

8. Terry H. A new approach to the use of Auger-lineshape effects as a routine technique for characterization of chemical bounding // Appl. Surf. Sci. – 1985. – 24. No 2. – P. 283–286.
9. Wirth. Th. Quantitative Auger electron spectroscopy of silicides by extended matrix correction using $dN(E)/dE$ spectra // Surf. Interf. Anal. – 1992. – 18, No 1. – P. 3–11.
10. Gun'ko V. M., Zarko V. I., Chibowski E., Leboda R. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // Adv. Coll. and Surf. – 2001. – 91. – P. 1–112.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшло до редакції 18.02.2005

УДК 546.185

© 2007

І. В. Огородник, І. В. Затовський, член-кореспондент НАН України
М. С. Слободяник

Кристалізація складних фосфатів у розплавах системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$

The crystallization fields and conditions of the formation of complex phosphates have been studied for the flux system $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$. $KTi_2(PO_4)_3$, $KTiOPO_4$, $K_2Zn_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$, $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 1$) and $KZnPO_4$ are synthesized. The cell parameters of the obtained compounds are calculated by the powder XRD. $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ reduction processes are observed during the crystallization of langbeinite-like phosphates. The presence of titanium(III) in the obtained compounds is discovered using EPR- and electron spectroscopy.

Каркасні фосфати р- та d-металів є перспективними кристалічними матрицями для створення нових люмінесцентних та скінтіляційних матеріалів [1, 2]. У цьому аспекті значний інтерес представляють складні фосфати на основі магнію, мангану, цинку, кадмію, стронцію, титану та ін. [3]. Одним з підходів до одержання таких сполук є метод високотемпературного розчинного-розплавного синтезу, що широко застосовується не лише для синтезу, а й для вирощування монокристалів фосфатів. Дослідження процесів фазоутворення в сольових розплавах головним чином спрямовані на оптимізацію умов одержання відомих та нових сполук з необхідними характеристиками для створення функціональних матеріалів.

У цій роботі було досліджено процеси фазоутворення для розчинів-розплавів системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$ в умовах спонтанної кристалізації. Кристалізацію проводили для ізоконцентраційних розрізів для значень $Ti/P = 0,125, 0,150$ й $0,175$. При цьому співвідношення K/P та Zn/Ti варіювали в межах від 0,8 до 1,4 та від 0,5 до 2,5 відповідно.

За вихідні реагенти використовували фосфати та оксиди таких кваліфікацій чистоти: KPO_3 (“ч”), $K_4P_2O_7$ (“ч”), H_3PO_4 (“ч. д. а.”), TiO_2 (“о. с. ч.”), ZnO (“о. с. ч.”). Перетерті у агатовій ступі вихідні шихти поміщали у платинові тиглі та нагрівали до 1000–1150 °С. Для одержання розчинів-розплавів з співвідношеннями $K/P < 1$ до шихт додавали розраховану кількість ортофосфорної кислоти. У таких випадках нагрівання проводили із ступінчастою витримкою протягом 2 год при 200 та 400 °С. Для досягнення гомогенності розплавів, останні витримувались 2–6 год при 1000 °С (співвідношення $K/P = 1,0-1,5$) або 4–8 год при 1150 °С (співвідношення $K/P < 1$). Повноту розчинення оксидів контролювали шляхом

оптичної мікроскопії відібраних проб. Гомогенні розплави кристалізували в температурному діапазоні від 1150 до 600 °С зі швидкістю 25–50 °С/год. Після закінчення кристалізації розплав зливали з кристалічного осаду, який відмивали від залишків плаву киплячою водою з додаванням HCl.

Монофазність синтезованих фосфатів встановлювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Чисті сполуки було проаналізовано на вміст титану, цинку, калію та фосфору. Аналітичну наважку досліджуваного зразка розчиняли у 40%-й HF, додавали концентровану H₂SO₄, випарювали до парів сірчаного ангідриду та розчиняли отримані солі у воді. Елементний аналіз одержаних розчинів проведено методом регресії на рентгенфлюоресцентному спектрометрі “Elvax light”.

