



УДК 546.386

© 2010

А. А. Бабарик, Є. В. Одинець, В. М. Баумер,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, О. В. Шишкін

### Синтез та дослідження будови складного фосфату $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$

*Методом розчин-розплавної кристалізації у системі  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Nb_2O_5-(MoO_3)$  отримано монокристали складного фосфату  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$  при відносному мольному вмісті оксидних компонентів у межах  $Nb_2O_5/(Nb_2O_5 + TiO_2) = 40-50\%$ . Виділену сполуку схарактеризовано методами рентгенівської дифракції полікристалів та рентгеноструктурного аналізу монокристалів. Показано, що фосфатна компонента розплаву не впливає на характер утвореної кристалічної фази. Очевидно, це пов'язано зі ступінчастим способом взаємодії оксидних компонентів у досліджених розчинах-розплавах.*

Пошук нових матеріалів на основі складних фосфатів вимагає розробки ефективних підходів щодо синтезу монокристалів цих сполук. Зокрема, такі рішення є актуальними для синтезу класу сполук з фосфато-ніобатним типом аніонної підґратки. Лабільність кристалічного каркасу щодо заміщення октаедричних елементів структури на ортофосфатні тетраедри забезпечує варіативність типів побудови аніонного остова даного класу сполук, що відбивається на характері розташування катіонної частини каркасу і зумовлює ряд цінних властивостей [1], таких як іонна провідність або гетерогенний каталіз.

У даному повідомленні наведено синтез та дослідження будови складного фосфату  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$  методами рентгеноструктурного аналізу та порошкової дифракції.

Монокристали складу  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$  було отримано методом розчин-розплавної кристалізації у системі  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Nb_2O_5-(MoO_3)$ . Суміш  $KPO_3$  ("х. ч."),  $Nb_2O_5$  ("о. с. ч."),  $TiO_2$  ("х. ч.") та  $K_2Mo_2O_7$  ("х. ч.") у мольних співвідношеннях 2,0 : (0,8–1,0) : (1,0–1,2) : (1,5–3,2) відповідно перетирали в агатовій ступці, поміщали у платиновий тигель (40 см<sup>3</sup>) та розплавляли при 1273(10) К у муфельній печі TermoLab СНОЛ-7,2/1100. Початкові розплави витримували при вказаній температурі протягом 6 год з періодичним перемішуванням за допомогою платинової мішалки. Загартовані до 293(2) К проби скла,

що охолоджені з довільною швидкістю, розчинялися у надлишку дистильованої води без залишку, це вказувало на відсутність початкових реагентів у розплаві. Гомогенні розчини-розплави ступінчасто охолоджували зі швидкістю 20 град/год з 0,5 год експозиційними проміжками зниження температури в інтервалі від 1273 до 1073(30) К. Тверда фаза формувалась в температурному інтервалі 1120–1073 К, після чого розчини-розплави витримували впродовж 1 год в ізотермічних умовах. Основну частину рівноважної рідкої фази відділяли від твердої декантацією, а тигель з кристалічною фазою залишали в печі охолоджуватись до кімнатної температури. Рештки скловидного розчину-розплаву видаляли багатократним промиванням кристалічної фази гарячою дистильованою водою. В результаті було виділено прозорі безбарвні монокристали з лінійними розмірами до 0,2 мм призматичної форми та монокристали з червонуватим відтінком (до 0,5 мм).

Дифрактограми полікристалічних зразків отримано на рентгенівському автоматичному дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corp., Токіо, Японія) з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 1,54178 \cdot 10^{-1}$  нм), графітовий вторинний монохроматор) в конфігурації Бреґґа–Брентано ( $2\theta-\theta$ ).

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою порошкової бази даних ICDD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data, Пенсільванія, США) та програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact, Бонн, Німеччина). Пошук положень бреґґівських відбиттів проводили за методом другої похідної, які потім уточнювали ітераційним методом з використанням безструктурного профільного аналізу (псевдо-Войтова профільна функція) з кінцевим фактором розбіжності  $R_p = 10,8\%$ .

