



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  $\text{Na}_x\text{Me}^n(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Me}^n$  — чотири-, три-, двовалентні метали та їх комбінації) побудований з  $\text{Me}^n\text{O}_6$ -поліедрів,  $\text{PO}_4$ -тетраедрів та катіонів натрію, що нейтралізують заряд аніонної підгратки [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 гетеро-валентне 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  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$  (усі речовини кваліфікації “ч. д. а”). Суміш вихідних компонентів ретельно перетирала 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

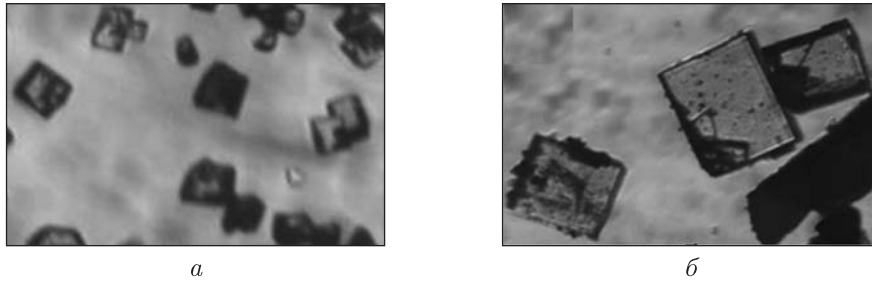


Рис. 1. Мікрофотографії складних фосфатів:  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Co}$  (а) і  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Ni}$  (б)

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 ( $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) при  $1000^\circ\text{C}$  та подальшого відпалу отриманого скла при  $600^\circ\text{C}$ .

Синтезовані кристалічні зразки схарактеризовано за допомогою методів: порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором, метод  $2\theta$  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  $4000\text{ см}^{-1}$ ).

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  $1000^\circ\text{C}$ . 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  $\text{Na}/\text{P}$  до  $1,2$  і  $1,3$  спостерігається повне розчинення оксидів уже через 2 год ізотермічного нагрівання розплаву.

У процесі охолодження розчинів–розплавів з  $\text{Na}/\text{P}$   $1,0$  і  $1,2$  від  $1000$  до  $850^\circ\text{C}$  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 <sup>II</sup>	
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	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Me}^{\text{II}}$
	0,30		Скло
1,3	0,15	1,0	Скло
	0,30	0,3	Скло

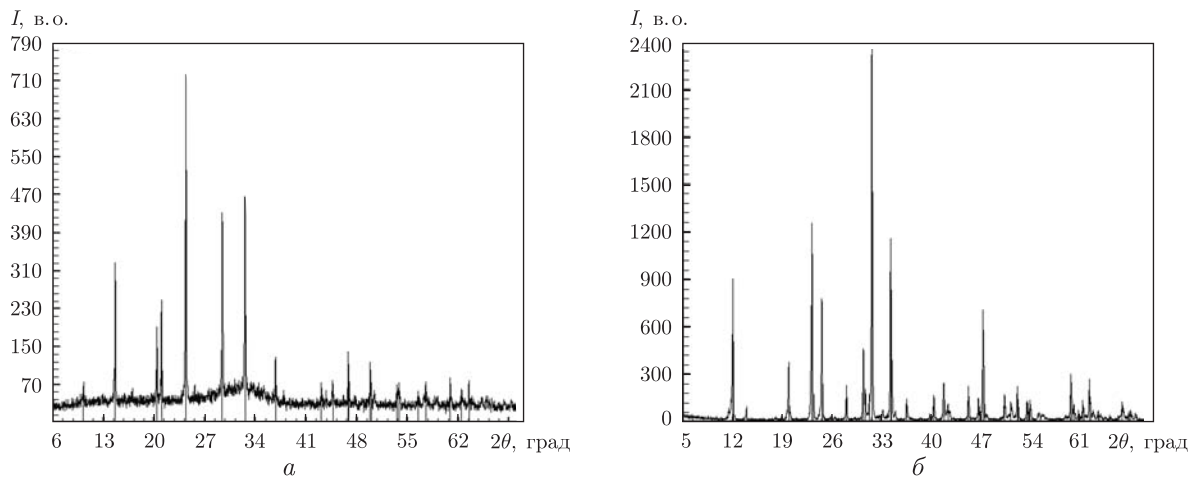


Рис. 2. Рентгенограми синтезованих складних фосфатів:  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Ni}$  (а) і  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (б)

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  $\text{TiO}_2$  й  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  зменшується розчинна здатність  $\text{NaPO}_3$  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  $2\theta$  від  $5$  до  $20^\circ$ , 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  $600^\circ\text{C}$  призводить до його кристалізації з формуванням  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (рис. 2). Розраховані параметри

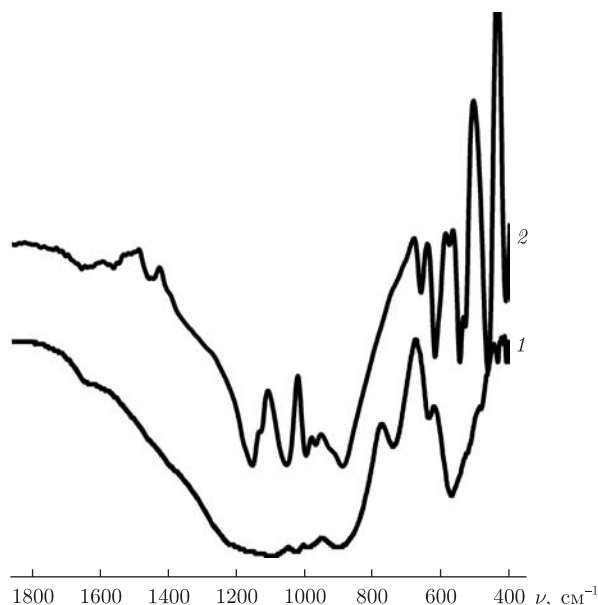


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих складних фосфатів:  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 : \text{Ni}$  (крива 1) і  $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  (крива 2)

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  $\text{PO}_4$  — групи ( $\nu_s$  і  $\nu_{as}$ ), а в діапазоні від  $400$  до  $650\text{ cm}^{-1}$  — 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  $\text{Na}^+$ -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  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – 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** **$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ( $\text{Me}^{\text{II}}$ — Mg, Co, Ni, Zn)**

*Исследована кристаллизация растворов-расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – 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 расплавного метода 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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ( $\text{Me}^{\text{II}}$ —** **Mg, Co, Ni, Zn)**

*The interaction in molted systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – 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.*