



УДК 546.185

М. О. Бондаренко, Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Взаємодія в розчинах-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg, Co, Ni, Zn}$)

Досліджено кристалізацію розчинів-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg, Co, Ni, Zn}$) при змінних значеннях мольних співвідношень $\text{Na/P} = 1,0-1,3$, $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0-5,0$, $\text{Ti/P} = 0,10, 0,15$ й $0,30$ та діапазоні температур $1000-780$ °С. Оптимізовано умови вирощування допованих монокристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$. Проведено синтез склокерамічного зразка $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ з використанням розплавного методу та подальшого відпалу отриманого скла. Кристалічні фази схарактеризовано за допомогою методів оптичної мікроскопії, порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

Значний інтерес до складних фосфатів Nasicon-го типу (Na Super Ionic Conductor — натрієвий суперіонний провідник) обумовлений наявністю в них високої електропровідності, що передбачає застосування вказаних сполук як твердих електролітів [1–3]. Кристалічний каркас фосфатів загального складу $\text{Na}_x\text{Me}^n(\text{PO}_4)_3$ (Me^n — чотири-, три-, двовалентні метали та їх комбінації) побудований з Me^nO_6 -полієдрів, PO_4 -тетраєдрів та катіонів натрію, що нейтралізують заряд аніонної підґратки [4–13]. Для титановмісних фосфатів зафіксовано формування Nasicon-х фаз таких складів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [14], $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ [15], що належать до ромбоєдричної сингонії, пр. гр. R3c, R32 відповідно. При цьому показано, що гетеровалентне заміщення атомів титану в матриці $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ атомами натрію або двовалентного металу призводить до покращення електропровідних характеристик [8].

У даному повідомленні представлено результати дослідження кристалізації розчинів-розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg, Co, Ni, Zn}$) при змінних значеннях мольних співвідношень $\text{Na/P} = 1,0-1,3$, $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0-5,0$, $\text{Ti/P} = 0,15$ і $0,30$ при температурі $1000-780$ °С. Описано синтез склокерамічного зразка $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ з використанням розплавного методу.

Як вихідні компоненти використовували NaPO_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 , MgO , CoO , NiO , ZnO (усі речовини кваліфікації “ч. д. а”). Суміш вихідних компонентів ретельно перетирали та розплавляли у платинових тиглях при 1000 °С. Розплави витримували в ізотермічних умовах для гомогенізації, а на наступному етапі охолоджували до $750-900$ °С зі швидкістю 50 °С/год. Розчинення оксидів та формування кристалічних фаз фіксували методом

© М. О. Бондаренко, Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник, 2014

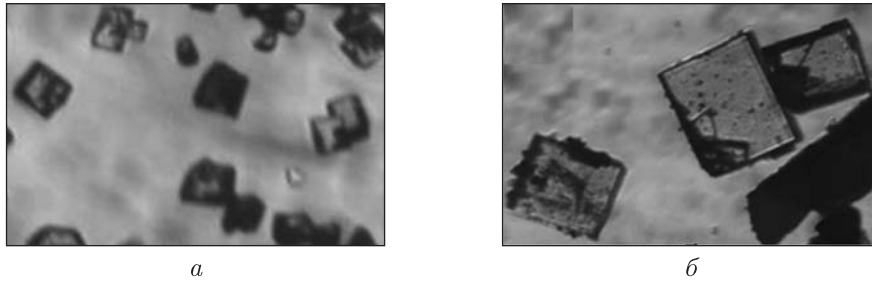


Рис. 1. Мікрофотографії складних фосфатів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Co}$ (а) і $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Ni}$ (б)

оптичної мікроскопії для періодично відібраних проб. Після завершення охолодження продукти взаємодії відмивали від залишків розплаву в дистильованій воді.

Синтез $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ проведено шляхом плавлення стехіометричної суміші (NaPO_3 , TiO_2 і Na_2CO_3) при 1000°C та подальшого відпалу отриманого скла при 600°C .

Синтезовані кристалічні зразки схарактеризовано за допомогою методів: порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором, метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями від 1 або $2^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0\text{--}80,0^\circ$), ІЧ спектроскопії (спектрометр “Nicolet Nexus FTIR” для запресованих зразків у таблетках KBr, діапазон зйомки від 400 до 4000 см^{-1}).

