	9.109(3)	106.338(16)	[15]
20.068(15)	8.259(6)	9.099(8)	106.35(5)	[16]

Целью настоящей работы послужило исследование гигроскопичности термодинамически устойчивой при комнатной температуре α -модификации $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез безводного α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ выполняли твердофазным методом из ZnO («х.ч.») («Красный химик», Россия) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («ч.д.а.») (ООО «АльфаХим-Плюс», Россия) по методике, описанной в [11]. Смесь реагентов, взятых в стехиометрическом отношении, гомогенизировали, помещали в алундовый тигель и подвергали ступенчатым отжигам в интервале 300–900°C с ша-

гом 200°C с гомогенизацией после каждой ступени.

Исследование гигроскопичности α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ проводили при 25°C весовым методом: навеску порошка пирофосфата цинка помещали в эксикатор над насыщенным водным раствором NaCl (относительная влажность 75% [14]) и выдерживали до постоянства массы, периодически взвешивая. Измерения проводили в трех параллелях.

Фазовый состав определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометров Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония) ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$, шаг 0.03°)

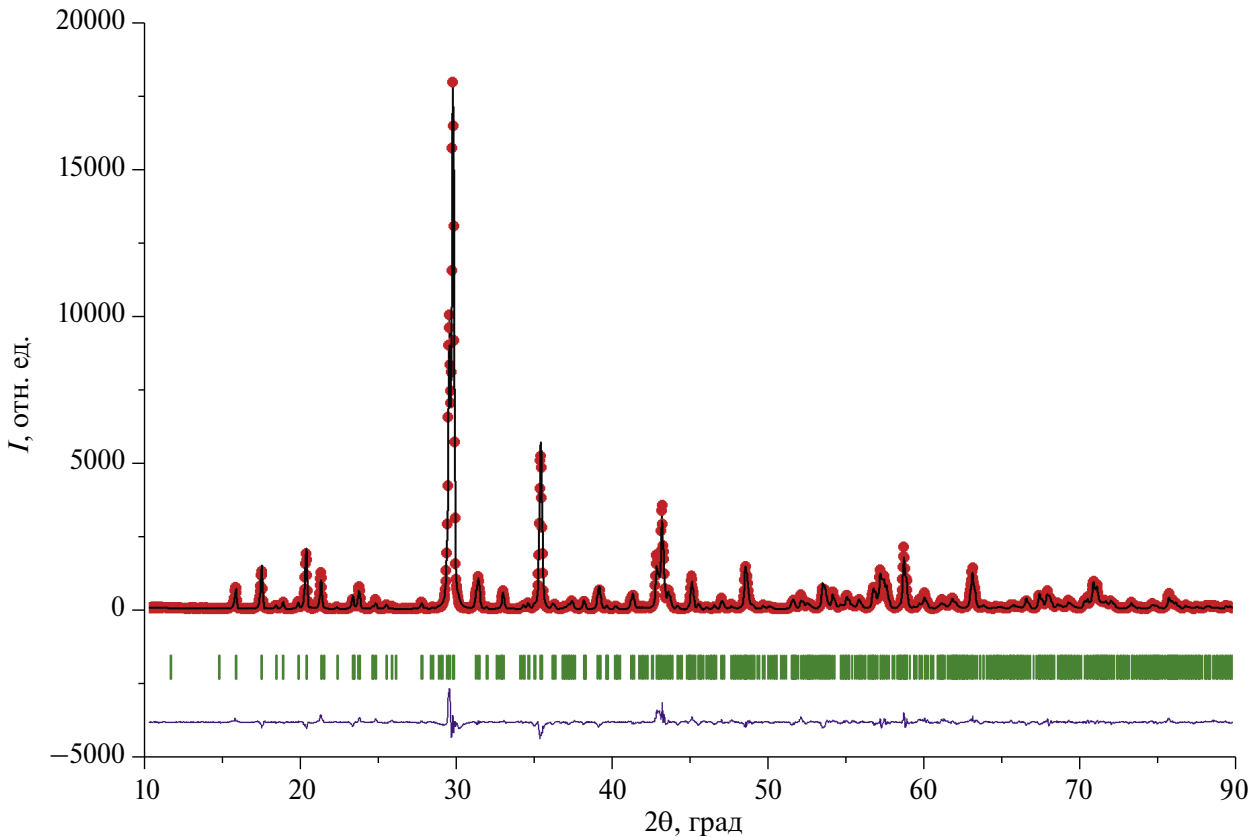


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы синтезированного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (разность между экспериментом и расчетом – синяя линия, штрихи – угловые положения рефлексов фазы α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, структурная модель α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ взята из статьи [15]).

