

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.10.054>

УДК 546.185

Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободяник

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: Strutynska_N@bigmir.net

Взаємовплив пар катіонів лужних металів під час формування складних фосфатів в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Досліджено закономірності фазоутворення в системах $(M_1^I + M_2^I)_2O - P_2O_5 - TiO_2 - M^{II}O$ ($M^I - Na, K, Rb; M^{II} - Mg, Co, Ni$) в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів за значень мольних співвідношень $(M_1^I + M_2^I)/P = 1,0$; $Ti/P = 0,25$; $M^{II}/Ti = 1,0$ та $M_1^I/M_2^I = 1,0$ і $2,0$ у температурному інтервалі $1000-780$ °C та встановлено, що для змішаних Na–K-фосфатних систем незалежно від співвідношення Na/K (в інтервалі $1,0-2,0$) характерним є склування. Для Na–Rb-вмісних систем зростання кількості натрію у вихідному розплаві до значення Na/Rb = 2,0 сприяє формуванню монокристалів $NaTi_2(PO_4)_3$, легованих іонами двовалентних металів. У випадку K–Rb-фосфатних розчин-розплавів встановлено, що значення K/Rb = 2,0 є оптимальним для вирощування монокристалів $(K/Rb)_2M_{0,5}^{II}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$), що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $R\bar{2}_13$ – лангбейнітовий структурний тип). Розраховані параметри комірки для нових фосфатів $(K/Rb)_2M_{0,5}^{II}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ залежать від природи M^{II} і становлять: $a = 9,851(6)$ Å для Mg, $a = 9,853(9)$ Å для Co та $a = 9,850(1)$ Å для Ni. Синтезовані складні фосфати досліджено методами порошкової рентгенографії, термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова: розчин-розплавна кристалізація, лангбейніт, порошкова рентгенографія, термічний аналіз.

З огляду на важливість використання Ti-вмісних фосфатів як іонпровідних (сполуки структурного типу NASICON на основі фаз типу $NaTi_2(PO_4)_3$ – пр. гр. $R-3c$ та $Na_5Ti(PO_4)_3$ – пр. гр. $R\bar{3}_2$) [1] і нелінійно-оптичних матеріалів (фази на основі $KTiOPO_4$) [2] у сукупності з їх технологічністю та дешевизною актуальним є пошук можливостей впливу на функціональні властивості таких сполук шляхом керованого модифікування їх складу. Дослідження закономірностей кристалізації лужно-фосфатних розчин-розплавів $M_2^I O - P_2 O_5$ ($M^I - Na, K, Rb, Cs$), що містять пари каркасоформувальних металів $Ti^{IV} + M^{II}$, виявило вплив природи лужного металу на принципи структуроутворення модифікованих сполук. Так, для

Цитування: Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С. Взаємовплив пар катіонів лужних металів під час формування складних фосфатів в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 10. С. 54–61. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.10.054>

системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) встановлено умови кристалізації сполук $\text{NaTi}_{2-x}M^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ ($x < 0,1$), що належать до структурного типу NASICON [3], а для розчин-розплавів $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ та $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ характерним є утворення фаз лангбейнітового структурного типу $M^{\text{I}}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}} - \text{K, Rb}$), що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $P2_13$) [4–7]. У випадку системи $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ встановлено формування модифікованих фаз $\text{Cs}_{1+2x}\text{Ti}_{1-x}M^{\text{II}}\text{OPO}_4$ ($M^{\text{II}} - \text{Co, Ni}$) (кубічна сингонія, пр. гр. $Fd-3m$) у розплавах за значень мольних співвідношень $\text{Cs/P} = 1,0$ та $\text{Ti/P} = 0,30$ і $\text{Ti/M}^{\text{II}} = 1,0$ [8]. У даному випадку, залежно від природи M^{I} , реалізується формування складних фосфатів різної будови з модифікуванням каркасоформувальних позицій титану, що в подальшому матиме безпосередній вплив на властивості нових фаз. Водночас для $\text{Na}_{5-x}M^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0; 1,0$) (тип NASICON) часткове заміщення в катіонній підґратці ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ чи K^+) дає можливість покращити провідні властивості [9].

