



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 102975

(13) U

(51) МПК

C01B 25/16 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: <b>u 2015 05552</b>	(72) Винахідник(и): <b>Ущипівська Тетяна Іванівна (UA), Слободяник Микола Семенович (UA), Затовський Ігор Вікторович (UA), Копілевич Володимир Абрамович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>05.06.2015</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.11.2015</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.11.2015, Бюл.№ 22</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ, вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041 (UA)</b>

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОРТОФОСФАТУ КАЛІЮ-ТИТАНУ(IV)-ІНДІЮ(III)****(57) Реферат:**

Спосіб одержання ортофосфату калію-титану(IV)-індію(III) у формі твердого розчину загальної формули  $K_{1+y}Ti_{2-x}In^III_x(PO_4)_3$ , де  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ , ізоструктурного лангбейніту, в якому кристалізацію фосфатів заданого складу із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами титану(IV) та індію(III), проводять шляхом пониження температури з 1050 °C до 750 °C зі швидкістю 50 °C/год. з наступним відмиванням монокристалів від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушуванням їх при кімнатній температурі.

UA 102975 U



Корисна модель належить до нових неорганічних сполук, а саме кристалічних потрійних ортофосфатів, що у твердому монокристалічному стані мають задане стехіометричне співвідношення між йонами  $K^+$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $PO_4^{3-}$  відповідно до складу середньої солі. Це є важливою ознакою індивідуального речовинного складу сполуки зі структурою КТР, лангбейніту та фосфатоніобатних бронз, що в подальшому може бути застосовано для потреб оптики нелінійних середовищ та електроніки. Зокрема, кристали калій титанід фосфату (КТР) мають високі нелінійно-оптичні і електрооптичні властивості і є перспективним матеріалом для застосування у якості електрооптичних модуляторів твердотілих лазерів з діодною накачкою (Исследование кинетики электропроводности кристаллов КТП, применяемых в модуляторах твердотельных лазеров /В.А. Русов, Н.А. Захарова, А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, А.В. Горчаков // Оптический журнал. 2013. Т. 80, № 9. - С. 11-16).

Відомий спосіб одержання порошку фосфату титаніду лужного металу (Патент РФ № 2093467, 1997), який полягає у взаємодії у водному середовищі сполук титану(IV), лужного металу М (K, Rb, Cs) і фосфату при рН 0,4-4,0 і мольному відношенні  $M:Ti > 1$ . Реакцію ведуть за температури 10-90° С з утворенням робочої суспензії. Утворену тверду фазу фосфату титанілу лужного металу відділяють, промивають водою і сушать. Гідратований фосфат титанілу лужного металу піддають термічній обробці за температури 400-700° С, після чого промивають водою і висушують. До суспензії може бути введений сульфат або фосфат лужного металу, що сприяє дегідратації твердої фази фосфату титанілу лужного металу. У якості сполуки титану(IV) використовують двозаміщений моногідрофосфат титанілу, гідроксид титану або легкогідролізовані сполуки титану у вигляді його хлориду, оксихлориду, сульфату. У якості сполуки лужного металу використовують його хлорид, нітрат, сульфат, фосфат. Одержані таким способом сполуки групи КТР є дрібнодисперсним (1 мкм) або дрібнокристалічним (500 мкм) монофазним порошком заданого складу.

Недоліком цього способу стосовно об'єкту, що заявляється, є неможливість одержання крупних кристалів КТР із водного середовища, використання в синтезі дегідратуючого агента, що знижує чистоту продукту, багатостадійність процесу одержання кінцевого продукту КТР, який можна використати як шихту для одержання електрооптичних матеріалів.

Найближчим аналогом за хімічною суттю і результатом, що досягається до корисної моделі є спосіб одержання фосфату титанілу лужного металу (Патент US № 3949323 Crystals of (K, Rb,  $NH_4$ )TiO(P, As)O<sub>4</sub> and their use in electrooptic devices, опубл. 06.04.1976) шляхом гідротермального синтезу сполук із багатокомпонентної системи  $TiO_2$ - $M_2O$ - $P_2O_5$ - $H_2O$ , де М - K, Rb, TI,  $NH_4$ . За цим способом суміш компонентів нагрівають у герметизованому золотому контейнері до 750-920°С під тиском 3000 ат, охолоджують протягом 60-90 годин до 50-300°С з кристалізацією сполуки  $MTiOPO_4$  та домішкової фази  $MTi_2(PO_4)_3$ . Сполуки групи КТР відмивають водою. Кристали мають розміри від 1 до 9 мм. Недоліком цього способу є:

використання високого тиску для утворення крупних кристалів групи КТР;

наявність домішкових фаз, що знижують чистоту продукту;

за даними ІЧ-спектроскопії одержані таким способом кристали містять  $OH^-$

групи, що знижує оптичні характеристики матеріалу;

спосіб передбачає використання складного високовартісного обладнання за обмеженого об'єму одержуваних сполук потрібного складу;

для збільшення кількості компонентів КТР при одержанні твердого розчину ортофосфату калію-титану(VI)-індію(III) області і умови утворення ізоструктурних лангбейніту гетерометалічних фосфатів не визначені.

В основу корисної моделі поставлена задача одержати ортофосфат калію-титану(VII)-індію(III) заданого складу та структури лангбейніту і визначити границі утворення складних фосфатів, що містять різновалентний титан.

Поставлена задача вирішується тим, що кристалічний твердий розчин  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$  ( $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ ) одержують синхронною його кристалізацією із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами титану(IV) та індію (III). Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмиваються від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушуються при кімнатній температурі.