На першому етапі дослідження розчинів–розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{TiO}_2\text{--}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) встановлювали вплив співвідношень вихідних компонентів у розплаві на сумісну розчинність суміші оксидів $\text{TiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ у фосфатних розплавах при різних значеннях мольних співвідношень: $\text{Na}/\text{P} = 1,0\text{--}1,3$, $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0\text{--}5,0$, $\text{Ti}/\text{P} = 0,10, 0,15$ або $0,30$ при 1000°C . Встановлено, що у метафосфатному розрізі ($\text{Na}/\text{P} = 1,0$), незалежно від $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Ti}$, залишається незначна кількість нерозчинного оксиду титану, навіть після 8 год гомогенізації. При підвищенні мольного співвідношення Na/P до $1,2$ і $1,3$ спостерігається повне розчинення оксидів уже через 2 год ізотермічного нагрівання розплаву.

У процесі охолодження розчинів–розплавів з Na/P $1,0$ і $1,2$ від 1000 до 850°C зафіксовано формування кристалів фіалкового кольору (у випадку кобальту), світло-коричневих (для нікелю) та безбарвних (для магнію й цинку) (рис. 1). Подальше охолодження призводило до росту кристалів. За даними фазового аналізу, встановлено формування кристалів ортофосфату $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, що належить до Nasicon-го структурного типу (табл. 1). Рентгенограми індексовано в ромбоєдричній сингонії (пр. гр. $R\bar{3}c$), а розраховані параметри елементарної

Таблиця 1. Результати фазового аналізу для зразків, отриманих у розчинах–розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{TiO}_2\text{--}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) при $1000\text{--}780^\circ\text{C}$

Мольне співвідношення			Фазовий склад
Na/P	Ti/P	Ti/Me ^{II}	
1,0	0,10	0,25	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}} \ll \text{Скло}$
		1,0	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}} + \text{TiO}_2$
	0,15	0,5	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}} + \text{TiO}_2$
		1,0	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}} + \text{TiO}_2$
1,2	0,15	0,5	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}} + \text{Скло}$
		1,0	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}} + \text{Скло}$
	0,30	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$	
1,3	0,15	1,0	Скло
	0,30	0,3	Скло

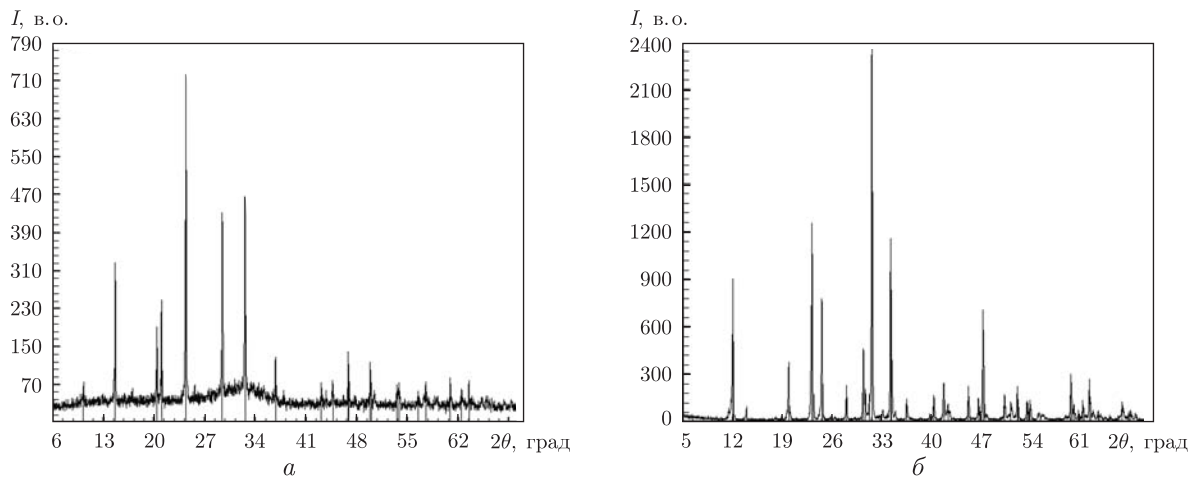


Рис. 2. Рентгенограми синтезованих складних фосфатів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Ni}$ (а) і $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (б)

комірки (a , $b = 0,8475(5)$, $c = 2,1758(2)$ нм) незначним чином залежать від типу двовалентного металу та є близькими до відповідних, наведених у літературному джерелі [14]. Отримані результати свідчать про формування кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, забарвлення яких зумовлене включенням у їх ґратку незначної кількості кобальту або нікелю, тобто відбувається допування кристалів.