У роботі наведено та проаналізовано результати дослідження закономірностей формування фосфатів в умовах кристалізації багатокомпонентних змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів систем $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ ($M^{\text{I}} - \text{Na/K, Na/Rb, K/Rb; } M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) за значень мольних співвідношень $M^{\text{I}}/\text{P} = 1,0$; $\text{Ti/P} = 0,25$ та $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$. Синтезовані фосфати досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та диференціально-термічного аналізу.

Експериментальна частина. Закономірності формування фосфатів у системах $M^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{\text{II}}\text{O}$ ($M^{\text{I}} - \text{Na/K, Na/Rb, K/Rb; } M^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) досліджували в умовах кристалізації розчин-розплавів за значень мольних співвідношень $M^{\text{I}}/\text{P} = 1,0$; $\text{Ti/P} = 0,25$ та $M^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$. Як вихідні компоненти були використані NaPO_3 , KPO_3 , RbH_2PO_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CoO , NiO (усі речовини кваліфікації “ч.д.а” або “х.ч.”). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці, гомогенізували в платинових тиглях при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 3 год для розчинення оксидів і досягнення гомогенізації. Після чого температуру понижували до $850-780\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю $25-50\text{ }^\circ/\text{год}$ для кристалізації фаз, що фіксували шляхом періодичного відбору проб розплаву. Відібрані краплини розплаву розчиняли в дистильованій воді, а твердий залишок аналізували оптичною мікроскопією. У разі утворення кристалів швидкість охолодження зменшували з метою сприяння їх росту. Коли відбувалася різка зміна в’язкості розплавів, охолодження припиняли. Рідку фазу зливали з поверхні кристалів на мідний лист, а останні відмивали від залишків плаву гарячою дистильованою водою. В подальшому кристали висушували при $100\text{ }^\circ\text{C}$ і аналізували.

Фазовий склад синтезованих фосфатів визначали методом порошкової рентгенографії, а тип фосфатного аніона в їх складі — за допомогою ІЧ-спектроскопії. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0 \div 90,0^\circ$), ІЧ спектри — на приладі PerkinElmer Spectrum BX для зразків, запресованих у таблетки з КВр у діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$.

Стійкість нових синтезованих фосфатів досліджували методом термогравіметрії і диференціально-термічного аналізу за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H під час їх нагрівання до температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Зразком порівняння був Al_2O_3 .

Результати і їх обговорення. Особливості формування складних фосфатів в умовах кристалізації розчин-розплавів систем $M_2^I O-P_2 O_5-Ti O_2-M^{II} O$ ($M^I - Na + K, Na + Rb, K + Rb; M^{II} - Mg, Co, Ni$) досліджували для пар катіонів лужних металів різної координаційної ємності: Na (к.ч. 6), K (к.ч. 9) і Rb (к.ч. 12) та двовалентні метали розмірів (для к.ч. 6) – Mg (0,72 Å), Co (0,745 Å), Ni (0,69 Å). Таким чином, встановлювали вплив природи лужних металів на принципи структуроформування чи склування в системі (таблиця).

Кристалізацію в умовах розчин-розплавів системи $Na_2 O-K_2 O-P_2 O_5-Ti O_2-M^{II} O$ досліджували в температурному інтервалі 1000–780 °С за сталих значень мольних співвідношень: $(Na + K)/P = 1,0; Ti/P = 0,25$ та $M^{II}/Ti = 1,0$ та різних значень $Na/K = 1,0$ та 2,0. Аналіз періодично відібраних проб виявив відсутність кристалоутворення аж до температур тверднення розплавів, які залежали від вихідного мольного співвідношення Na/K . Встановлено, що двократний надлишок натрію в системі призводить до підвищення температури застигання розплавів до 870 °С, тоді як у випадку $Na/K = 1,0$ розплави застигали при 780 °С.

За даними порошкової рентгенографії для відмитих і висушених при 100 °С зразків підтверджено відсутність кристалічних фаз, що відображалось у вигляді широкого гало в діапазоні 2θ від 20 до 45° на їх дифрактограмах. Очевидно, така особливість взаємодії в системі зі застиганням без формування кристалів пов'язана зі значною конкуренцією між катіонами натрію та калію у формуванні складних фосфатів з каркасами типу NASICON (характерних для натрієвмісних фосфатних розплавів [3]) чи лангбейнітового типу (типового для калієвмісних систем [4, 6]), що перебувають під впливом двовалентного металу.