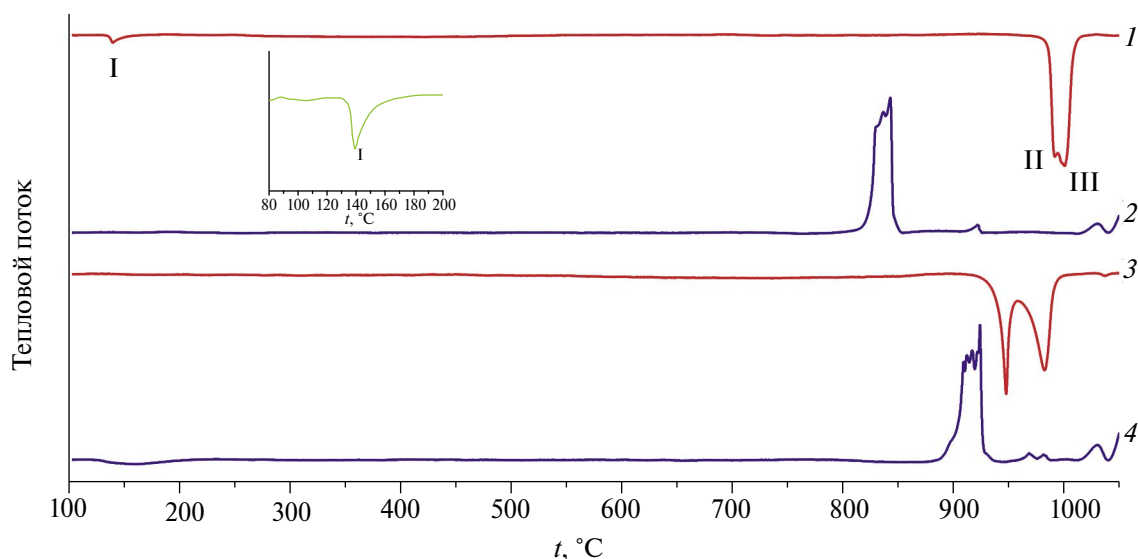


Рис. 2. Кривые ДСК синтезированного продукта α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученные при циклировании нагрев–охлаждение в интервале 25–1100°C: 1 – первый нагрев, 2 – первое охлаждение, 3 – второй нагрев, 4 – второе охлаждение; I – полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$; II – инконгруэнтное плавление $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; III – ликвидус.

и STADI-P (STOE, Германия), оснащенного линейным детектором мини-PSD ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $2\theta = 5^\circ$ – 120° , шаг 0.02°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Параметры решетки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FullProf.

Термохимические характеристики веществ контролировали методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью термоанализатора STA 449 F3 Jupiter с масс-спектрометром QMS 403 Quadro Aëlos (NETZSCH, Германия). Синхронные измерения кривых термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ионного тока вели на воздухе в интервале температур 30–1100°C со скоростью нагрева/охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; исследуемые образцы помещали в алундовые тигли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена дифрактограмма $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученного путем твердофазного синтеза. Все наблюдаемые рефлексы соответствуют основной моноклинной фазе α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с пр. гр. $I2/c$. Рассчитанные пара-

метры кристаллической структуры продукта, приведенные в табл. 1, хорошо согласуются с представленными там же литературными данными.

ДСК-кривые синтезированного α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ приведены на рис. 2. При первом нагреве на кривой ДСК (кривая 1) при температуре 134°C наблюдается эндотермический эффект, соответствующий хорошо известному энантиотропному переходу между двумя полиморфными модификациями пирофосфата цинка $\alpha \leftrightarrow \beta$ [15]. Согласно литературным данным, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ конгруэнтно плавится при температуре 1017°C [17]. Однако на кривой 1 в этой области прослеживается двоякий эндотермический эффект с началом при 987°C и двумя пиками при 990 и 1000°C . Подобный характер ДСК-кривой вблизи температуры плавления $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ хорошо воспроизводится при повторных синтезах. Однофазность продукта α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, подтвержденная рентгенографически (рис. 1), и отсутствие в нем неравновесной аморфной части (о чем можно судить по данным рентгеновской дифракции и по отсутствию на кривой 1 экзотермического эффекта кристаллизации аморфизованной части образца) позволяют исключить принадлежность эндотермического пика при $\sim 990^\circ\text{C}$ к плавлению какой-либо эвтектики. Тогда

