

УДК 546.185

Н.Ю. Струтинська, М.С. Слободянік

ВПЛИВ ПРИРОДИ М^{ІІІ} НА ЗАКОНОМІРНОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ У РОЗЧИН-РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ Rb₂O–P₂O₅–TiO₂–M^{ІІІ}₂O₃

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

Досліджено закономірності формування складних фосфатів в умовах кристалізації розчин-розплавів систем Rb₂O–P₂O₅–TiO₂ та Rb₂O–P₂O₅–TiO₂–M^{ІІІ}₂O₃ (M^{ІІІ}=Fe, Ga, Mn) в межах мольних співвідношень Rb/P=0,5–1,3 та фіксованих значеннях Ti/P=0,3 і Ti/M^{ІІІ}=1,0 у температурному інтервалі 1000–650°C. Для системи Rb₂O–P₂O₅–TiO₂ встановлено вплив мольного співвідношення Rb/P на склад одержаних фосфатів: Rb₃Ti₂(TiO)(PO₄)₃(P₂O₇) (при Rb/P≤1,0) та Rb₂TiOPO₄ (при Rb/P=1,2). З'ясовано, що додавання катіонів тривалентних металів до вихідного розплаву для систем Rb₂O–P₂O₅–TiO₂–M^{ІІІ}₂O₃ сприяє формуванню фази лангбейнітового типу Rb₂FeTi(PO₄)₃ (для феруму) та нового фосфату Rb_{1,3}Ti_{0,7}Ga_{0,3}OPO₄ (для галію). Згідно з даними ТГ/ДТА нові синтезовані фосфати Rb₂FeTi(PO₄)₃ та Rb_{1,3}Ti_{0,7}Ga_{0,3}OPO₄ плавляться при температурі вище 1000°C. Синтезовані фосфати досліжені методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, оптичної мікроскопії та ТГ/ДТА.

Ключові слова: рубідій, лангбейніт, складний фосфат, порошкова рентгенографія, монокристал.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-157-162

Вступ

Складні фосфати лужних і полівалентних металів різних структурних типів (лангбейніт, NASICON, олівін, цеоліт), у тому числі і змішано-аніонні сполуки, привертають значний інтерес для практичного використання в різних галузях. Це зумовлено наявністю в них низку корисних властивостей, що забезпечують їх функціональне призначення при розробці компонентів для портативних джерел струму: твердих електролітів [1–4], катодів чи анодів [5–7]; люмінофорів [8], каталізаторів [9], тощо.

Найбільш поширеними методами для синтезу складних фосфатів є твердофазний синтез, гідротермальний чи кристалізація багатокомпонентних розчин-розплавів. Слід відмітити, що останній підхід в низці випадів дозволяє дослідити взаємовплив присутності різних пар катіонів різновалентних і лужних металів на особливості взаємодії і структуроформування фосфатів [10–12].

Дослідження кристалізації багатокомпонентних лужнофосфатних розчин-розплавів, що містять різні пари катіонів полівалентних металів, дозволяє як розширити можливості одержання

нових сполук відомих структурних типів, так і виявити ділянки формування сполук зі своєрідними типами кристалічних упаковок, що передбачають наявність корисних функціональних властивостей. На сьогодні необхідним є дослідження особливостей взаємовпливу присутності пар іонів Ti^{IV}+M^{ІІІ} на процеси кристалізації складних фосфатів у рубідій фосфатних розчин-розплавах, що дозволить встановити умови формування нових складних фосфатів та в подальшому оцінити перспективи їх практичного використання.

В роботі представлено результати дослідження особливостей взаємодії суміші оксидів TiO₂–M^{ІІІ}₂O₃ з розплавами типу Rb₂O–P₂O₅ та впливу природи M^{ІІІ} на формування складних фосфатів в умовах кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів в температурному інтервалі 1000–650°C. Синтезовані складні фосфати досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, оптичної мікроскопії та термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу.

Експериментальна частина

Закономірності формування складних фос-

фатів у розчин розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ та $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Mn}$) досліджували в широких межах мольного співвідношення $\text{Rb}/\text{P}=0,5-1,3$ та фіксованому вмісті полівалентних металів: $\text{Ti}/\text{P}=0,3$ і $\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}}=1,0$. Температурний інтервал кристалізації 1000–650°C. Вихідними реагентами були: RbH_2PO_4 , Rb_2CO_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 та H_3PO_4 кваліфікації «ч.д.а.».