Для систем $Na_2 O-Rb_2 O-P_2 O_5-Ti O_2-M^{II} O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$) у досліджених розрізах $(Na + Rb)/P = 1,0; Ti/P = 0,25$ та $M^{II}/Ti = 1,0$ і з різними значеннями Na/Rb (1,0 та 2,0) встановлено, що введення рубідію до натрій-фосфатних розчин-розплавів за значення $Na/Rb = 2,0$ істотно підвищує їх розчинну здатність щодо суміші оксидів (гомогенізація в системі досягалася за 20 хв під час нагрівання при 1000 °С). Присутність у розплаві пар катіонів лужних металів істотно відмінних розмірів та координаційної ємності ($Na -$ к.ч. 6 і $Rb -$ к.ч. 12) також спричиняє їх склування при $Na/Rb = 1,0$, а зростання кількості натрію ($Na/Rb = 2,0$) значно підвищує його роль у формуванні фосфату $NaTi_2(PO_4)_3$ (гексагональна сингонія, пр. гр. *R-3c* – структурний тип NASICON). Початок утворення кристалів фіолетового кольору у випадку кобальтвмісної системи та зеленого – для нікелевмісного розплаву зафіксовано зі зниженням температури від 1000 до 920 °С. Розраховані параметри комірки для фосфатів, синтезованих у присутності M^{II} , виявилися близькими до відпо-

Фазовий склад продуктів кристалізації в розчин-розплавах системи $(M_1^I + M_2^I)_2 O-P_2 O_5-Ti O_2-M^{II} O$ ($M^I - Na, K, Rb; M^{II} - Mg, Co, Ni$) (мольні співвідношення $(M_1^I + M_2^I)/P = 1,0; Ti/P = 0,25; M^{II}/Ti = 1,0$ та $M_1^I/M_2^I = 1,0$ і 2,0; температурний інтервал 1000–780 °С)

M_1^I/M_2^I (мол)	Пари катіонів лужних металів ($M_1^I + M_2^I$)		
	(Na + K)	(Na + Rb)	(K + Rb)
1,0	Скло	Скло	$(K/Rb)_2 M^{II}_{0,5} Ti_{1,5} (PO_4)_3 \ll$ скло
2,0	Скло	$NaTi_2(PO_4)_3 \cdot M^{II}$	$(K/Rb)_2 M^{II}_{0,5} Ti_{1,5} (PO_4)_3$



Рис. 1. Монокристали синтезованих фосфатів $(\text{K/Rb})_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg (а), Co (б), Ni (в))

відних для чистого $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ з роботи [10], що у сукупності із забарвленням кристалів свідчить про лише легування кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ іонами двовалентних металів. Отже, для даних систем слід відзначити, що присутність незначної кількості катіонів рубідію ($\text{Na/Rb} = 2,0$) у розчин-розплаві практично не впливає на кристалоутворення фази $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ і не сприяє частковому заміщенню $\text{Ti} \rightarrow M^{II}$ у структурі фосфату.

Для систем $\text{K}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-M^{II}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) у розрізах $(\text{K} + \text{Rb})/\text{P} = 1,0$; $\text{Ti}/\text{P} = 0,25$ та $M^{II}/\text{Ti} = 1,0$ із різними значеннями: K/Rb (1,0 і 2,0) встановлено формування при температурі 890 °С кристалів тетраедричної форми безбарвних для магнію, зелених – для нікелю та червоних – для кобальту (рис. 1). Згідно з результатами порошкової рентгенографії, у всіх випадках синтезовано фосфати, що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $P2_13$) – лангбейнітовий структурний тип (рис. 2). Розраховані параметри комірок становили: $a = 9,851(6)$ Å для Mg, $a = 9,853(9)$ Å для Co та $a = 9,850(1)$ для Ni. За даними елементного аналізу склад синтезованих монокристалів відображає загальна формула: $(\text{K/Rb})_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni). Слід зазначити, що незалежно від співвідношення K/Rb (1,0 чи 2,0) у вихідному розплаві відповідне мольне співвідношення в складі синтезованих монокристалів дорівнює 1. Однак виявлено, що збільшення кількості калію в системі ($\text{K/Rb} = 2,0$) не впливає на фазовий та елементний склад кристалічного продукту, проте сприяє збільшенню його виходу в чистому стані, що не містить аморфної домішки. Кількість останньої істотніша у випадку зразків, одержаних у результаті кристалізації розплавів у розрізі мольного співвідношення $\text{K/Rb} = 1,0$.