Таблица 2. Термические эффекты (по результатам СТА) для $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Эффект	$t_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{peak}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	Убыль массы, %	Протекающие процессы
I	61	106	—	11.5	Удаление ~ 2.5 молекул H_2O
II	—	138	156	6.7	Удаление ~ 1.5 молекул H_2O
III	—	310	323	4.3	Удаление ~ 1 молекулы H_2O
IV	472	482	502	—	Кристаллизация аморфизованного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
V	987	992	—	—	Неидентифицированный фазовый переход I рода
VI	—	1001	1007	—	Плавление $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

возможны следующие причины появления двойного пика: 1) плавлению $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ предшествует фазовый переход первого рода, не описанный в литературе; 2) представления о конгруэнтном плавлении $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, основанные на единственной работе [17], ошибочны. Проверка, выполненная методом ДСК в режиме двукратного циклирования нагрев–охлаждение ($25\text{--}1100^\circ\text{C}$), позволила заключить, что верна вторая гипотеза: число, положение и форма эффектов на кривых нагрева и охлаждения от цикла к циклу изменяется, а эндотермический пик, отвечающий полиморфному переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 134°C , исчезает уже на втором цикле нагрева (кривая 3 на рис. 2). Таким образом, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ инконгруэнтно плавится при 987°C ; второй пик при 996°C отвечает температуре ликвидуса.

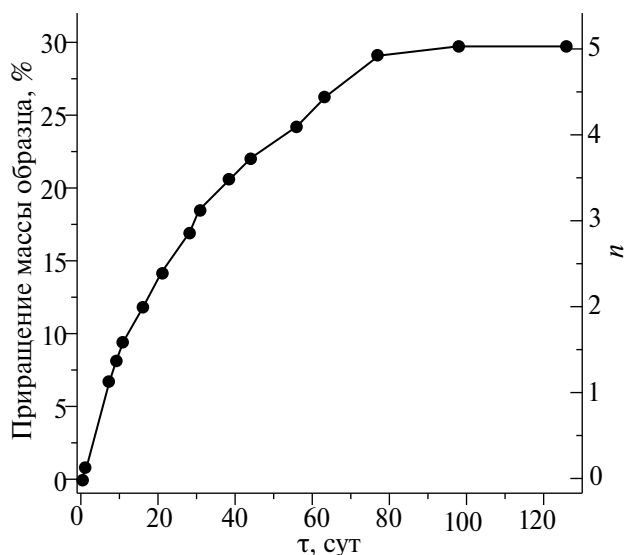


Рис. 3. Кривая поглощения паров воды порошком $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 25°C и относительной влажности 75% (n — число сорбированных молекул воды в расчете на формульную единицу пиррофосфата цинка).

Кривая поглощения паров воды порошком $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ приведена на рис. 3. Видно, что после 80 сут выдержки во влажной атмосфере масса образца увеличивается на 30% и становится практически постоянной, а его состав отвечает формуле $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4 приведена рентгенограмма образца пиррофосфата цинка после насыщения парами воды. Все рефлексы хорошо индексируются орторомбической фазой $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [12] (карточка ICDD № 01-075-5365), состав которой соответствует более простой формуле $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Исследование полученного кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом СТА (рис. 5) показало, что в интервале от 60 до 400°C происходит полное удаление кристаллизационной воды. Общая убыль массы за время измерений составила 22.5%, что в точности соответствует сорбции паров воды (30% по отношению к исходной массе навески безводного $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Характер кривых ТГ (рис. 5а), ДСК (рис. 5б) и ионного тока (рис. 5в) подтверждает встраивание молекул H_2O в структуру кристаллогидрата и указывает на незначительный вклад поверхностной сорбции паров воды. Кроме того, на основании полученных данных можно заключить, что процесс дегидратации кристаллосольвата протекает в три стадии. Характеристики всех наблюдаемых термических эффектов и их отнесение суммированы в табл. 2. Отметим, что на кривой ДСК (рис. 5б) полностью воспроизвелся двойной эндотермический эффект вблизи температуры плавления $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, наблюдавшийся для исходного вещества — безводного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 2).

