

## КРИСТАЛОУТВОРЕННЯ ФОСФАТІВ ІЗОСТРУКТУРНИХ ЛАНГБЕЙНІТУ У РОЗЧИН-РОЗПЛАВАХ СИСТЕМ $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ( $M^{II} - Mn, Ni, Co, Cu, Zn$ ).

*Огородник І.В., Затовський І.В., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
ogorod@bigmir.net

Оксидні сполуки, що містять аніонний фрагмент  $[M_2E_3O_{12}]^{n-}$ , можуть реалізовуватись у декількох структурних типах. Визначальним фактором, що впливає на формування кристалічного каркасу, перш за все, є кристалографічні розміри йонів. Для складних фосфатів такого складу можуть реалізовуватись дві характерні структурні упаковки: структурний тип NASICON (пр. група R-3c;  $NaZr_2(PO_4)_3$ ) та структурний тип лангбейніту (пр. група P2(1)3;  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ). Структурний тип NASICON характеризується наявністю чотирьох кристалографічних позицій лужного металу, одна з яких знаходиться на осі -3, а три інших – у положенні 18e таким чином, що утворюються нескінченні колонки йонів-компенсаторів у відкритих каналах. Ці особливості будови сполук ряду NASICON зумовлюють їх високу йонну провідність. Структурний тип лангбейніту характеризується наявністю лише двох позицій йону-компенсатора на осі 3 у закритих порожнинах, що унеможливує йонний транспорт. Такі сполуки розглядаються як можливі кристалічні матриці для зберігання та захоронення радіоактивних відходів. У лангбейнітах розмір катіонних порожнин є досить суттєвим та може утримувати катіони різного розміру – Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. На сьогодні відомі фосфати зі структурним типом лангбейніту для значної кількості структуроутворюючих металів: Ti, Fe, Cr, Nb, Y, Zr, Hf, PЗЕ, які продовжують інтенсивно досліджуватись.

При дослідженні процесів фазоформування у розчин-розплавах систем  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$  ( $M^{II} - Mn, Ni, Co, Cu, Zn$ ) нами одержано ряд нових фосфатів зі структурою лангбейніту. Отримані складні фосфати містять у своєму складі як структуроутворюючий елемент титан та двовалентний 3d-метал, що статистично розупорядковані по двох незалежних кристалографічних позиціях, а катіон-компенсатором є калій. Метод розчин-розплавної кристалізації дозволив виростити монокристали складних фосфатів загального складу  $K_2Ti_{1,5}M^{II}_{0,5}(PO_4)_3$ . Монокристали формуються у вигляді правильних тетраедрів. Для окремих систем більш характерне утворення тетраедрів із скошеними (для Mn- та Co-вмісних систем) або витягнутими вершинами (для Cu- та Zn-вмісних систем). Для Co-вмісних систем також одержано кристали у вигляді правильних октаедрів.

Кристалізація сполук типу  $K_2Ti_{1,5}M^{II}_{0,5}(PO_4)_3$  проходить при вихідних співвідношеннях у розчин-розплавах  $K/P = 0,8 - 1,1$ , а кількісний вихід залежить від концентрації  $TiO_2$  та співвідношення  $M^{II}/Ti$  у вихідній системі. Оптимальним співвідношенням у розчин-розплавах  $M^{II}/Ti$  для утворення фосфатів зі структурою лангбейніт є значення 1-1,5 (температурний інтервал кристалізації 1000 – 650 °C). При низькому вмісті  $M^{II}O$  у системі, спостерігається співкристалізація фаз  $K_2Ti_{1,5}M^{II}_{0,5}(PO_4)_3$  та  $KTi_2(PO_4)_3$ , а при  $M^{II}/Ti > 2$  утворюється суміш  $K_2Ti_{1,5}M^{II}_{0,5}(PO_4)_3$  та  $KTiOPO_4$ .

Усі одержані сполуки було досліджено методом рентгенівської дифракції порошків та розраховано для них параметри елементарних комірок. Локальне координаційне оточення 3d-металів у фосфатах  $K_2Ti_{1,5}M^{II}_{0,5}(PO_4)_3$  вивчено методом електронної спектроскопії дифузного відбиття. Для монокристалів складу  $K_2Ti_{1,5}Ni_{0,5}(PO_4)_3$  проведено рентгеноструктурне дослідження монокристалів.