Рентгеноструктурні дослідження монокристалічних зразків проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” виробництва Oxford Diffraction, Ltd. (Ебінгтон, Оксфордшир, Англія) з використанням  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0,71073 \cdot 10^{-1}$  нм, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”, роздільна здатність  $2024 \times 2024$  пкс) методом  $\omega$ -сканування (діапазон збору даних  $\theta = 2-45^\circ$ ). Інтегрування експериментальних інтенсивностей, введення поправок на поглинаючий Лоренців та поляризаційний фактори, визначення параметрів елементарної комірки, просторової групи та їх уточнення було здійснене за допомогою програмного комплексу CrysAlisPro V.1.171.33.41 виробництва Oxford Diffraction, Ltd. (Ебінгтон, Оксфордшир, Англія). Структуру вирішували прямими методами з використанням програми SHELX-97 [2], положення атомів кисню та калію визначали з різницевого синтезу Фур’є. Уточнення структури (12 281 незалежних відбиттів, 360 параметрів,  $R_{all} = 4,2\%$ ,  $R_w = 7,9\%$ ) здійснювали за допомогою програми JANA-2006 [3]. Усі атомні параметри уточнювалися в анізотропному наближенні. Для атомів титану та ніобію враховували вплив ангармонічності теплових коливань з розширенням функції густини ймовірності атомних зміщень рядами Чарльза–Грема (з використанням тензорів до 4-го порядку включно). Позиційне розупорядкування атомів титану (IV) та ніобію (V) враховували з накладанням умови рівності координат атомів та ангармонічних анізотропних теплових параметрів атомів. Зважаючи на неможливе уточнення індивідуальних параметрів через ефект статистичного розупорядкування, для атомів калію було накладено умову рівності анізотропних теплових коливань K(3)–K(10). Вклад вторинної екстинкції оцінювали за моделлю Беккера–Копенса (ізотропний лоренців тип I).

Аналіз дифрактограм отриманих зразків виявив збіжність положень відбиттів з картками #00-052-036 ( $\text{K}_2\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{O}_{13}$ ) та #01-081-0234 ( $\text{K}_5\text{Nb}_{7,2}\text{Al}_{0,8}\text{P}_5\text{O}_{34}$ ), проте зіставлення результатів розрахунків безструктурним методом Ле-Бейля з використанням даних рент-

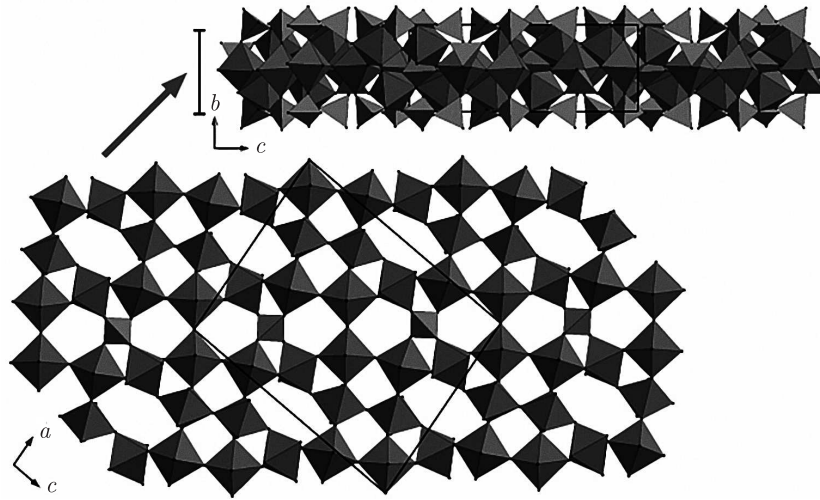
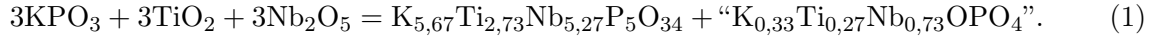


Рис. 1. Фрагмент структури  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$  у вигляді псевдошару, показаний у напрямі [101] та його сполучення з фосфатними тетраедрами, горизонтальна проекція на площину (011)

геноструктурного аналізу монокристалів вказує на однофазність зразка. Така неоднозначність первинної інтерпретації фазового складу обумовлена розбіжністю результатів поданої авторами [4], оскільки вказана точність визначення складу не перевищувала 1%, а за аналізом систематичних погасань була присвоєна просторова група  $C2/m$ , що не відповідає дійсності.