Таким чином, для $\text{K}-\text{Rb}$ -вмісних систем встановлено, що вирощуванню монофазних монокристалів лангбейнітового типу $(\text{K/Rb})_2M^{II}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) сприяє збільшення кількості калію у вихідному розплаві.

Порівняльний аналіз літературних даних щодо результатів дослідження особливостей фазоформування фосфатів на основі Ti та Ni у чистих K- [4] чи Rb-фосфатних [7] розчин-розплавах виявив подібність у розрізі $M^I/\text{P} = 1,0$ (M^I – Rb, K) для Ni в утворенні фосфатів лангбейнітового структурного типу. Відмінності знайдено в області співвідношень $M^I/\text{P} > 1,0$: формування KTiOPO_4 і цеолітових фаз $\text{RbM}^{II}\text{PO}_4$, а утворення RbTiOPO_4 є можливим лише у разі значного збільшення кількості титану у розплаві ($\text{Ti}/\text{P} = 0,3$). Згідно

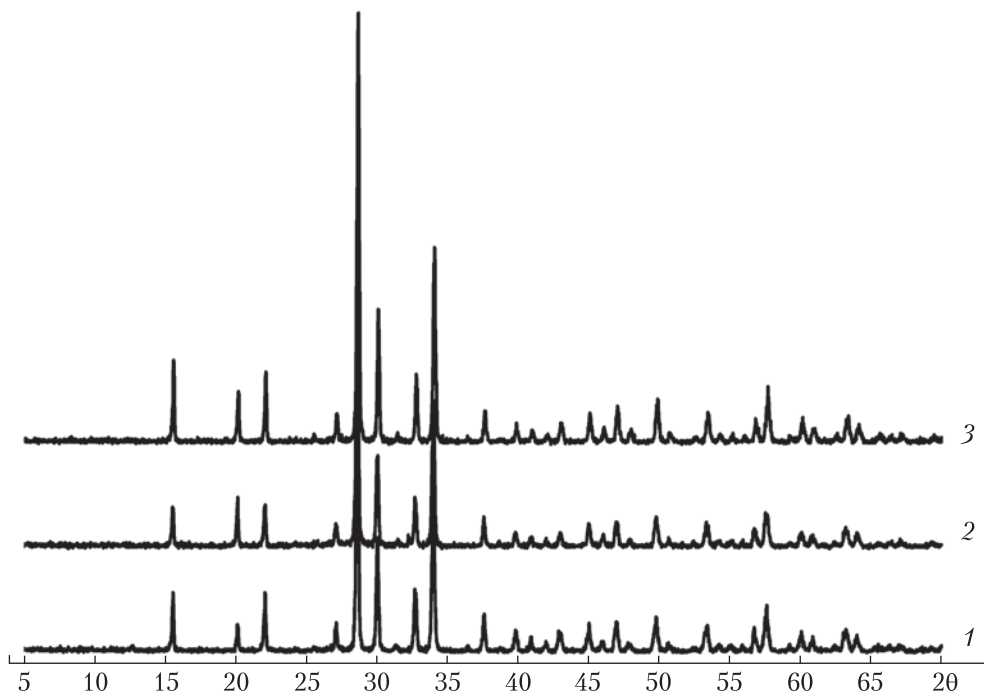


Рис. 2. Порошкові рентгенограми синтезованих фосфатів $(\text{K/Rb})_2\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3)), що належать до кубічної сингонії (пр. гр. $P2_13$)

з одержаними результатами, зі зростанням кількості лужного металу значної координаційної ємності (рубідію) простежується його значний вплив на локальне оточення двовалентних металів. Це сприяє формуванню цеолітових фаз $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, каркаси яких побудовані зі змішаних $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ та PO_4 тетраедрів [11, 12].