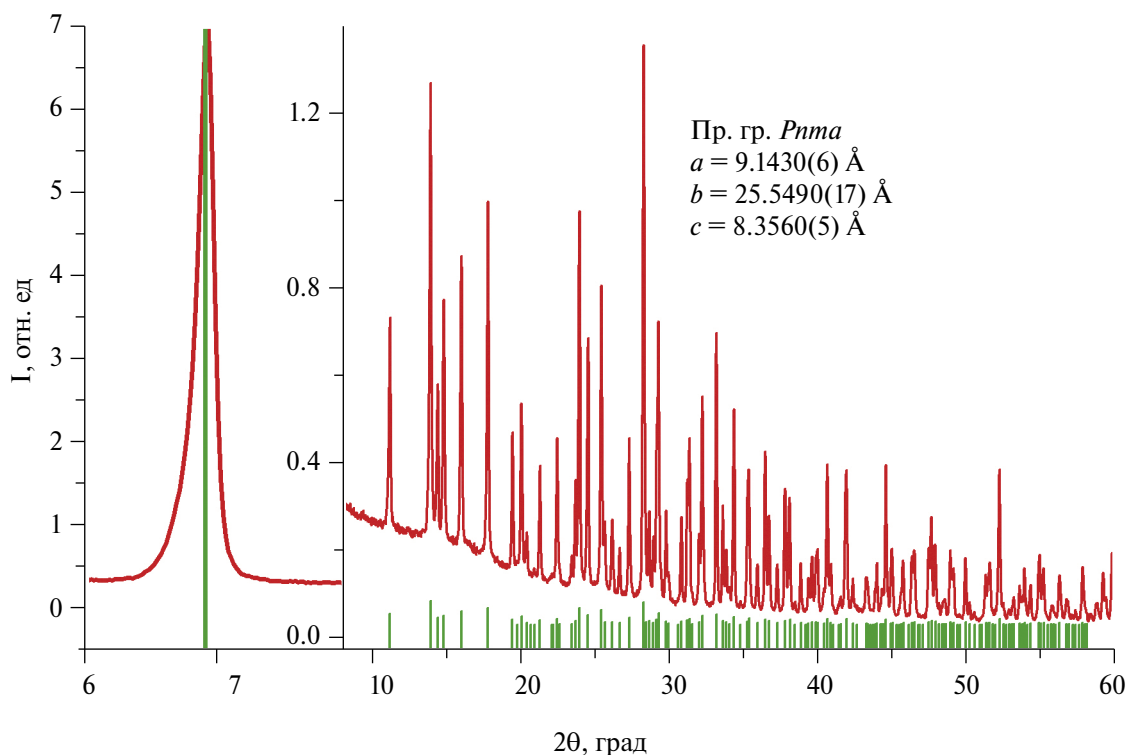
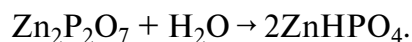


Рис. 4. Рентгенограмма полученного образца $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и штрих-рентгенограмма $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ICDD № 01-075-5365).

Процесс дегидратации кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ранее рассматривался авторами [13]. В более поздней работе [12] изучены кристаллическая структура и дегидратация идентичной по составу, но отличающейся по структурным характеристикам фазы, состав которой авторы обозначили как $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В обеих цитированных работах образцы кристаллогидратов были приготовлены методом кристаллизации из раствора после смешивания ZnCl_2 с $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [13] или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [12]. Авторы [12, 13] отмечают ступенчатый характер дегидратации, но расходятся в трактовках природы протекающих процессов. Так, в работе [12] все наблюдаемые ниже 350°C эндотермические эффекты рассматриваются как относящиеся к поэтапному удалению молекул воды, полностью завершающемуся в указанном температурном интервале. В то же время, авторы [13] считают, что простое удаление воды из кристаллосольвата имеет место только ниже 120°C , тогда как далее вплоть до 200°C удаление остатков кристаллизационной воды протекает одновременно с превращением

безводного пирофосфата в ортофосфат по реакции



Выполненный нами прецизионный СТА, включавший в себя, в том числе, и масс-спектрометрические исследования, однозначно опровергает предположение о химической дегградации пирофосфата до ортофосфата [13] и позволяет предложить следующую трехстадийную схему термических превращений кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ходе нагрева. На первой стадии удаляется примерно половина кристаллизационной воды (что может соответствовать либо превращению в $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$, либо формированию смеси разных кристаллогидратов), на второй образуется наиболее термически устойчивый представитель этого семейства $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который удерживает последнюю молекулу воды вплоть до 400°C (третья, завершающая, стадия дегидратации).