Кристалічна структура фосфату  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$  (рис. 1) є каркасною і генеологічно пов'язана з іншими твердими розчинами ізоморфного заміщення  $K_5ZrNb_7P_5O_{34}$  [5],  $K_{2,47}Ti_{1,15}Nb_{2,85}P_{2,5}O_{17}$  [6] та  $K_{2,92}Ti_{1,42}Nb_{2,58}P_{2,5}O_{17}$  [7] на основі  $\alpha$ - $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$  [8] (пр. гр.  $P2/n$ ). Три пари октаєдрів  $(Ti, Nb)(1)O_6$ ,  $(Ti, Nb)(2)O_6$  та  $(Ti, Nb)(3)O_6$  сполучаються через спільні кисневі вершини у гексагональні “кільця”. Такі “кільця” присутні у сполуках типу  $ReO_3$ -II (BT-модифікація) у вигляді колон  $[ReO_6]_{6\infty}$ , тоді як у даному випадку вони лежать у площинах, паралельних ( $\sim 4,3^\circ$ ) до  $(110)$  та  $(\bar{1}10)$ , і є взаємооберненими ( $\sim 58,2^\circ$ ). Кожні чотири “кільця” з'єднуються біоктаедрами  $(Ti, Nb)(4)_2O_{11}$  у двовимірну мереживну сітку. Тетраедри  $P(2)O_4$  апікально сполучені з двома сусідніми октаедрами  $NbO_6$  і в такий спосіб об'єднують два сусідніх кільця, формуючи псевдошаруваті фрагменти, які розташовуються перпендикулярно напрямку [010]. Тривимірна структура утворюється в результаті вершинного поєднання псевдошарів тетраедрами  $P(1)O_4$  та  $P(3)O_4$ . Такий спосіб сполучення елементів структури приводить до утворення відкритого типу каркасу, де розташовані атоми калію трьох видів. Позиції  $K(1)$  ( $2e$ , 2) заселені на 1/2 та містяться в шестигранних наскрізних порожнинах, які формуються із сполучених вершинами штабів  $[2(Ti, Nb)(1)O_6 + 2(Ti, Nb)(2)O_6 + 2P(1)O_6]$ . Кисневе оточення калію описується схемою  $(8 + 1)$ : вісім контактів  $K-O$  утворюють квадратну призму, а дев'ятий перетинає грань координаційного поліедра. Атоми калію  $K(2)$  ( $4g$ ) заповнюють чотирьохстінні канали з перовськітоподібним типом кисневого оточення [9], і знаходиться в оточенні десяти кисневих атомів. Атоми калію третього виду статистично розподілені по позиціях  $K(3)$ – $K(10)$  ( $4g$ ) зі ступенями заселеності у межах 0,05–0,25 в п'ятистінних каналах, утворених колонками з чотирьох октаєдрів у сполученні  $[(Ti, Nb)(1)O_6 + (Ti, Nb)(3)O_6 + 2(Ti, Nb)(4)O_6]$  та тетраедра  $P(2)O_4$ .

Взаємодія у розчин-розплавній системі  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Nb_2O_5-(MoO_3)$  у вибраних розрізах не приводить до утворення кристалічних фаз типу “ $KTiNb_2P_2O_{13}$ ”, що, ймовірно, пов’язано з механізмом взаємодії фосфатної та оксидних компонентів розчину-розплаву. Так, при співвідношеннях  $(TiO_2)/(Nb_2O_5)/(MoO_3) = 1 : 1 : 3$  фазою первинної кристалізації у вказаному вище температурному інтервалі є  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$ , де співвідношення  $K/P$  становить близько 1,15 проти 0,50 для ідеального складу “ $KTiNb_2P_2O_{13}$ ”. Логічно припустити, що характер поведінки в досліджуваній системі визначає співвідношення  $Nb_2O_5/MoO_3$ , яке відображається на ступені конденсації октаедричних фрагментів  $\{(Ti, Nb)O_6\}_4$  в отриманому складному фосфаті  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$  і дорівнює вихідному співвідношенню оксидів у початковому розчині-розплаві. Таким чином, результуючу схему взаємодії можна представити як



Таблиця 1. Координати параметрів зсуву атомів для  $K_{5,67}Ti_{2,73}Nb_{5,27}P_5O_{34}$