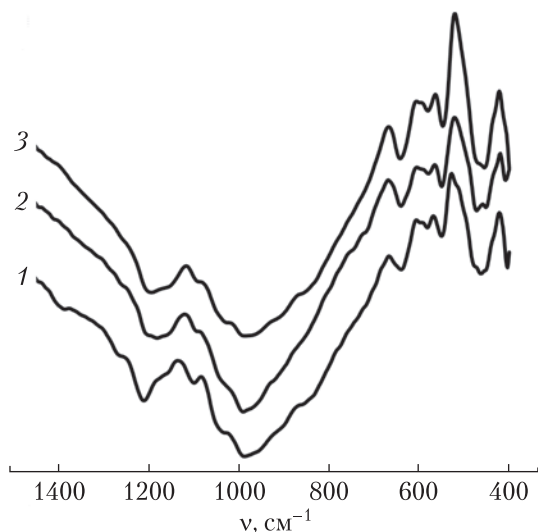


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $(\text{K/Rb})_2\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg (крива 1), Co (крива 2), Ni (крива 3))

Очевидно, під час кристалізації розчин-розплавів $\text{K}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) у розрізі $\text{K/Rb} = 1,0$ на першому етапі при температурі 890°C відбувається формування кристалів лангбейнітового типу $(\text{K/Rb})_2\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, що спричиняє зміну співвідношення елементів у рідкій фазі, збагаченій катіонами двовалентних металів. Значний вплив катіонів рубідію на їх локальне оточення зумовлює формування стійких стекел з $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ та PO_4 тетраедрів, що забруднюють кристали аморфною компонентою.

В ІЧ-спектрах синтезованих монокристалів $(\text{K/Rb})_2\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ спостерігаються коливальні моди в частотному діапазоні $400-1300\text{ cm}^{-1}$, що свідчить про присутність ізольованих фосфатних тетраедрів у структурі синтезованих фаз (рис. 3). Смуги в частотній області $1250-900\text{ cm}^{-1}$ є суперпозицією симетричних та асиметричних

(ν_s та ν_{as}) валентних коливань PO_4 -тетраедра, а в діапазоні $650\text{--}520\text{ см}^{-1}$ знаходяться відповідні деформаційні коливання [13].

Результати термогравиметрії та диференціального термічного аналізу для нових синтезованих фаз лангбейнітового типу $(\text{K/Rb})_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ вказують на їх стійкість під час нагрівання до температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$, а температури плавлення залежать від природи двовалентного металу: $1082\text{ }^\circ\text{C}$ для нікелевмісного, $1057\text{ }^\circ\text{C}$ для кобальтвмісного та вище $1100\text{ }^\circ\text{C}$ для магнієвмісного фосфату.