Полученные в настоящей работе кривые ТГ и ДСК (рис. 5) различаются в деталях, но в целом похожи на соответствующие кривые, приведенные в работах [12, 13]. Во всех

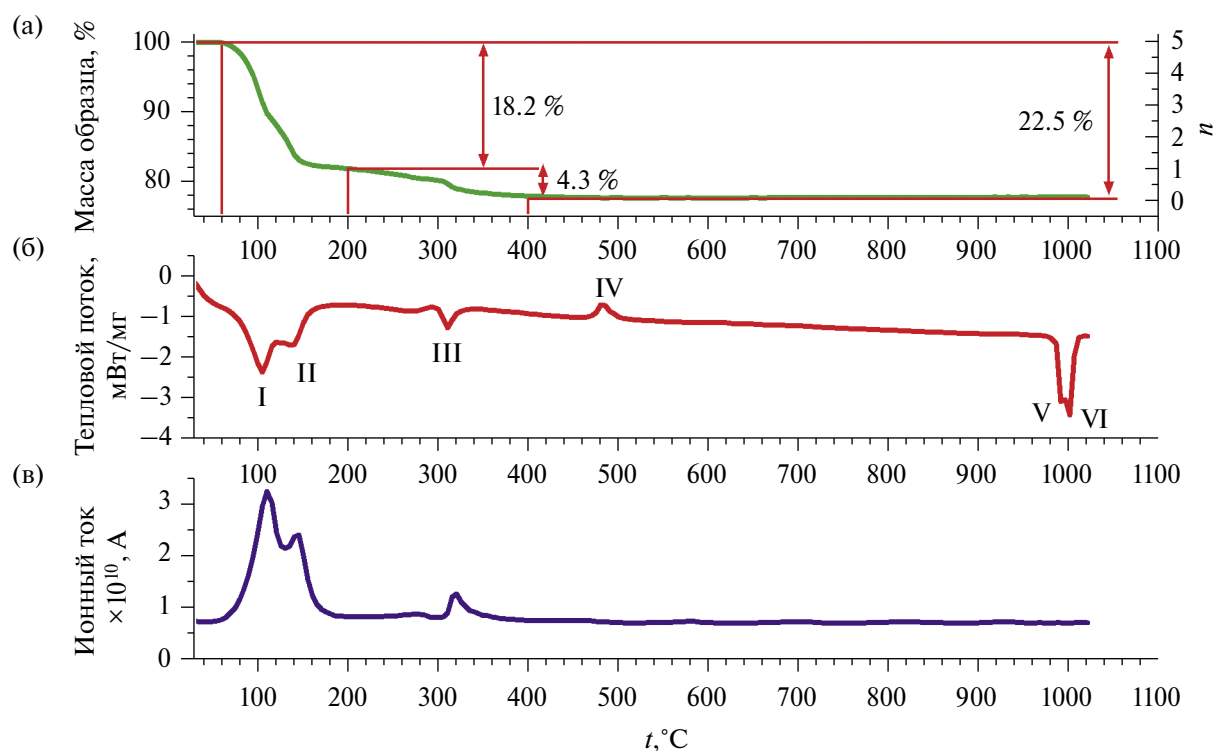


Рис. 5. Результаты СТА для образца $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: а – кривая ТГ, б – кривая ДСК, в – кривая ионного тока H_2O ($m = 18$).

случаях на кривой ДСК присутствует экзотермический эффект вблизи 500°C (в данной работе – эффект IV на рис. 5б). Авторы цитированных работ относят этот эффект к кристаллизации аморфного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, образовавшегося в результате разрушения кристаллической структуры в ходе быстрого удаления молекул воды из кристаллогидрата. Интерпретация эффекта IV как монотропного перехода из метастабильного аморфного состояния в истинно устойчивое кристаллическое представляется вполне обоснованной. Возможно, рекристаллизация аморфизованной части имеет место и в области $250\text{--}300^\circ\text{C}$, предшествуя термическому разложению кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (эндотермический пик IV и область непосредственно перед ним на рис. 5б, которую также можно отнести к слабо выраженному экзотермическому эффекту).

Для исследования обратимости превращения α -модификации $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при поглощении паров воды в гидратированную форму навески полученного кристаллогидрата

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ подвергали термообработке в различных режимах. Единичные изотермические отжиги $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выше температуры кристаллизации аморфизованной фазы (472°C , см. табл. 2), выполненные при $600, 700, 800$ и 900°C (время отжига 15 ч), показали, что во всех случаях формируется однофазный и хорошо кристаллизованный $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. На рис. 6 в качестве примера приведена рентгенограмма образца после термообработки при 700°C ; параметры ячейки полученного продукта в пределах погрешности совпадают с параметрами исходного $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (табл. 1). В изученном температурном интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$, расположенном между термическими эффектами (IV) и (V) (рис. 5б), состоянию термодинамического равновесия безводного пирофосфата цинка отвечает β -модификация, которая при охлаждении до $\sim 135^\circ\text{C}$ и далее до комнатной температуры превращается в $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [16]. Для детального исследования фазового состава продуктов полной дегидратации $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в более низкотемпературной