У розплавах з $\text{Na/P} = 1,0$ та невеликим вмістом полівалентних металів $\text{Ti/P} = 0,10$ кількість кристалів є значно меншою щодо кількості скла. Однак при більшому вмісті TiO_2 й $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ зменшується розчинна здатність NaPO_3 і в продуктах кристалізації залишається незначна кількість вихідного оксиду титану та нерозчинного у воді залишкового розплаву. Схильність розплавів до склування спостерігалася і для розрізу ($\text{Na/P} = 1,2$) при більшому вмісті лужних металів $\text{Ti/Me}^{\text{II}} = 0,5$, про що свідчило широке гало на рентгенограмі в діапазоні 2θ від 5 до 20° , на якому присутні рефлекси, що відносяться до кристалічної фази Nasicon-го типу $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Зменшення кількості двовалентного металу в розплаві призводить до збільшення виходу титановмісного ортофосфату та розчинності склоподібного компонента, що полегшує процес відмивання кристалів від залишків розплаву.

При підвищенні лужності у вихідному розплаві ($\text{Na/P} = 1,3$), незалежно від вмісту оксидів титану та двовалентного металу, кристалоутворення не спостерігалось навіть при їх застиганні (див. табл. 1).

Аналіз результатів дослідження закономірностей кристалізації у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) показав, що на фазовий склад продуктів взаємодії впливають співвідношення компонентів у вихідному розплаві. При цьому утворюється один тип кристалічної фази — подвійний ортофосфат Nasicon-го типу $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$ з центросиметричним типом каркасу (пр. гр. $R3c$). Однак забарвлення отриманих кристалів та розрахунок параметрів комірки свідчать лише про допування матриці двовалентним металом.

Враховуючи літературні дані щодо можливості формування титановмісного ортофосфату Nasicon-го типу $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, що належить до нецентросиметричної просторової групи $R32$, було проведено його синтез з використанням методу розплавного синтезу. Згідно з даними порошкової рентгенографії, відпал скла стехіометричного складу при 600°C призводить до його кристалізації з формуванням $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2). Розраховані параметри

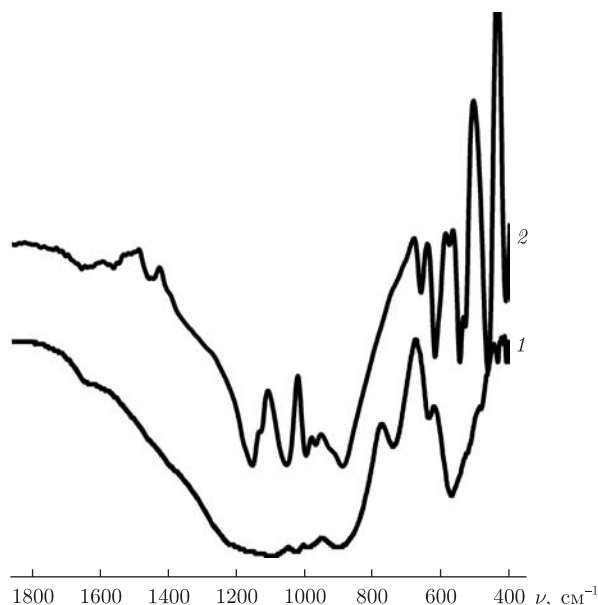


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих складних фосфатів: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Ni}$ (крива 1) і $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (крива 2)

елементарної комірки для отриманого фосфату ($a, b = 0,9056(7)$, $c = 2,1735(9)$ нм) практично збігаються з наведеними в публікації [15].

Положення та відносна інтенсивність смуг у ІЧ-спектрах синтезованих $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$ та $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ свідчать про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона (рис. 3). Коливальні моди в частотній області $900\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ віднесені до симетричних та асиметричних валентних коливань PO_4 — групи (ν_s і ν_{as}), а в діапазоні від 400 до 650 cm^{-1} — до відповідних деформаційних коливань ($\delta(\text{P-O})$). Наявність двох нееквівалентних позицій атомів фосфору в структурі $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ відображається в збільшенні кількості смуг в його ІЧ-спектрі в області $880\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$.