Синтез виконують в наступному порядку. Наважки  $KPO_3$  та  $K_4P_2O_7$ , (взяті для досягнення пропорції К/Р = 1,0-1,15), перемішують в агатовій ступці до однорідного стану, після чого прожарюють в платиновому тиглі годину при температурі 950° С та насичують розплав оксидами титану(IV) та індію (III). Розплави витримують п'ять годин до повної гомогенізації у системі при температурі 1050°С, періодично перемішуючи. Кристалізують розплав шляхом пониження температури з 1050° С до 750° С зі швидкістю 50° С/год. Отримують тверді розчини складу  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$  ( $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ ).

Приклад 1. Наважку  $KPO_3$  (12,0 г) взяту для досягнення пропорції  $K/P = 1,0$  моль, перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 годину при температурі  $950^\circ C$  та насичують розплав оксидами титану(IV) (1,87 г) та індію(III) (1,62), взятих для досягнення пропорції  $In/Ti = 0,5$  моль. Розплав витримують 5 год. до повної гомогенізації системи при температурі  $1050^\circ C$ , періодично перемішуючи. Кристалізують розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ C$  до  $750^\circ C$  зі швидкістю  $50^\circ C/год$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивають від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушують при кімнатній температурі. Отримують монокристали потрібного фосфату складу  $K_{1,5}In_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$  розміром від 0,5 до 1,5 мм.

Приклад 2. Наважку  $KPO_3$  (10,39 г) та  $K_4P_2O_7$  (1,60 г) взяті для досягнення пропорції  $K/P = 1,1$  моль, перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 годину при температурі  $950^\circ C$  та насичують розплав оксидами титану (IV) (1,80 г) та індію (III) (2,33 г), взятих для досягнення пропорції  $In/Ti = 0,75$  моль. Розплав витримують 5 год. до повної гомогенізації системи при температурі  $1050^\circ C$ , періодично перемішуючи. Кристалізують розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ C$  до  $750^\circ C$  зі швидкістю  $50^\circ C/год$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивають від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушують при кімнатній температурі. Отримують монокристали потрібного фосфату складу  $K_{1,7}In_{0,7}Ti_{1,3}(PO_4)_3$ .

Приклад 3. Наважку  $KPO_3$  (9,63 г) та  $K_4P_2O_7$  (2,37 г) взяті для досягнення пропорції  $K/P = 1,15$  моль, перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 годину при температурі  $950^\circ C$  та насичують розплав оксидами титану (IV) (1,80 г) та індію (III) (2,80 г), взятих для досягнення пропорції  $In/Ti = 0,75$  моль. Розплав витримують 5 год. до повної гомогенізації системи при температурі  $1050^\circ C$ , періодично перемішуючи. Кристалізують розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ C$  до  $750^\circ C$  зі швидкістю  $50^\circ C/год$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивають від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушують при кімнатній температурі. Отримують монокристали потрібного фосфату складу  $K_2InTi(PO_4)_3$ .

Склад і будова отриманих зразків твердого розчину було встановлено за даними фізико-хімічного аналізу.

ІЧ-спектри  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$  є типовими для подвійних ортофосфатів, що кристалізуються з каркасами типу  $\{[M_2(PO_4)_3]^{n-}\}_3$ .

За даними рентгенофлуоресцентного аналізу, одержані за прикладами 1-3 кристалічні фази, мають наступний загальний склад:  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x^{III}(PO_4)_3$ , де  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ . Межі існування даної області обмежені співвідношеннями компонентів у системі ( $K_2O/P_2O_5$  від 1 до 1,15-1,2;  $M^{III}/Ti = 0,2-1$

За результатами рентгенофазового аналізу розраховані параметри кристалічної ґратки зразків твердого розчину  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$ , які є ізоструктурними лангбейніту (табл.). Дані, наведені в табл., свідчать про те, що зразки ортофосфату калію-титану(VI)-індію(III) в діапазоні заявленого винаходу відносяться до однієї сингонії, а закономірності змін параметрів кристалічної ґратки відповідають твердому розчину.

Таблиця

Параметри кристалічної ґратки фосфатів складу  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$  ( $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ )

Сполука	a, нм	b, нм	c, нм	Об'єм елементарної комірки, нм
$K_{1,5}In_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$	0,979(4)	0,99(1)	1,00(1)	0,965(3)
$K_{1,7}In_{0,7}Ti_{1,3}(PO_4)_3$	0,96(4)	0,99(3)	1,00(5)	0,962(1)
$K_2InTi(PO_4)_3$	1,01(2)	0,99(6)	0,99(1)	0,998(8)

При здійсненні корисної моделі досягається зазначений технічний результат, а саме: одержання кристалічного твердого розчину  $K_{1+y}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$  ( $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ ), ізоструктурного лангбейніту. За даними рентгенографії зразки ортофосфату калію-титану(IV)-індію(III) в діапазоні заявленої корисної моделі відносяться до однієї сингонії, а закономірності змін параметрів кристалічної ґратки відповідають твердому розчину. Синтезовані ортофосфати можуть бути використані в електротехніці в якості матеріалів для нелінійних середовищ.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання ортофосфату калію-титану(IV)-індію(III) у формі твердого розчину загальної формули  $K_{1+y}Ti_{2-x}In^III_x(PO_4)_3$ , де  $0 < x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $y \geq x$ , ізоструктурного лангбейніту, який

5 **відрізняється** тим, що кристалізацію фосфатів заданого складу із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами титану(IV) та індію(III), проводять шляхом пониження температури з 1050 °C до 750 °C зі швидкістю 50 °C/год. з наступним відмиванням монокристалів від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушуванням їх при кімнатній

10 температурі.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601