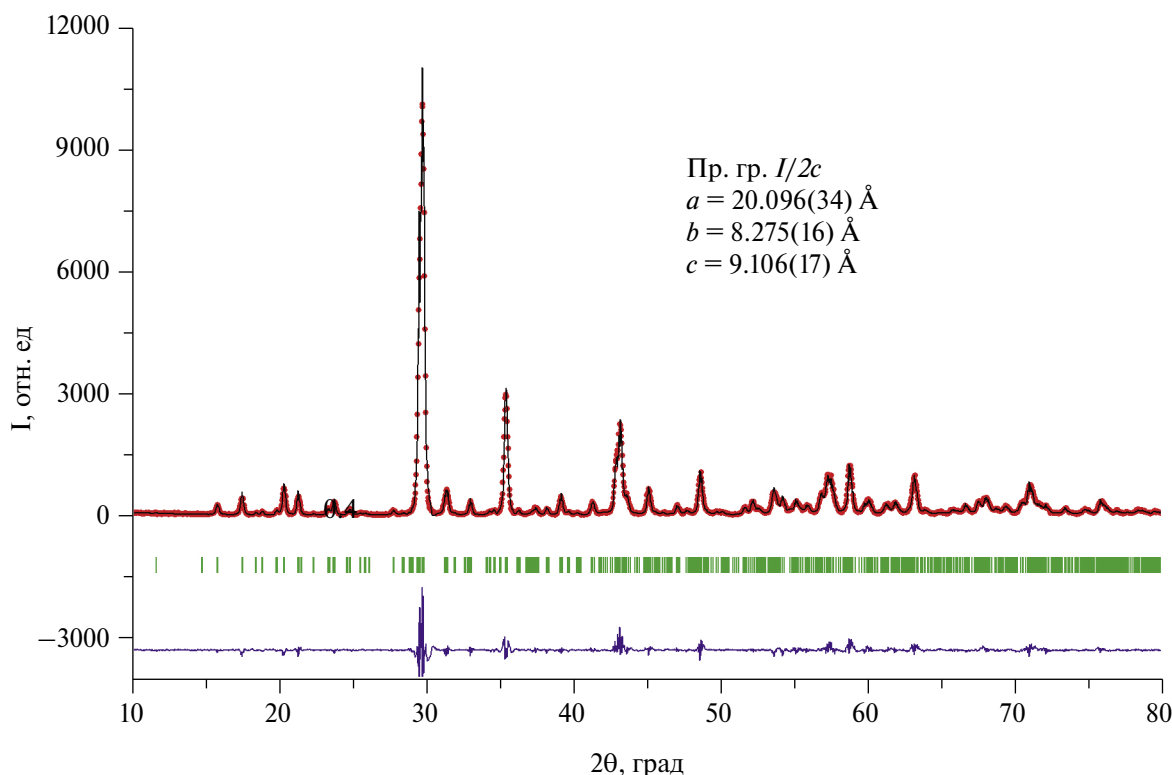


Рис. 6. Рентгенограмма $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученного после отжига $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 700°C (структурная модель $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ взята из статьи [16]).

области выполняли ступенчатые отжиги в интервале $450\text{--}500^\circ\text{C}$ с шагом 10°C ; время изотермической выдержки на каждой ступени также составляло 15 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что во всех случаях продукт состоит из смеси двух полиморфных модификаций, α - и $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, и содержит значительное количество аморфизованного пирофосфата цинка (метастабильная γ -модификация $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ описана в работе [18]). По мере увеличения температуры отжига доля доминирующей γ -фазы постепенно уменьшается, а примесной α -фазы растёт. На рис. 7 приведена дифрактограмма продукта после отжига при 500°C . Количественная оценка состава этого образца без учета аморфизованного пирофосфата цинка даёт 91 мас.% для $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 9 мас.% для $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Таким образом, термообработка кристаллогидрата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в интервале $450\text{--}500^\circ\text{C}$ не приводит к образованию однофазного $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. В заключение продукт ступенчатых отжигов подвергли термообработке при 600°C (15 ч), в результате

чего при охлаждении получили однофазный $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена высокая гигроскопичность у соединения $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, способного сорбировать до 30 мас.% паров воды при 25°C из воздуха при относительной влажности 75%. Показано, что поглощение влаги приводит к формированию новой гидратированной кристаллической фазы $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ранее кристаллогидрат такого состава получали только путем кристаллизации из водных растворов [12, 13].