Дифрактограми порошку одержано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням Cu_{Kα}-випромінювання ($\lambda = 0,15418$ нм) в інтервалі кутів $2\theta = 11\text{--}70^\circ$. Електронні спектри дифузного відбиття записано на спектрофотометрі Spesord M40 в частотному інтервалі 10000–40000 см⁻¹. Спектри електронного парамагнітного резонансу зафіксовано на спектрометрі “PS100. X” при кімнатній температурі.

У межах досліджуваних співвідношень у розчинах-розплавах системи K₂O–P₂O₅–TiO₂–ZnO було виявлено області кристалізації таких фосфатів: KTi₂(PO₄)₃; K₂Zn_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃; тверді розчини загального складу K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO₄)₃ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$), що містять у своєму складі тривалентний титан; KTiOPO₄; KZnPO₄. При цьому у більшості випадків не вдається виділити монофазні продукти, а спостерігається співкристалізація двох сполук фосфатів. Це є результатом зміни співвідношення Zn/Ti у рідкій фазі, що відбувається при утворенні кристалічних сполук.

При незначному вмісті цинку у розплавах ($Zn/Ti \leq 0,5$) продуктами фазоутворення є фосфати титану KTi₂(PO₄)₃ (кристалізується в температурних діапазонах від 1000 до 800 °С при значеннях K/P < 0,9 і 900–750 °С в області K/P = 0,9–1,1) та KTiOPO₄ (фазоформування при 800–600 °С, співвідношення K/P = 1,1–1,4). Области утворення цих фосфатів досить близькі до відповідних у системі K₂O–P₂O₅–TiO₂ [4]. За даними рентгенофлюоресцентного аналізу кристалічних зразків, синтезовані фосфати калію – титану не містять у своєму складі цинку. Значний вміст цинку ($Zn/Ti \geq 2,2$) призводить до кристалізації KZnPO₄ (характерно для розчинів-розплавів K₂O–P₂O₅–ZnO) та KTiOPO₄.

В області співвідношень K/P від 0,9 до 1 та Zn/Ti = 1,2–1,5 знаходиться область кристалізації нового фосфату такого складу: K₂Zn_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ (Zn знайдено 6,8% по масі, розраховано 6,95% по масі; Ti знайдено 15,3% по масі, розраховано 15,40% по масі; K знайдено 17,0% по масі, розраховано 16,68% по масі; P знайдено 20,0% по масі, розраховано 19,89% по масі). Дана сполука утворюється у вигляді безбарвних кристалів тетраедричної форми. При нижчих або вищих значеннях Zn/Ti спостерігається співкристалізація K₂Zn_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ відповідно з фазами типу KTi₂(PO₄)₃ та KTiOPO₄. Для розчинів-розплавів K/P = 0,9 та Zn/Ti = 1,5–2,0 продуктами взаємодії є тверді розчини загального складу K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO₄)₃ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$), що містять тривалентний титан. Ці тверді розчини також утворюються у вигляді кристалів тетраедричного габітусу, які забарвлено у блакитно-фіолетовий колір. Зростання співвідношення K/P до значень 1,0–1,2 ($Zn/Ti = 1,5\text{--}2,0$) призводить до кристалізації фосфату калію-титану KTiOPO₄, що легувано цинком, а у розрізі K/P = 1,30–1,35 спостерігається формування безбарвного голчастого ортофосфату калію-цинку KZnPO₄ (Zn знайдено 33,1% по масі, розраховано 32,66% по масі; K знайдено 20,2% по масі, розраховано 19,60% по масі; P знайдено 15,9% по ма-

сі, розраховано 15,58% по масі). При співвідношенні $K/P > 1,35$ відбувається склування розчинів-розплавів.

