

Н. О. Городилова, І. В. Затовський,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Кристалізація розчинів-розплавів систем $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO$ та $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO-YF_3$

Досліджено закономірності процесів фазоутворення в розчинах-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO$ та $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO-YF_3$ за співвідношень $P : V = 0,5 : 2,0$, $K : (P + V) = 0,5 : 1,4$ при мольному вмісті CaO й YF_3 10 й 5% відповідно. Визначено області та умови кристалізації фосфатів $KCaY(PO_4)_2$, YPO_4 , $K_2CaP_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$ і $Ca_3(PO_4)_2$. Синтезовані сполуки схарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії. Показано перспективи використання розплавлених фосфато-ванадатів лужних металів як середовища синтезу складнооксидних сполук.

Останнім часом значно зріс інтерес до фосфатів та ванадатів ітрію, що легко піддаються легуванню рідкісноземельними елементами та є базисними матрицями для створення сучасних люмінесцентних матеріалів [1, 2]. У зв'язку з цим важливим, актуальним завданням на сьогодні є дослідження взаємодії та виявлення закономірностей фазоутворення в фосфато-ванадатних ітрійвмісних системах. Актуальними залишаються пошук нових сполук, вдосконалення методів синтезу відомих кристалічних матриць зазначеного типу.

У даній роботі представлено результати дослідження взаємодії та кристалоутворення у розчинах-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO$ (I) та $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO-YF_3$ (II).

Співвідношення компонентів у досліджуваних системах задавали дискретно в рамках таких значень: P/V від 0,5 до 2,0, $K/(P + V)$ від 0,5 до 1,4 при мольному вмісті CaO й YF_3 10 та 5% відповідно. За вихідні реагенти використовували KPO_3 ("х. ч."), $NH_4H_2PO_4$ ("х. ч."), K_2CO_3 ("х. ч."), V_2O_5 ("ч. д. а."), CaO ("ч. д. а."); YF_3 синтезували шляхом взаємодії $Y_2(CO_3)_3$ ("о. с. ч.") з HF ("х. ч."), згідно з методикою Брауера (1956). Метафосфат калію синтезовано шляхом нагрівання KH_2PO_4 ("ч. д. а.") у платиновому тиглі до 800 °С.

Для отримання гомогенних розплавів розраховані наважки вихідних компонентів (крім YF_3) ретельно перетирали, поміщали у платинові тиглі та нагрівали до 950–1000 °С, витримуючи при періодичному перемішуванні в ізотермічних умовах 1–2 год. У випадку системи II після цього при перемішуванні вносили фторид ітрію. Потім розплави охолоджували зі швидкістю 20–50 град/год до 650–700 °С. Паралельно фіксували температури початку фазоутворення шляхом відбору проб розплавів, які відмивали гарячою водою та досліджували методом оптичної мікроскопії на наявність зародків кристалічної фази. Після завершення охолодження розплав зливали з кристалічних фаз та відмивали останні від залишків скла гарячою водою або розчином ЕДТА.

Ідентифікацію продуктів кристалізації проводили за результатами хімічного аналізу, порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-600, монохроматизоване $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм, метод 2θ безперервного сканування при русі лічильника 2 град/хв для кутового діапазону 2θ від 5,0 до 90,0°) та інфрачервоної спектроскопії

(спектрометр FT-IR PerkinElmer Spectrum BX, частотний діапазон 400–4400 cm^{-1} , зразки спресовано в таблетки з KBr).

Склад отриманих кристалічних зразків залежно від вихідних співвідношень компонентів у розчинах-розплавах наведено в табл. 1. Як видно з даних таблиці, при додаванні фториду ітрію найбільш обширна область фазоутворення подвійного дифосфату $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ замінюється фазоформуванням потрійного фосфату $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$, синтезованого вперше методом спонтанної розчин-розплавної кристалізації. Для розрізу зі співвідношеннями $P/V = 2,0$ системи **I** характерним є утворення дифосфатів $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ й $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, у той час як для ітрійвмісної системи спостерігається утворення сумішей $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ й $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$. Зменшення частки фосфату у вихідному розплаві системи **II** при значенні $K/(P + V) < 1,0$ також призводить до кристалізації двох фосфатів — $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ й YPO_4 , а підвищення кількості калію зумовлює кристалізацію лише $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$. Натомість у чистій кальцієвій системі при значенні $K/(P + V) < 1,0$ зменшення співвідношення P/V у вихідному розплаві призводить до кристалізації ортофосфату кальцію зі структурою вітлокіту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (див. табл. 1). Виділені ортофосфати $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ й YPO_4 утворюються у вигляді прозорих кристалів голчастої форми, кристали подвійного дифосфату $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ формуються як прозорі пластинки, дифосфат $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ має кубічну огранку, а ортофосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — у вигляді призматичних кристалів.