Методика експерименту передбачала одержання гомогенних розплавів при 1000°C з по-далішим їх охолодженням до температур 800–650°C в залежності від співвідношення Rb/P у вихідному розплаві з метою кристалізації складних фосфатів. Необхідне значення мольного співвідношення Rb/P у вихідному розплаві досягалося шляхом додавання до вихідної шихти (суміш $\text{RbH}_2\text{PO}_4+\text{TiO}_2+\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$) розрахованої кількості H_3PO_4 (для розплавів з $\text{Rb}/\text{P}<1,0$) чи Rb_2CO_3 (для розплавів з $\text{Rb}/\text{P}>1,0$). Швидкість охолодження розплавів становила 25–50°C/год. Після різкої зміни в'язкості розплавів, охолодження припиняли і витримували їх в ізотермічних умовах упродовж години. Після цього композити охолоджували до кімнатної температури, а кристалічні фази відмивали від залишків розплаву дистильованою водою, висушували при температурі 100°C та аналізували.

Фазовий склад синтезованих складних фосфатів досліджували за допомогою методу рентгенографії порошку. Дифрактограми записано за допомогою дифрактометра Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором перед лічильником (метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1°/хв) у діапазоні $2\theta=5,0-70,0^\circ$. Програма Fullprof була використана для розрахунку параметрів комірки фосфатів. Тип фосфатного аніону у складі кристалічних фаз встановлено за даними ІЧ-спектроскопії – спектри записано за допомогою спектрометра Perkin Elmer «FTIR Spectrum BX-II» для зразків в таблетках з KBr у

діапазоні 400–4000 см⁻¹. Елементний склад фосфатів встановлювали рентгенфлюоресцентним методом (спектрометр «Elvax light»). Термічну стійкість синтезованих фосфатів досліджено методом ТГ/ДТА (синхронний ТГ/ДТА аналізатор Shimadzu DTG-60H).

Результати та обговорення

На першому етапі досліджували кристалізацію складних фосфатів у розчин-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ в діапазоні мольних співвідношень $\text{Rb}/\text{P}=0,5-1,3$ при фіксованому вмісті оксиду титану ($\text{Ti}/\text{P}=0,3$) та в температурному інтервалі 1000–650°C. Встановлено, що фазовий склад продуктів взаємодії залежить від вихідного мольного співвідношення Rb/P (таблиця). За даними порошкової рентгенографії у розплавах зі значеннями $\text{Rb}/\text{P}\leq 1,0$ нижче 850°C формується змішано-аніонний фосфат $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$, що кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр. *Pcam*), а розраховані параметри комірки ($a=18,387(2)$, $b=6,308(2)$, $c=14,844(4)$ Å) є близькими до відповідних відомих з літератури (JSPDS#00-087-1141) (рис. 1,а). Збільшення мольного співвідношення Rb/P до 1,2–1,3 приводить до утворення нижче 780°C ортофосфату RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр. гр. *Pna2₁*) з параметрами комірки: $a=12,995(4)$, $b=6,523(5)$, $c=10,673(7)$ Å (JSPDS #00-081-0552) (рис. 1,б).

Вплив присутності катіонів тривалентних металів на склад кристалічних фаз у розчин-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Mn}$) досліджували змінюючи мольне співвідношення $\text{Rb}/\text{P}=0,5-1,3$ та при фіксованому значенні $\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}}=1,0$ у температурному інтервалі 1000–650°C. Встановлено, що склад одержаних фаз залежить від мольного співвідношення Rb/P у вихідному розчин-розплаві та природи тривалентного металу (таблиця).

Загальною закономірністю розплавів в розрізі мольного співвідношення $\text{Rb}/\text{P}=0,5$ є

Фазовий склад продуктів кристалізації, одержаних у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ та $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{Ti}/\text{P}=0,30$, $\text{Ti}/\text{M}^{\text{III}}=1,0$, $\Delta T=1000-650^\circ\text{C}$)

Rb/P (мол.)	Фазовий склад			
	система			
	$\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$	$\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$		
0,5	$\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$	Fe	Ga	Mn
0,9		$\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3+\text{TiO}_2$	$\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$	
1,0	RbTiOPO_4	$\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Rb}_{1,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{OPO}_4$	RbTiOPO_4
1,2			RbTiOPO_4	
1,3	–			скло