Таким чином, у результаті дослідження встановлено, що в умовах розчин-розплавної кристалізації можна вирощувати лише доповані двовалентним металом монокристали Nasicon-ї фази $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ з центросиметричним типом каркасу (пр. гр. R3c), а гетеровалентне заміщення не реалізується. Формування ж $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ з нецентросиметричним типом каркасу (пр. гр. R32) Nasicon-го типу відбувається лише в умовах відпаду скла стехіометричного складу при $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Hong H. Y.-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ // Mater. Res. Bull. – 1976. – **11**. – P. 173–182.
2. Goodenough J. B., Hong H. Y.-P., Kafalas J. A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures // Ibid. – 1976. – **11**. – P. 203–220.
3. Jian Z., Zhao L., Pan H. et al. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries // Electrochem. Commun. – 2012. – **14**. – P. 86–89.
4. Yue Y., Pang W. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Mater. Sci. Lett. – 1992. – **11**. – P. 148–149.
5. Collin G., Comes R., Boilot J. P., Colomban Ph. Disorder of tetrahedra in Nasicon-type structure-I: $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: Structures and ion-ion correlations // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – **47**. – P. 843–854.
6. Генжина Е. А., Калинин В. Б., Максимов Б. А., Голубев А. М. Особенности строения и свойства кристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Кристаллография. – 1991. – **36**, № 5. – С. 1126–1130.
7. Zatorovsky I. V. NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2010. – **E66**. – P. 12.

8. *Mouahid F.E., Bettach M., Zahir M. et al.* Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$) NASICON series // *J. Mater. Chem.* – 2000. – **10**. – P. 2748–2757.
9. *Delmas C., Olazcuaga R., Flem G.L., Hagenmuller P.* Crystal chemistry of the $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{L}_x(\text{PO}_4)_3$ (L = Cr, In, Yb) solid solutions // *Mater. Res. Bull.* – 1981. – **16**. – P. 285–290.
10. *Winand J.M., Rulmont A., Tarte P.* Ionic conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x^{\text{III}}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ systems (M = Al, Ga, Cr, Fe, Sc, In, Y, Yb) // *J. Mater. Sci.* – 1990. – **20**. – P. 4008–4013.
11. *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. – **E65**. – P. 30.
12. *Essehli R., Bali B.El., Benmokhtar S. et al.* 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. Alloy. Comp.* – 2011. – **509**. – P. 1163–1171.
13. *Струтинская Н. Ю., Затовский И. В., Яцкин М. М. и др.* Фазообразование в расплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Ni) и структура $\text{Na}_4\text{MgFe}(\text{PO}_4)_3$ // *Неорган. материалы.* – 2012. – **48**, № 4. – С. 472–477.
14. *Иванов Ю. И., Белокоњева Е. Л., Егоров-Тисменко Ю. К. и др.* Кристаллическая структура Na, Ti-ортофосфата $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Докл. АН СССР.* – 1980. – **252**, № 5. – С. 1122–1126.
15. *Krimi S., Mansouri I., Jazouli A. El. et al.* The Structure of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ // *J. Solid State Chem.* – 1993. – **105**. – P. 561–566.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 05.06.2014

М. А. Бондаренко, Н. Ю. Струтинская, И. В. Затовский,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник**

Взаимодействие в растворах-расплавах системы
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ (Me^{II} – Mg, Co, Ni, Zn)

Исследована кристаллизация растворов-расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ (Me^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) при измененных значениях мольных соотношений $\text{Na/P} = 1,0-1,3$, $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0-5,0$, $\text{Ti/P} = 0,10, 0,15$ и $0,30$ и диапазоне температур $1000-780$ °C. Оптимизированы условия выращивания допированных монокристаллов $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$. Проведен синтез стеклокерамического образца $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ с использованием расплавно-методом и последующим отжигом полученного стекла. Кристаллические фазы охарактеризованы с помощью методов оптической микроскопии, порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии.

M. A. Bondarenko, N. Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik**

The interaction in molted systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ (Me^{II} –
Mg, Co, Ni, Zn)

The interaction in molted systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ (Me^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) (molar ratios $\text{Na/P} = 1.0-1.3$, $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1.0-5.0$, $\text{Ti/P} = 0.10, 0.15$, and 0.30 and temperatures of $1000-780$ °C) is investigated. The optimal conditions for the growth of doped monocrystals $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$ are found. The synthesis of a glass-ceramic sample of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ was done, by using the melting method. Then the obtained glass was annealed. The obtained compounds were determined by optical microscopy, IR spectroscopy, and powder X-ray diffraction.