Розрахунок параметрів кристалічних ґраток синтезованих сполук було проведено за даними порошкової рентгенографії (табл. 2). Положення та інтенсивності отриманих рефлексів добре збігаються з наведеними в літературі для відповідних фосфатів: $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ (PDF 00-051-1632) [3], $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (PDF 99-003-4593) [4], YPO_4 (PDF 99-100-1704) [5], $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF 00-009-0346) (P. Wolf, 1944), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF 01-070-2065) (P. Wolf, 1957).

Таблиця 1. Закономірності кристалізації у розчинах-розплавах для систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ та $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{YF}_3$

Система	K/(P+V)	P/V		
		2,0	1,0	0,5
II	0,5	Склування	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2 + \text{YPO}_4$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2 + \text{YPO}_4$
I	"	Те саме	Склування	Склування
II	0,7	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2 + \text{YPO}_4$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2 + \text{YPO}_4$
I	"	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
II	1,0	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 + \text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$
I	"	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$
II	1,2	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 + \text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$
I	"	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 +$ + аморфна компонента
II	1,4	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 + \text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2 +$ + аморфна компонента	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2 +$ + аморфна компонента
I	"	$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	Аморфна компонента	Аморфна компонента

Таблиця 2. Розраховані параметри елементарних комірок для фосфатів

Сполука	Сингонія	Просторова група	Параметри елементарної комірки, нм
$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	Гексагональна	—	$a = 0,6914, c = 0,6326$
$\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$	Моноклінна	P21/n	$a = 0,9752, b = 0,5664, c = 1,2941, \beta = 104,22^\circ$
YPO_4	Тетрагональна	I41/amd	$a = 0,6861, c = 0,6051$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Та сама	P41	$a = 0,6692, c = 2,4181$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Ромбодрична	R3c	$a = 1,0445, c = 3,7368$