Аналіз загальних тенденцій у процесах взаємодії в розчинах-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu$) при 1000–1150 °C і співвідношеннях $K/P = 0,7-1,4$ [5] вказує, що оксид двовалентного металу прискорює та дещо збільшує розчинність TiO_2 у розплаві. При цьому розчинність діоксиду титану збільшується практично прямо пропорційно відносно вмісту $M^{II}O$ у рідкій фазі. Це пов'язано з основною функцією оксидів двовалентних металів, що формально призводять до зсуву співвідношення у системі Alk/P у бік більш високих значень. Такий характер зміни основності розплаву впливає на області фазоутворення фосфатів титану при подальшій кристалізації, у порівнянні з системою $K_2O-P_2O_5-TiO_2$ [2]. Ця ж тенденція була виявлена для розчинів-розплавів дослідженої системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$.

Параметри елементарних комірок синтезованих фосфатів розраховано за даними порошкової рентгенографії (табл. 1). $KTi_2(PO_4)_3$ кристалізується в просторовій групі R-3c і відноситься до структурного типу NASICON [6]. $K_2Zn_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ та $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$) утворюють кристали кубічної системи та є ізоструктурними лангбейніту $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [7]. Подвійний фосфат $KZnPO_4$ кристалізується з розплавів дослідженої системи у гексагональній α -модифікації [8].

Присутність титану (III) в отриманих твердих розчинах $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$) було підтверджено методами ЕПР спектроскопії та спектроскопією дифузного відбиття. У спектрі ЕПР зафіксовано симетричний синглет зі значеннями $g = 2,001$ та $\Delta H = 110$ Гс, що зумовлений присутністю в зразках титану (III) у викривленому октаедричному кисневому оточенні [9]. В свою чергу, про наявність тривалентного титану також свідчить широка смуга при 16500 cm^{-1} у спектрі дифузного відбиття (рис. 1), що відповідає одноелектронному переходу ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ у хромофорі $[Ti^{3+}O_6]$ [10].

Процеси самочинного відновлення $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ є досить характерним при фазоутворенні фосфатів зі структурою лангбейніту в розчинах-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M_2^{III}O_3$ ($M^{III} - Al, Fe, Cr, In, Y, Yb$) [11–13]. У той самий час даний процес, викликаний присутністю двовалентного металу, спостерігався нами вперше. У випадку твердих розчинів $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$) процес часткового відновлення титану ймовірно проходить завдяки входженню іонів цинку в кристалографічні позиції калію під час фазоформування. Це викликає зростання сумарного позитивного заряду катіонів-компенсаторів, які розташовані в закритих порожнинах аніонної підґратки. Можливість входження цинку до катіонних порожнин кристалічного каркасу фосфату можливо як завдяки його великому іонному радіусу (0,083 нм), так і за рахунок значної лабільності щодо координаційного кисневого оточення.

Таблиця 1. Розраховані параметри елементарних комірок для фосфатів, що одержано із розчинів-розплавів системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZnO$

Сполука	Пр. група	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$KTi_2(PO_4)_3$	R-3c	0,837(8)	—	2,307(10)	1,3997
$K_2Zn_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	P 2 ₁ 3	0,985(9)	—	—	0,9557
$K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$)	P 2 ₁ 3	0,985–0,987	—	—	0,9557–0,9615
$KTiOPO_4$	P $n2_1a$	1,281(8)	1,062(8)	0,640(8)	0,8707
$KZnPO_4$	P 6 ₃	1,816(7)	—	0,850(5)	2,4276

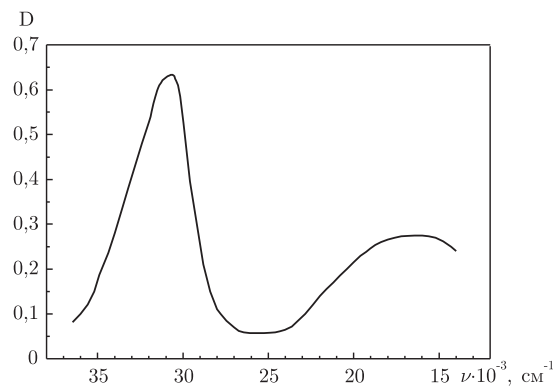


Рис. 1. Типовий електронний спектр дифузного відбиття сполук ряду $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$)