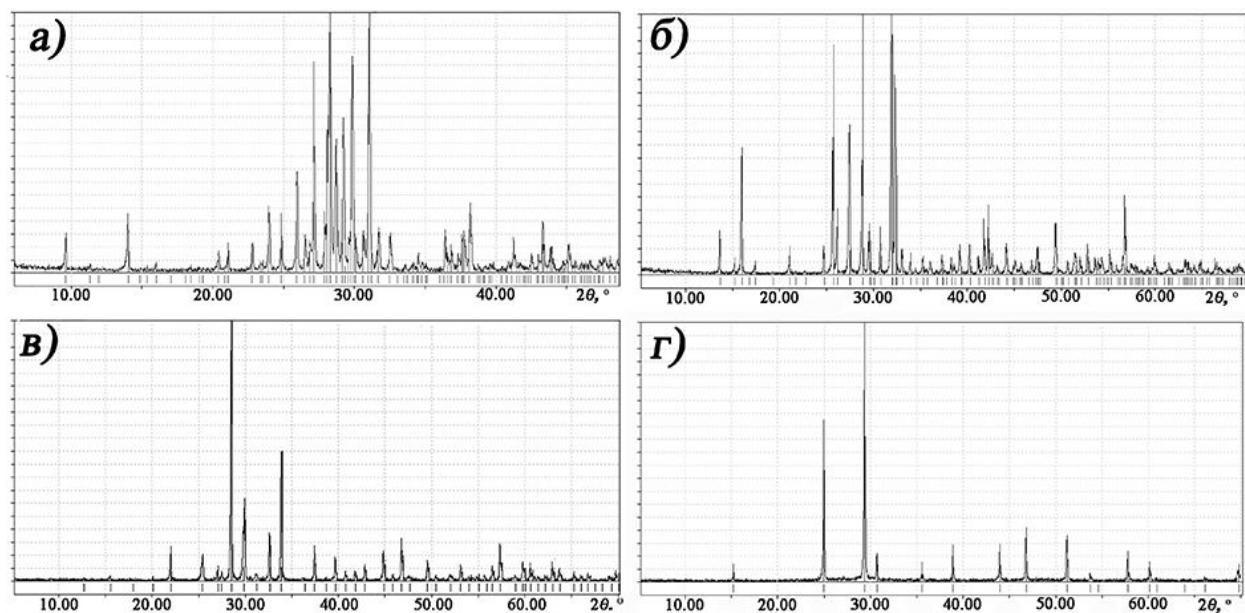


Рис. 1. Порошкові рентгенограми для $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (а) (JSPDS#00-087-1141), RbTiOPO_4 (б) (JSPDS#00-081-0552), $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (в) та $\text{Rb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{OPO}_4$ (г)

низька розчинна здатність розплавів щодо суміші оксидів $\text{TiO}_2 + \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, що призводить до забруднення кристалічних фаз вихідним TiO_2 , в той час як збільшення значення Rb/P до 0,9 сприяє розчиненню оксидів. У всіх системах у «кислому» діапазоні (розділи Rb/P від 0,5 до 0,9), незалежно від природи тривалентного металу характерним є формування фосфату $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Рентгенограми проіндексовано в ромбоедричній сингонії (пр. гр. $R\bar{3}c$), а розраховані параметри комірки: $a=8.239(2)$ і $c=23.562(1)$ Å, є близькими до відповідних даних з JSPDS (#00-082-2264) та літератури [13].

Вплив присутності тривалентного металу у розплаві на фазоформування проявляється в утворенні фосфатів за участю обох полівалентних металів лише в метафосфатному розрізі ($\text{Rb}/\text{P}=1,0$). У випадку Fe-вмісного розплаву при охолодженні нижче 870°C зафіксовано формування кристалів світло-жовтого забарвлення, а подальше пониження температури до 780°C сприяло їх зростанню. Розміри монокристалів при кінцевій температурі охолодження сягали 1–2 мм (рис. 2,а). За даними елементного аналізу та порошкової рентгенографії встановлено формування у монофазному вигляді фосфату лангбейнітового типу $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (кубічна сингонія, пр. гр. $P\bar{2}_1\bar{3}$, параметр комірки $a=9.891(3)$ Å) (рис. 1,в).