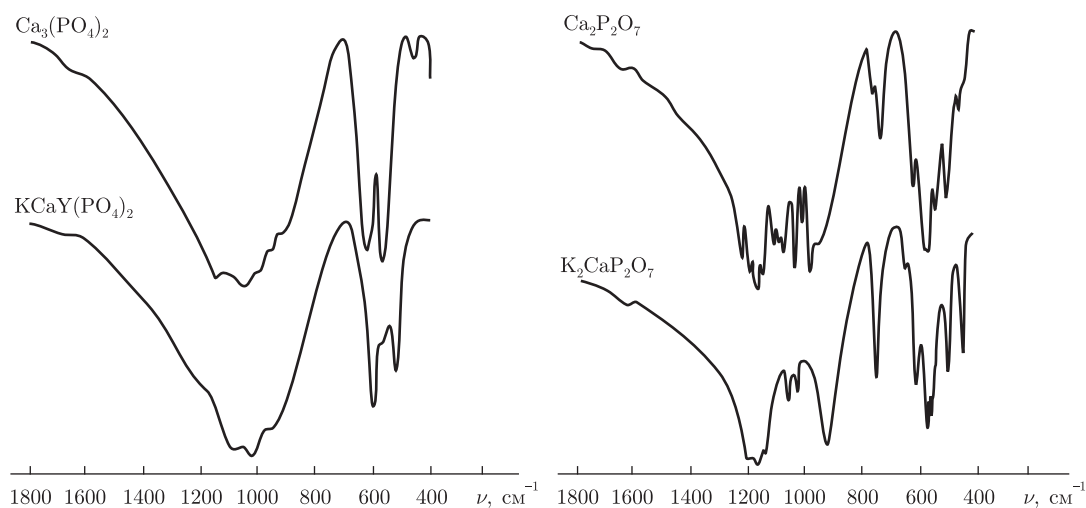


Рис. 1. Інфрачервоні спектри отриманих фосфатів

В інфрачервоних спектрах синтезованих фосфатів наявні смуги поглинання, що характерні для ізольованих ортофосфатних та P_2O_7 -груп (рис. 1). У спектрах ортофосфатів коливанням PO_4 -групи відповідають смуги в інтервалі від 530 до 610 cm^{-1} (ν_4 — деформаційні асиметричні коливання $P-O$) та від 890 до 1130 cm^{-1} (ν_3 — валентні асиметричні коливання $P-O$). Для дифосфатної групи, крім валентних та деформаційних асиметричних коливань фосфатних тетраедрів, також проявляються коливання місткової групи $P-O-P$ в інтервалі від 720 до 760 cm^{-1} . Інтерпретацію коливних мод було проведено, базуючись на літературних даних [6].

Отже, у дослідженій області фосфато-ванадатних систем **I** та **II** при спонтанній кристалізації не спостерігається входження ванадату або фториду в склад отриманих фаз. Також слід відзначити значну відмінність у характері послідовності зміни полів утворення сполук у фосфатних та фосфато-ванадатних розчинах-розплавах. Так, для фосфатних систем збільшення співвідношення K/P призводить до зниження ступеня конденсації фосфатного аніона в синтезованих сполуках. У розглянутому випадку в обох системах при сталому співвідношенні $K/(P + V)$ та відповідно зменшенні співвідношення K/P , навпаки, відбувається спочатку формування дифосфату, а потім ортофосфату. Останній факт можна пояснити тим, що ванадат проявляє менш “кислотні” властивості у порівнянні з фосфатом, а заміна частини фосфату на ванадат у мольному еквіваленті спричиняє збільшення “лужності” середовища синтезу. Таким чином, використання розплавлених фосфато-ванадатів лужних металів як середовища синтезу значно розширює можливості щодо ціленаправленого отримання складнооксидних сполук.

1. Guzik M., Legendziewicz J., Szuszkiewicz W., Walasek A. Synthesis and optical properties of powders of lutecium and yttrium double phosphates-doped by ytterbium // Opt. Materials. – 2007. – **29**. – P. 1225–1230.
2. Aitasalo T., Guzik M., Szuszkiewicz W. et al. Properties of ytterbium and neodymium doped alkali metal yttrium double phosphates of the $M_3Y_{1-x}Ln_x(PO_4)_2$ type // J. Alloys and Compounds. – 2004. – **380**. – P. 405–412.
3. Tie S., Su Q., Yu Y. Structure and site-symmetry investigation on the hexagonal $KCaY(PO_4)_2$ // Ibid. – 1995. – **227**. – P. 1–4.
4. Sandström M., Fischer A., Boström D. $CaK_2P_2O_7$ // Acta Crystallogr. Sec. E. – 2003. – **59**. – P. i139–i141.

5. *The American Mineralogist* Crystal structure database // *Am. Miner.* – 2003. – **88**. – P. 247–250.
6. *Farmer V. C.* Site group to factor group correlation Tables // *Infrared Spectra of Minerals.* – London: Mineral. Soc., 1974. – P. 515–524.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 18.02.2010

N. O. Gorodilova, I. V. Zatovsky,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk**

Crystallization in melt systems $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO$ and $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO-YF_3$

Phase-formation in melts of the $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO$ and $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-CaO-YF_3$ systems with $P : V = 0.5 : 2.0$, $K : (P + V) = 0.5 : 1.4$; CaO 10% mol., and YF_3 5% mol. is investigated. Areas and conditions of crystallization of phosphates $KCaY(PO_4)_2$, YPO_4 , $K_2CaP_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, and $Ca_3(PO_4)_2$ are determined. The synthesized compounds were characterized with X-ray powder diffraction and IR-spectroscopy methods. Application prospects of alkaline phosphate-vanadate as a synthesis medium of complex oxide compounds are shown.