Показано, что удаление воды из $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ протекает в три стадии в интервале температур $60\text{--}400^\circ\text{C}$. Первая и вторая стадии отвечают потере 2.5 и 1.5 молекул H_2O соответственно; на третьей (высокотемпературной) стадии имеет место удаление последней, пятой, молекулы воды, что сопровождается аморфизацией пирофосфата цинка. Для полной регенерации исходно-

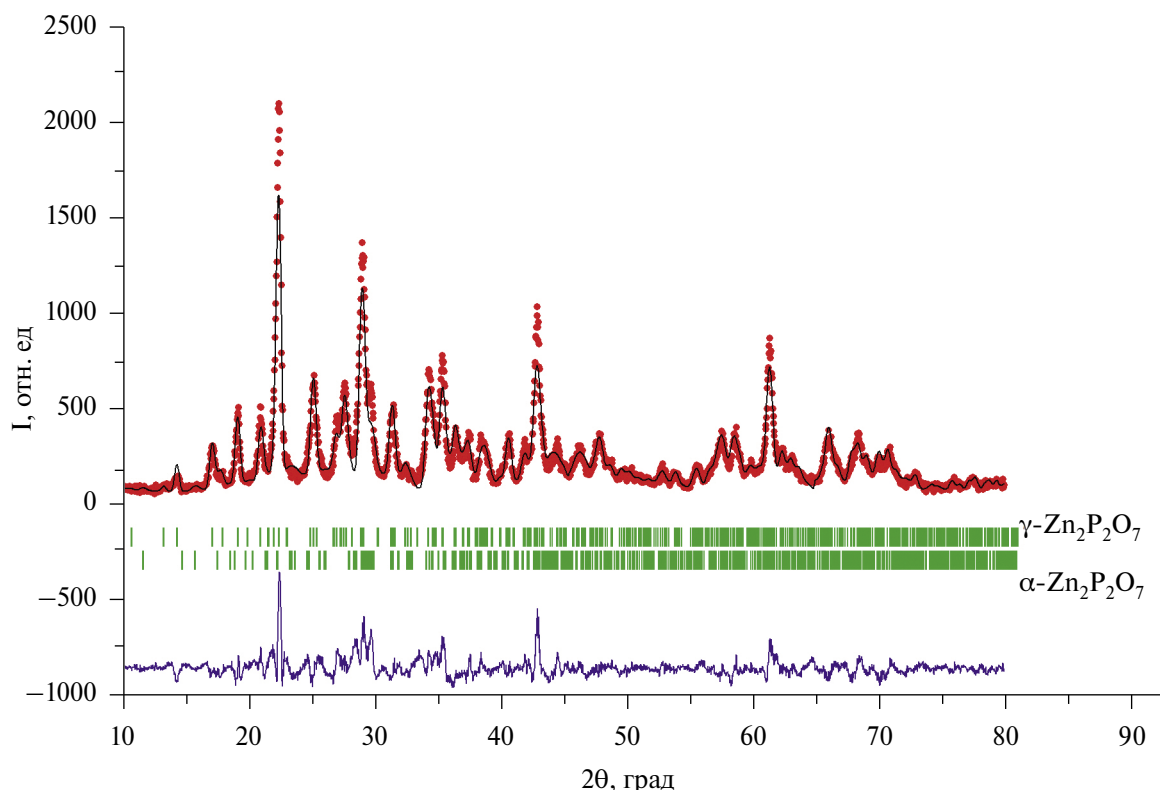


Рис. 7. Рентгенограмма образца $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученного отжигом $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 500°C ; структурные модели $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ взяты из статей [16] и [19] соответственно.

го соединения $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ необходима термообработка при температурах выше 600°C .

Установлен инконгруэнтный характер плавления соединения $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, уточнена его температура плавления.

Новые данные о высокой гигроскопичности $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ существенно дополняют имеющуюся информацию и показывают важность контроля условий хранения и практического использования этого материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственными заданиями Института химии твердого тела УрО РАН (FUWF-2024-0014) и Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН («Поток» № 122021000031-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niu Y., Zhang Y., Xu M. A Review on Pyrophosphate Framework Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2019. № 7. P.15006. <https://doi.org/10.1039/c9ta04274a>
2. Alekseeva A.M., Tertov I.V., Mironov A.V., Mikheev I.V., Drozhzhin O.A., Zharikova E.V., Rozova M.G., Antipov E.V. Exploring Route for Pyrophosphate-based Electrode Materials: Interplay between Synthesis and Structure // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. V. 646. № 14. P. 1260-1266. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000066>
3. Курзин А.В., Евдокимов А.Н. Получение биодизельного топлива переэтерификацией триглицеридов в присутствии пирофосфата натрия // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 10. С. 1283-1290. <https://doi.org/10.1134/S0044461819100074>
4. Patil S.S., Patil P.S. 3D Bode Analysis of Nickel Pyrophosphate Electrode: A Key to Understanding the Charge Storage Dynamics //