При кристалізації Ga-вмісного розчин-розплаву у розрізі мольного співвідношення

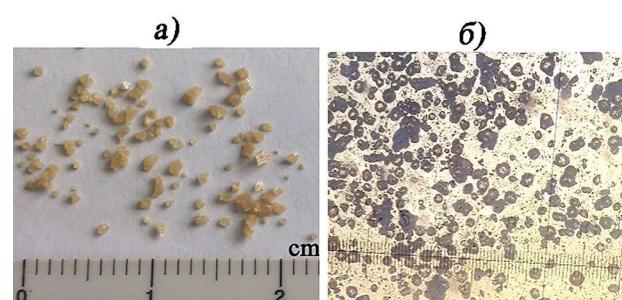


Рис. 2. Фотографії монокристалів синтезованих фосфатів: $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Rb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{OPO}_4$ (б), збільшення $\times 10$

$\text{Rb}/\text{P}=1,0$ зафіксовано утворення безбарвних кристалів октаедричної форми (рис. 2,б), що згідно з результатами порошкової рентгенографії належать до кубічної сингонії (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) з параметром елементарної комірки $a=10.023(1)$ Å (рис. 1,г). Склад фосфату, встановлений за даними елементного аналізу, відповідає формуулі $\text{Rb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{OPO}_4$. Згідно з літературними даними серед відомих прикладів фосфатів лужних металів і титану, що належать до кубічної сингонії, було одержано лише RbTiOPO_4 та CsTiOPO_4 [14,15]. В нашому випадку, очевидно, присутність катіонів галію у еквімольній кількості з катіоном титану ($\text{Ti}/\text{Ga}=1,0$) сприяє залученню їх в процес фазоформування з частковим заміщенням титану та утворенням нового фосфату загальної формули $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{OPO}_4$.

Для мангановмісного розплаву у розрізі

Rb/P=1,0 характерним є формування орторомбічної модифікації фосфату RbTiOPO_4 (пр. гр. *Pn21a*) (JSPDS#00-084-2356), кристали якого, згідно з даними елементного аналізу, не містять мангану. Особливістю одержаного зразка є присутність значної кількості нерозчинного у воді фосфатного скла, інтенсивне забарвлення якого обумовлене присутністю в ньому катіонів мангану. Це було встановлено з використанням методів оптичної мікроскопії та порошкової рентгенографії (широке гало на ділянці $2\theta=25-35^\circ$ на рентгенограмі).

Формування чистих монокристалів RbTiOPO_4 (орторомбічна сингонія, пр. гр. *Pn21a*) без аморфного скла є характерним і для розплавів, що містили Ga чи Mn, у розрізі Rb/P=1,2. Для ферумвмісної системи підвищення мольного співвідношення не впливає на характер взаємодії: утворюється лангбейнітова фаза $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ на основі обох різновалентних металів. Для усіх досліджених тривалентних металів зростання кількості рубідію в розплавах Rb/P до 1,3 приводить до їх застигання нижче 720°C без утворення кристалічних фаз (таблиця).

ІЧ-спектри фосфатів, синтезованих у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ та $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe, Ga, Mn}$) наведено на рис. 3. Складний характер спектра для $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (рис. 3, крива 1) обумовлений присутністю у його складі двох типів аніонів – ортофосфатного та дифосфатного. Спектроскопічні характеристики P_2O_7 -групи можна описати, розглядаючи окремо коливання PO_3 та POP -груп, враховуючи, що $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)>\nu_s(\text{PO}_3)>\nu_{\text{as}}(\text{POP})>\nu_s(\text{POP})$. У відповідності до цього, широка смуга в інтервалі 1200–920 cm^{-1} , що розщеплена на багато складових, є суперпозицією асиметричних і симетричних валентних коливань PO_3 і PO_4 груп. Коливання близько 900 cm^{-1}

відноситься до $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, а при 720 cm^{-1} – до $\nu_s(\text{POP})$ P_2O_7 групи. Коливання в частотному діапазоні 400–630 cm^{-1} відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{OPO}, \text{PO}_3$ та PO_4).