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}/U_{eq} \cdot 10^{-2}$ нм	$q$
O(1)	0,63149(11)	0,2820(3)	0,52954(9)	0,0100(3)	1,0000
O(2)	0,77663(10)	0,4681(2)	0,62233(9)	0,0098(4)	1,0000
O(3)	0,76289(11)	0,0101(3)	0,61641(9)	0,0109(4)	1,0000
O(4)	0,77040(11)	0,0118(2)	0,46957(9)	0,0102(3)	1,0000
O(5)	0,59101(11)	0,4638(2)	0,68110(10)	0,0109(4)	1,0000
O(6)	0,48485(11)	0,8061(2)	0,73647(9)	0,0098(4)	1,0000
O(7)	0,74059(11)	0,2064(3)	0,32299(9)	0,0108(4)	1,0000
O(8)	0,45143(11)	0,1858(2)	0,72630(10)	0,0107(4)	1,0000
O(9)	0,60117(11)	0,4709(3)	0,37951(10)	0,0114(4)	1,0000
O(10)	0,79246(10)	0,4464(3)	0,46711(10)	0,0106(4)	1,0000
O(11)	0,58865(11)	0,0283(3)	0,65987(11)	0,0126(4)	1,0000
O(12)	1,0000	0,5000	0,5000	0,0107(5)	1,0000
O(13)	0,58212(11)	0,0384(3)	0,39615(10)	0,0127(4)	1,0000
O(14)	0,90809(11)	0,1682(2)	0,56119(10)	0,0114(4)	1,0000
O(15)	0,52764(11)	0,4825(3)	0,83698(9)	0,0111(4)	1,0000
O(16)	0,88504(11)	0,7882(2)	0,55728(10)	0,0110(4)	1,0000
O(17)	0,33996(10)	0,5142(3)	0,76732(10)	0,0119(4)	1,0000
O(18)	0,7500	0,2234(4)	0,7500	0,0133(5)	1,0000
P(1)	0,83029(4)	-0,00468	0,55137(3)	0,00702(11)	1,0000
P(2)	0,7500	0,34413(13)	0,2500	0,00761(17)	1,0000
P(3)	0,48534(4)	0,99621(8)	0,68100(3)	0,00714(11)	1,0000
K(1)	0,2500	0,22700(14)	0,2500	0,0288(3)	1,0000
K(2)	0,40587(6)	0,24410(11)	0,47790(4)	0,0325(2)	1,0000
K(3)	0,3227(11)	1,179(3)	0,8471(10)	0,0269(4)	0,0463
K(4)	0,3954(3)	1,1058(9)	0,8671(3)	0,0269(4)	0,1771
K(5)	0,24805(17)	1,2182(4)	0,83724(16)	0,0269(4)	0,2537
K(6)	0,4324(3)	0,9172(9)	0,8792(3)	0,0269(4)	0,1591
K(7)	0,3782(3)	1,1708(8)	0,8696(3)	0,0269(4)	0,209
K(8)	0,4190(3)	1,0071(8)	0,8715(2)	0,0269(4)	0,1759
K(9)	0,4329(2)	0,8505(6)	0,8887(2)	0,0269(4)	0,2201
K(10)	0,3575(7)	1,1509(17)	0,8542(6)	0,0269(4)	0,0952
(Ti, Nb)(1)	0,68302(3)	0,27990(7)	0,43190(3)	0,00792(12)	0,2257
(Ti, Nb)(2)	0,68478(3)	0,27787(7)	0,64727(3)	0,00918(12)	0,2865
(Ti, Nb)(3)	0,47573(3)	0,49424(8)	0,73226(3)	0,00984(14)	0,4702
(Ti, Nb)(4)	0,89253(4)	0,48145(8)	0,55937(3)	0,01594(15)	0,3822

Однак зростання концентрації калійних вакансій при ізоморфному заміщенні титану ніобієм у  $\text{KTiOPO}_4$  призводить до зростання кількості незалежних позицій калію та, зрештою, дестабілізації структури в цілому [10]. Тому наведений у (1) склад слід розглядати як гіпотетичний, що підтверджується відсутністю кристалічних фаз зі структурою  $\text{KTiOPO}_4$  у всіх експериментальних точках псевдочетверної діаграми  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-(\text{MoO}_3)$ .