Таким чином, при дослідженні процесів фазоформування в розчинах-розплавах системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2 - ZnO$ знайдено області та умови утворення ряду відомих ($KTi_2(PO_4)_3$, $KTiOPO_4$, $KZnPO_4$) та нових ($K_2Zn_{0,5}Ti_{1,5}PO_4$)₃, тверді розчини $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ фосфатів. Вперше виявлено, що процеси самочинного відновлення $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ при формуванні ізоstrukturних лангбейніту фосфатів у розчинах-розплавах можуть бути викликані не лише три-, а й двовалентними іонами, а саме цинком. Присутність тривалентного титану в ряді синтезованих фосфатів $K_{1+y}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ підтверджено даними ЕПР та електронної спектроскопії.

1. *Abiad A. El, Mesnaoui M., Maazaz M. et al.* Luminescent properties of the potassium zinc phosphates of composition $K_{1-x}Ti_xZn(PO_3)_3$ // *J. of Solid State Chem.* – 2003. – **170**, issue 2. – P. 450–457.
2. *Torardi C. C., Miao C. R., Li J.* Efficient UV-emitting X-ray phosphors: octahedral $Zr(PO_4)_6$ luminescence centers in potassium hafnium-zirconium phosphates $K_2Hf_{1-x}Zr_x(PO_4)_2$ and $KHf_{2(1-x)}Zr_{2x}(PO_4)_3$ // *Ibid.* – 2003. – **170**, issue 2. – P. 289–293.
3. *Констант З. А., Диндуне А. П.* Фосфаты двухвалентных металлов. – Рига, 1987. – 135 с.
4. *Слободяник Н. С.* Направленный синтез двойных фосфатов из расплавленных солей: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. – Киев, 1988. – 335 с.
5. *Затовский И. В., Слободяник Н. С., Ущипивская Т. И. и др.* Синтез сложных фосфатов со структурой лангбейнита из растворов в расплавах // *Журн. прикл. химии.* – 2006. – **79**, вып. 1. – С. 12–17.
6. *Haagan L. O., Kierkegaard P.* The crystal structure of $NaMe_2(PO_4)_3$, $Me=Ge, Ti, Zr$ // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – **22**. – P. 1822–1832.
7. *Zemann A., Zemann J.* Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // *Acta Crystallogr.* – 1957. – **10**. – P. 409–413.
8. *Andratschke M., Range K. J., Haase H., Klement U.* Die Kristallstruktur von alpha- $KZnPO_4$ // *Z. Naturforschung B.* – 1992. – **47**. – P. 1249–1254.
9. *Ущипівська Т. І.* Синтез, структура, властивості фосфатів одно- та полівалентних металів: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Київ, 2003. – 139 с.
10. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – 240 с.
11. *Нагорный П. Г., Капшук А. А., Стусь Н. В., Слободяник Н. С.* Двойной фосфат калия титана со структурой лангбейнита // *Журн. неорган. химии.* – 1991. – **36**, вып. 11. – С. 2766–2768.
12. *Шпак А. П., Кордубан А. М., Трачевский В. В., Слободяник Н. С.* Эффект консерватизма кристаллической решетки фосфата $KTi_2(PO_4)_3: Al^{3+}$ // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2000. – **36**, № 5. – С. 267–280.
13. *Gustafsson J. C. M., Norberg S. T., Svensson G., Albertsson J.* Two new phosphate langbeinites, $Rb_2YbTi(PO_4)_3$ and $Rb_2Yb_{0,32}Ti_{1,68}(PO_4)_3$, investigated at 293 and 150 K // *Acta Crystallogr. C.* – 2005. – **61**. – P. 9–13.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.04.2006