В ІЧ-спектрах синтезованих ортофосфатів: відомого RbTiOPO_4 (рис. 3, крива 2) та нових $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Rb}_{1,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{OPO}_4$ (рис. 3, криві 3 та 4) широка смуга у частотній ділянці 1200–800 cm^{-1} відповідає асиметричним та симетричним коливанням (ν_{as} та ν_s) зв'язків P–O, а на ділянці 680–400 cm^{-1} – відповідним деформаційним коливанням $\delta(\text{PO}_4$ і PO_2). Для RbTiOPO_4 та $\text{Rb}_{1,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{OPO}_4$ смуги близько 700 cm^{-1} відповідають $\nu(\text{Ti–O})$, а відповідні деформаційні коливання $\delta(\text{Ti–O}, \text{O–Ti–O})$ знаходяться у частотному діапазоні 680–400 cm^{-1} .

Термічну поведінку синтезованих монокристалів $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Rb}_{1,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{OPO}_4$ досліджували при їх нагріванні до температури 1000°C. Встановлено, що при їх нагріванні не відбувається жодних фазових переходів, а температури плавлення євищими за 1000°C. Втрату маси зразками відмічено лише при їх нагріванні в температурному інтервалі 25–200°C, що зумовлено видаленням сорбованої води, яка залишається після відмивання монокристалів від залишків розплаву дистильованою водою.

Висновки

Дослідження закономірностей фазоформування у розчин-розплавах систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ та $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe, Ga, Mn}$) показало, що оптимальним для вирошування кристалів за участю різновалентної пари Ti та M^{III} є метафосфатний розріз (Rb/P=1,0). Встановлено, що додавання M^{III} до розплавів системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ сприяє деполімеризації фосфатного аніона з утворенням $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (у розрізі Rb/P<1,0) та утворенню кристалічних фаз у розрізі Rb/P=1,0: лангбейнітового типу

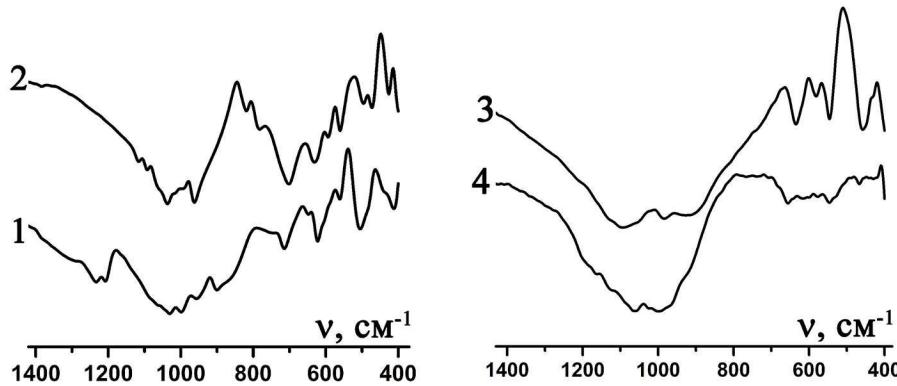


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ (крива 1) та RbTiOPO_4 (крива 2), $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (крива 3) та $\text{Rb}_{1,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{OPO}_4$ (крива 4)

$\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (для Fe-вмісної системи) і нового фосфату $\text{Rb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{OPO}_4$ (для Ga-вмісного розплаву). Таким чином, додавання тривалентних металів до розчин-розплавів $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ дозволяє створювати умови для кристалізації складних фосфатів, що належать до кубічних сингоній: лангбейнітового типу та фаз складу $\text{Rb}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{OPO}_4$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sodium ion diffusion in Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) solid electrolytes: effects of excess sodium / Park H., Jung K., Nezafati M., Kim C.-S., Kang B. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol.8. – No. 41. – P.27814-27824.
2. Sorokin N.I. Na⁺-ion conductivity of double phosphate $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ in the region of the β - γ transition // Phys. Solid State. – 2014. – Vol.56. – No. 4. – P.678-681.
3. Crystal structure and ion conductivity of a new mixed-anion phosphate $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ / Kim S.-C., Lee M.-S., Kang J., Kim Y.-I., Kim S.-J. // J. Solid State Chem. – 2015. – Vol.225. – P.335-339.
4. NASICON LiM₂(PO₄)₃ electrolyte (M=Zr) and electrode (M=Ti) materials for all solid-state Li-ion batteries with high total conductivity and low interfacial resistance / El-Shinawi H., Regoutz A., Payne D.J., Cussen E.J., Corr S.A. // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol.6. – P.5296-5303.
5. Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries / Chen S., Wu C., Shen L., Zhu C., Huang Y., Xi K., Maier J., Yu Y. // Adv. Mater. – 2017. – Vol.29. – Article No. 1700431.
6. Alluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries / Essehli R., Belharouak I., Yahia H.B., Maher K., Abouimrane A., Orayech B., Calder S., Zhou X.L., Zhoud Z., Sun Y.-K. // Dalton Trans. – 2015. – Vol.44. – P.7881-7886.
7. Structural study of the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ alluaudite phases and their electrochemical properties as positive electrodes in lithium batteries / Trad K., Carlier D., Croguennec L., Wattiaux A., Ben Amara M., Delmas C. // Inorg. Chem. – 2010. – Vol.49. – P.10378-10389.
8. Enhancement of luminescence properties of a $\text{KSrPO}_4\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared using a solution method with a water-soluble phosphate oligomer / Kim M., Kobayashi M., Kato H., Kakihana M. // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol.1. – P.5741-5746.
9. Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst / Kim H., Park J., Park I., Jin K., Jerng S.E., Kim S.H., Nam K.T., Kang K. // Nature Commun. – 2015. – Vol.6. – Article No. 8253.
10. Phase formation in molten system $(\text{Na}/\text{K})_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates $(\text{K}/\text{Na})_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0$ and 0.357) / Strutynska N.,