Таким чином, за результатами дослідження кристалізації у змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах системи $(\text{M}_1^{\text{I}} + \text{M}_2^{\text{I}})_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na, K, Rb}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) за значень мольних співвідношень: $(\text{M}_1^{\text{I}} + \text{M}_2^{\text{I}})/\text{P} = 1,0$; $\text{Ti}/\text{P} = 0,25$; $\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1,0$ та $\text{M}_1^{\text{I}}/\text{M}_2^{\text{I}} = 1,0$ і $2,0$ у температурному інтервалі $1000\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}$ встановлено оптимальні умови для легування кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$: M^{II} іонами двовалентних металів при $\text{Na/Rb} = 2,0$ у вихідному розчині та вирощування монокристалів фосфатів $(\text{K/Rb})_2\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ лангбейнітового структурного типу (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$) за значень $\text{K/Rb} = 2,0$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Mouahid F. E., Bettach M., Zahir M., Maldonado-Manso P., Bruque S., Losilla E. R., Aranda M. A. G. Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.9$) NASICON series. *J. Mater. Chem.* 2000. **10**. P. 2748–2753. <https://doi.org/10.1039/B004837M>
2. Xue D., Zhang S. The origin of nonlinearity in KTiOPO_4 . *Appl. Phys. Lett.* 1997. **70**. P. 943–945. <https://doi.org/10.1063/1.118448>
3. Бондаренко М.О., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С. Взаємодія у розчинах-розплавах системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2014. № 12. С. 117–121. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.12.117>
4. Огородник І.В., Затовський І.В., Слободяник Н.С. Особенності фазообразования сложного фосфата $\text{K}_4\text{NiTi}_3(\text{PO}_4)_6$ в раствор-расплавах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{NiO}$. *Журн. неорганической химии.* 2007. **52**, № 1. С. 127–132.
5. Огородник І.В., Затовський І.В., Слободяник М.С. Кристалізація складних фосфатів у розплавах системи $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{ZnO}$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2007. № 1. С. 148–151.
6. Ogorodnyk I.V., Zatonvsky I.V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N. Shishkin O.V. Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $\text{K}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite structure. *J. Solid State Chem.* 2006. **179**. P. 3461–3466. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.015>
7. Strutynska N.Yu., Bondarenko M. A., Ogorodnyk I.V., Zatonvsky I. V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Puzan A.N. Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$. *Cryst. Res. Technol.* 2015. **43**. P. 362–3116. <https://doi.org/10.1002/crat.201500050>
8. Strutynska N. Yu., Slobodyanik N. S., Titov Y. A., Sliva T. Y., Kraievska I.A. Crystallization of complex phosphates based on titanium and bivalent or trivalent metals from cesium and rubidium phosphate self-fluxes. *Funct. Mater.* 2019. **26**, № 3. P. 603–608. <https://doi.org/10.15407/fm26.03.603>
9. Струтинська Н.Ю., Бондаренко М.О., Кузьмін Р.М., Затовський І.В., Слободяник М.С. Синтез та дослідження провідності фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}_x^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K}$; $x = 0; 1,0$) зі структурою NASICON. *Укр. хім. журн.* 2016. **82**, № 6. С. 81–86.
10. Иванов Ю.И., Белоконова Е.Л., Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура Na, Ti-ортофосфата $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *Докл. Акад. наук СССР.* 1980. **252**, № 5. С. 1122–1126.
11. Benhamou R.A., Wallez G., Loiseau P., Viana B., Elahtmani M., Daoud M., Zegzouti A. Polymorphism of new rubidium magnesium monophosphate. *J. Solid State Chem.* 2010. **183**. P. 2082–2086. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.016>

12. Henry P. F., Weller M. T., Hughes R. W. Nickel Phosphate Based Zeotype, RbNiPO_4 . *Inorg. Chem.* 2000. **39**. P. 5420–5421. <https://doi.org/10.1021/ic000712q>
13. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1988. 297 с.

Надійшло до редакції 27.08.2020

REFERENCES

1. Mouahid, F. E., Bettach, M., Zahir, M., Maldonado-Manso, P., Bruque, S., Losilla, E. R. & Aranda, M. A. G. (2000). Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.9$) NASICON series. *J. Mater. Chem.*, 10, pp. 2748-2753. <https://doi.org/10.1039/B004837M>
2. Xue, D. & Zhang, S. (1997). The origin of nonlinearity in KTiOPO_4 . *Appl. Phys. Lett.* 70, pp. 943-945. <https://doi.org/10.1063/1.118448>
3. Bondarenko, M. A., Strutynska, N. Yu., Zatoovsky, I. V. & Slobodyanik, N. S. (2014). The interaction in molted systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 12, pp. 117-121 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.12.117>
4. Ogorodnyk, I. V., Zatoovsky, I. V. & Slobodyanik, N. S. (2007). Phase formation of complex phosphate $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_4$ in $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$ melt solutions. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 52, pp. 121-125.
5. Ogorodnyk, I. V., Zatoovsky, I. V. & Slobodyanyk, N. S. (2007). Crystallization of complex phosphates from the self-flux $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{ZnO}$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No.1, pp. 148-151 (in Ukrainian).
6. Ogorodnyk, I. V., Zatoovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N. & Shishkin, O. V. (2006). Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $\text{K}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite structure. *J. Solid State Chem.*, 179, pp. 3461-3466. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.015>
7. Strutynska, N. Yu., Bondarenko, M. A., Ogorodnyk, I. V., Zatoovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N. & Puzan, A. N. (2015). Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. *Cryst. Res. Technol.*, 43, pp. 362-3116. <https://doi.org/10.1002/crat.201500050>
8. Strutynska, N. Yu., Slobodyanik, N. S., Titov, Y. A., Sliva, T. Y. & Kraievskaya, I. A. (2019). Crystallization of complex phosphates based on titanium and bivalent or trivalent metals from cesium and rubidium phosphate self-fluxes. *Funct. Mater.*, 26, No. 3, pp. 603-608. <https://doi.org/10.15407/fm26.03.603>
9. Strutynska, N., Bondarenko, M., Kuzmin, R., Zatoovsky, I. & Slobodyanik, N. (2016). Synthesis and investigation of the conductivity properties of NASICON-related $\text{Na}_{5-x}\text{M}_x^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0; 1, 0$). *Ukr. Chem. J.*, 82, No. 6, pp. 81-86 (in Ukrainian).
10. Ivanov, Yu. A., Belokoneva, E. L., Egorov-Tismenko, Yu. K., Simonov, M. A. & Belov, N. V. (1980). Crystal structure of Na, Ti-orthophosphate, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *Dokl. Akad. nauk SSSR*, 252, No. 5, pp. 1122-1126 (in Russian).
11. Benhamou, R. A., Wallez, G., Loiseau, P., Viana, B., Elahtmani, M., Daoud, M. & Zegzouti, A. (2010). Polymorphism of new rubidium magnesium monophosphate. *J. Solid State Chem.*, 183, pp. 2082-2086. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.016>
12. Henry, P. F., Weller, M. T. & Hughes, R. W. (2000). Nickel phosphate based zeotype, RbNiPO_4 . *Inorg. Chem.*, 39, pp. 5420-5421. <https://doi.org/10.1021/ic000712q>
13. Kanazawa, T. (1988). *Inorganic phosphate materials*. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).