- Electrochim. Acta. 2023. V. 451. P. 142278. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142278>
5. Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Козюхин С.А., Сиротинкин В.П., Коновалов А.А., Каргин Ю.Ф., Баринов С.М., Комлев В.С. Термическая стабильность и люминесцентные свойства церийсодержащего трикальцийфосфата // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 408–418. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23040097>
 6. Ещенко Л.С., Коробко Е.В., Понятовский О.В. Получение и электрореологические свойства безводного ортофосфата алюминия // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 77–82. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010074>
 7. Bail A., Hansen T., Crichton W. Tetrapotassium Pyrophosphates γ - and Δ - $K_4P_2O_7$ // Powder Diffr. 2013. V. 28. № 1. P. 2–12. <https://doi.org/10.1017/S0885715612000954>
 8. Colodero R.M.P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and Applications of Metal Phosphates and Pyrophosphates as Proton Conductors // Materials. 2022. V. 15. № 4. P. 1292. <https://doi.org/10.3390/ma15041292>
 9. Gupta S.K., Ghosh P.S., Yadav A.K., Jha S.N., Bhattacharyya D., Kadam R.M. Origin of Blue-Green Emission in α - $Zn_2P_2O_7$ and Local Structure of Ln^{3+} Ion in α - $Zn_2P_2O_7$: Ln^{3+} ($Ln = Sm, Eu$): Time-Resolved Photoluminescence, EXAFS, and DFT Measurements // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 1. P. 167–178. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01788>
 10. Karaphun A., Sawadsitang S., Duangchuen T., Chirawatkul P., Putjuso T., Kumnorkaew P., Maensiri S., Swatsitang E. Influence of Calcination Temperature on Structural, Morphological, and Electrochemical Properties of $Zn_2P_2O_7$ Nanostructure // Surf. Interfaces. 2021. V. 23. P. 100961. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100961>
 11. Havewala N. B., Morris K. T., Shoup R. D. Method for Forming a Non-Hygroscopic Zinc-Phosphate Compound and a Zinc-Phosphate Glas: US Patent 5482526A. 1996.
 12. Assaaoudi H., Butler I. S., Kozinski J., Bélanger-Gariépy F. Crystal Structure, Vibrational Spectra and Thermal Decomposition of a New Tetrazinc(II) Dipyrophosphate Decahydrate, $Zn_4(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$ // J. Chem. Crystallogr. 2005. V. 35. № 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1007/s10870-005-1154-7>
 13. Watanabe M., Onoda S. The Synthesis and Thermal Behaviour of Zinc Diphosphates // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 4356–4360. <https://doi.org/10.1007/BF00581095>
 14. Langlet M., Benali M., Pezron I., Saleh K., Guigon P., Metlas-Komunjer L. Caking of Sodium Chloride: Role of Ambient Relative Humidity in Dissolution and Recrystallization Process // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 86. P. 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.014>
 15. Stöger B., Weil M., Dušek M. The $\alpha \leftrightarrow \beta$ Phase Transitions of $Zn_2P_2O_7$ Revisited: Existence of an Additional Intermediate Phase with an Incommensurately Modulated Structure // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2014. V. 70. № 3. P. 539–554. <https://doi.org/10.1107/S205252061401049X>
 16. Robertson B.E., Calvo C. Crystal Structure of α - $Zn_2P_2O_7$ // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. № 2. P. 120–133. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90002-2)
 17. Katnack F.L., Hummel F.A. Phase Equilibria in the System ZnO - P_2O_5 // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. № 3. P. 125–133.
 18. Petrova M.A., Shitova V.I., Mikirticheva G.A., Popova V.F., Malshikov A. E. New Data on $Zn_2P_2O_7$ Phase Transformations // J. Solid State Chem. 1995. V. 119. № 2. P. 219–223. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80035-N](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80035-N)
 19. Bataille T., Bénard-Rocherullé P., Louër D. Thermal Behaviour of Zinc Phenylphosphonate and Structure Determination of γ - $Zn_2P_2O_7$ from X-Ray Powder Diffraction Data // J. Solid State Chem. 1998. V. 140. № 1. P. 62–70. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7854>