Bondarenko M., Slobodyanik N., Baumer V., Zatovsky I., Bychkov K., Puzan A. // Cryst. Res. Technol. – 2016. – Vol.51. – No. 10. – P.627-633.

11. Crystal structure of langbeinite-related $\text{Rb}_{0.743}\text{K}_{0.845}\text{Co}_{0.293}\text{Ti}_{1.707}(\text{PO}_4)_3$ / Strutynska N.Y., Bondarenko M.A., Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S. // Acta Crystallograph. E. – 2015. – Vol.71. – No. 3. – P.251-253.

12. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group $R\bar{3}_2$: synthesis and crystal structures of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Mn}$) / Zatovsky I.V., Strutynska N.Y., Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Yatskin M.M., Odynets I.V. // Struct. Chem. – 2016. – Vol.27. – No. 1. – P.323-330.

13. Duhlev R. $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ // Acta Crystallogr. C. – 1994. – Vol.C50. – P.1525-1527.

14. Growth of RbTiOPO_4 single crystals from phosphate systems / Oseledchik Yu.S., Belokrys S.P., Osadchuk V.V., Prosvirnin A.L., Selevich A.F., Starshenko V.V., Kuzemchenko K.V. // J. Cryst. Growth. – 1992. – Vol.125. – P.639-643.

15. CsTiAsO_5 and CsTiPO_5 : a disordered parent structure of ABCO_4 compounds / Kunz M., Dinnebier R., Cheng L.K., McCarron E.M., Cox D.E., Parise J.B., Gehrke M., Calabrese J., Stephens P.W., Vogt T., Papoular R. // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol.120. – P.299-310.

Надійшла до редакції 26.12.2018

INFLUENCE OF THE NATURE OF M^{III} ON THE CRYSTALLIZATION OF COMPLEX PHOSPHATES IN THE SELF-FLUX SYSTEM $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$

N.Yu. Strutynska *, N.S. Slobodyanik

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

* e-mail: Strutynska_N@bigmir.net

The features of the formation of complex phosphates under the conditions of crystallization of self-flux systems $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ and $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (where $\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Mn}$) were investigated in the range of molar ratio $\text{Rb/P}=0.5-1,2$ and constant values $\text{Ti/P}=0.3$ and $\text{Ti/M}^{\text{III}}=1.0$ over the temperature range of 1000–650°C. The influence of molar ratio Rb/P on the composition of the obtained phosphates was stated for the system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. Phosphate $\text{Rb}_3\text{Ti}_2(\text{TiO})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ is formed at molar ratios $\text{Rb/P}\leq 1.0$ while RbTiOPO_4 is obtained at $\text{Rb/P}=1.2$. It was established for the system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ that the addition of cation M^{III} to the initial self-flux caused the formation of langbeinite-related phase $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (for Fe) and new phosphate $\text{Rb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{OPO}_4$ (for Ga). According to the results of TG/DTA analysis, the synthesized phosphates $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Rb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{OPO}_4$ melted at the temperatures above 1000°C. The obtained phosphates were characterized using powder X-ray diffraction analysis, FTIR-spectroscopy, optical microscopy and TG/DTA method.