Received 27.08.2020

N.Yu. Strutynska, M.S. Slobodyanik

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: Strutynska_N@bigmir.net

INFLUENCE OF PAIRS OF ALKALI METAL CATIONS ON THE FORMATION OF COMPLEX PHOSPHATES AT THE CRYSTALLIZATION OF MULTICOMPONENT SELF-FLUXES

The regularities of phase formation in the systems $(\text{M}_1^{\text{I}} + \text{M}_2^{\text{I}})_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Na, K, Rb; } \text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) at the crystallization of multicomponent self-fluxes at the values of molar ratios: $(\text{M}_1^{\text{I}} + \text{M}_2^{\text{I}})/\text{P} = 1.0$; $\text{Ti}/\text{P} = 0.25$; $\text{M}^{\text{II}}/\text{Ti} = 1.0$, and $\text{M}_1^{\text{I}}/\text{M}_2^{\text{I}} = 1.0$ and 2.0 over the temperature interval of 1000-780 °C have been

investigated. For mixed sodium-potassium-phosphate systems, regardless of the ratio of Na/K (1.0 or 2.0), the solidification without crystal formation was found. For Na/Rb-containing systems, the increasing of the sodium amount in the initial melt to the value of molar ratio Na/Rb = 2.0 promoted the crystallization of single crystals of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ doped by divalent metals ions. In the case of K-Rb-phosphate self-fluxes, it was found that the value of K/Rb = 2.0 is optimal for the growing of langbeinite-related single crystals $(\text{K/Rb})_2M_{0.5}^{II}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) which belong to cubic system (space group $P2_13$). The calculated cell parameters for new phosphates $(\text{K/Rb})_2M_{0.5}^{II}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ depend on the nature of M^{II} : $a = 9.851(6)$ Å for Mg, $a = 9.853(9)$ Å for Co and $a = 9.850(1)$ - for Ni. In the FTIR spectra of phosphates $(\text{K/Rb})_2M_{0.5}^{II}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, the characteristic modes in the region of $520\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ and $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ which have been assigned to symmetric and asymmetric stretching vibrations (ν_4 , ν_1 and ν_3) of phosphate tetrahedron confirmed the presence of orthophosphate type anion in their composition. According to results of thermal analysis, the melting points of $(\text{K/Rb})_2M_{0.5}^{II}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ are at a temperatures of $1082\text{ }^\circ\text{C}$ for M^{II} – Ni, $1057\text{ }^\circ\text{C}$ for M^{II} – Co, and above $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for M^{II} – Mg. The synthesized complex phosphates have been investigated using the powder X-Ray diffraction method, thermogravimetry, differential thermal analysis, and FTIR-spectroscopy.

Keywords: *crystallization of self-fluxes, langbeinite, powder X-ray diffraction, thermal analysis.*