Необхідність введення титану у вихідний розчин-розплав зумовлена подальшим дослідженням його позиційного розподілу у кристалічній структурі. Наприклад, максимальне значення деформації кисневого октаедра  $\text{Ti}(1)\text{O}_6$  ( $49,28 \cdot 10^{-4}$ ) відповідає найменшому коефіцієнту заселення  $q$  цієї позиції атомами титану ( $q = 0,226$ ), що можна пояснити як деяке граничне значення стабільності локального координаційного оточення (табл. 1). З іншого боку, зростання його вмісту в аніонній підґратці пропорційне збільшенню кількості калію, що визначає межі стабільності аніонної підґратки за умови пониження заряду і максимального заповнення позицій катіонної підґратки.

Таким чином, взаємодія оксидних та фосфатних компонентів розчину-розплаву відбувається у складний ступінчастий спосіб. Задане співвідношення оксидних компонентів розчину-розплаву зберігається у продуктах кристалізації і є визначальним чинником атомної структури, що може бути покладене в основу стратегії синтезу складних фосфатів ніобію та танталу.

1. *Raveau B.* Oxides with a tunnel structure characterized by a mixed framework of octahedra and tetrahedra // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). – 1986. – **96**, No 6. – P. 419–448.
2. *Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // Acta Cryst. – 2008. – **A64**. – P. 112–122.
3. *Petricek V.* Structure Determination Software Programs / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // Inst. Phys., Praha, Czech Republic. – 2006.
4. *Лосевская Т. Ю., Воронкова В. И., Яновский В. К., Сорокина Н. И.* Выращивание и свойства кристаллов  $\text{K}_2\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{O}_{13}$  // Изв. АН. Неорган. материалы. – 2001. – **37**, № 9. – С. 968–970.
5. *Deniard-Courant S., Piffard Y., Tournoux M.* Crystal structure of potassium niobium zirconium phosphate ( $\text{K}_5\text{Nb}_6\text{Zr}_2\text{P}_5\text{O}_{34}$ ) // Rev. Chim. Min. – 1987. – **24**, No 3. – P. 276–287.
6. *Алексеева О. А., Сорокина Н. И., Бломберг М. К. и др.* Атомное строение монокристалла  $\text{K}_{2,47}\text{Nb}_{2,85}\text{Ti}_{1,15}\text{P}_{2,5}\text{O}_{17}$  // Кристаллография. – 2001. – **46**, № 2. – С. 215–220.
7. *Алексеева О. А., Сорокина Н. И., Верин И. А. и др.* Синтез и рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $\text{K}_{2,92}\text{Nb}_{2,58}\text{Ti}_{1,42}\text{P}_{2,5}\text{O}_{17}$  // Там же. – 2001. – **46**, № 5. – С. 816–822.
8. *Benabbas A., Borel M. M., Grandin A. et al.* The niobium phosphate bronze  $\text{K}_{5-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ , a new tunnel structure, first member of the series  $(\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}) \cdot \text{KNb}_2\text{PO}_8$  // J. Solid State Chem. – 1990. – **87**. – P. 360–365.
9. *Александров К. С., Безносиков Б. В.* Перовскиты. Настоящее и будущее: многообразие парафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений. – Новосибирск: Ин-т физики СО РАН, 2004. – 231 с.
10. *Сорокина Н. И.* Закономерные связи состав-структура-свойства в кристаллах семейства титанил-фосфата калия, установленные методами прецизионного рентгеноструктурного анализа: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.18. – Москва, 2006. – 46 с.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
НТК “Інститут монокристалів”  
НАН України, Харків

Надійшло до редакції 25.12.2009

**A. A. Babaryk, I. V. Odynets, V. M. Baumer,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk, O. V. Shiskin**

**Synthesis and investigations of the structure of complex phosphate**  
 **$K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}P_5O_{34}$**

*Single crystals of complex phosphate  $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}P_5O_{34}$  are obtained by the flux method in the system  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Nb_2O_5-(MoO_3)$  under relative amount of oxides in the range of  $Nb_2O_5/(Nb_2O_5 + TiO_2) = 40-50$  mol. %. Its structure is investigated by X-ray powder and single crystal diffraction. It is shown that the phosphate component of a melt does not affect the type of the resulting crystalline phase. This fact can be related to a step-like way of the interaction between oxide components in the melted  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Nb_2O_5-(MoO_3)$  system.*