Keywords: rubidium; langbeinite; complex phosphate; powder X-ray diffraction; single crystal.

REFERENCES

1. Park H., Jung K., Nezafati M., Kim C.-S., Kang B. Sodium ion diffusion in Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) solid electrolytes: effects of excess sodium. *ACS Applied Materials and Interfaces*,

2016, vol. 8, pp. 27814-27824.

2. Sorokin N.I. Na⁺-ion conductivity of double phosphate Na₃Sc₂(PO₄)₃ in the region of the β-γ transition. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, pp. 678-681.

3. Kim S.-C., Lee M.-S., Kang J., Kim Y.-I., Kim S.-J. Crystal structure and ion conductivity of a new mixed-anion phosphate LiMg₃(PO₄)P₂O₇. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, vol. 225, pp. 335-339.

4. El-Shinawi H., Regoutz A., Payne D.J., Cussen E.J., Corr S.A. NASICON LiM₂(PO₄)₃ electrolyte (M=Zr) and electrode (M=Ti) materials for all solid-state Li-ion batteries with high total conductivity and low interfacial resistance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, pp. 5296-5303.

5. Chen S., Wu C., Shen L., Zhu C., Huang Y., Xi K., Maier J., Yu Y. Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, article no. 1700431.

6. Essehli R., Belharouak I., Yahia H.B., Maher K., Abouimrane A., Orayech B., Calder S., Zhou X.L., Zhoud Z., Sun Y.-K. Alluaudite Na₂Co₂Fe(PO₄)₃ as an electroactive material for sodium ion batteries. *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44, pp. 7881-7886.

7. Trad K., Carlier D., Croguennec L., Wattiaux A., Amara M.B., Delmas C. Structural study of the Li_{0.5}Na_{0.5}MnFe₂(PO₄)₃ and Li_{0.75}Na_{0.25}MnFe₂(PO₄)₃ alluaudite phases and their electrochemical properties as positive electrodes in lithium batteries. *Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 49, pp. 10378-10389.

8. Kim M., Kobayashi M., Kato H., Kakihana M. Enhancement of luminescence properties of a K₂SrPO₄:Eu²⁺ phosphor prepared using a solution method with a water-soluble phosphate oligomer. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol. 1, pp. 5741-5746.

9. Kim H., Park J., Park I., Jin K., Jerng S.E., Kim S.H., Nam K.T., Kang K. Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, article no. 8253.

10. Strutynska N., Bondarenko M., Slobodyanik N., Baumer V., Zatovsky I., Bychkov K., Puzan A. Phase formation in molten system (Na/K)₂O-TiO₂-P₂O₅. Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates (K/Na)_{1+x}Ti₂(PO₄)₃ (x=0 and 0.357). *Crystal Research and Technology*, 2016, vol. 51, pp. 627-633.

11. Strutynska N.Y., Bondarenko M.A., Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S. Crystal structure of langbeinite-related Rb_{0.743}K_{0.845}Co_{0.293}Ti_{1.707}(PO₄)₃. *Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications*, 2015, vol. 71, pp. 251-253.

12. Zatovsky I.V., Strutynska N.Yu., Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Yatskin M.M., Odynets I.V. Peculiarity of formation of the NASICON-related phosphates in the space group R₃₂: synthesis and crystal structures of Na₄M^{II}Al(PO₄)₃ (M^{II}=Mg, Mn). *Structural Chemistry*, 2016, vol. 27, pp. 323-330.

13. Duhlev R. RbTi₂(PO₄)₃. *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*, 1994, vol. C50, pp. 1525-1527.

14. Oseledchik Yu.S., Belokrys S.P., Osadchuk V.V., Prosvirnin A.L., Selevich A.F., Starshenko V.V., Kuzemchenko K.V. Growth of RbTiOPO₄ single crystals from phosphate systems. *Journal of Crystal Growth*, 1992, vol. 125, pp. 639-643.

15. Kunz M., Dinnebier R., Cheng L.K., McCarron E.M., Cox D.E., Parise J.B., Gehrke M., Calabrese J., Stephens P.W., Vogt T., Papoular R. CsTiAsO₅ and CsTiPO₄: a disordered parent structure of ABOCO₄ compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, vol. 120, pp. 299-310.