

**Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський,**  
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник**

## **Кристалізація складних фосфатів у розчинах-розплавах системи $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ , $\text{Me}^{\text{III}}-\text{Fe}$ , $\text{Al}$ , $\text{Ga}$ , $\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg}$ , $\text{Co}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Cu}$ , $\text{Zn}$**

*Досліджено взаємодію суміші оксидів дво- й тривалентних металів з цезієфосфатними розплавами ( $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ), виявлено умови кристалізації нових потрійних ортофосфатів  $\text{Cs}_2\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Me}^{\text{III}}-\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ) та подвійних ортофосфатів  $\text{CsMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ). Отримані фосфати охарактеризовано за допомогою методів порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії.*

Значний інтерес до складних фосфатів лужних та полівалентних металів обумовлений рядом їх корисних фізико-хімічних характеристик, які є досить цінними при створенні нових функціональних матеріалів для різних галузей науки і техніки. В цьому аспекті привабливими є складні фосфати на основі цезію та полівалентних металів, які володіють цікавими фероелектричними та нелінійно-оптичними властивостями, їх можна застосовувати як основу для лазерних і люмінесцентних матеріалів та розглядати як стійкі кристалічні матриці для ізотопів цезію [1–8]. Слід відзначити, що цезієві фосфати вирізняються своєрідною будовою і властивостями, що в більшості випадків визначається природою цезію (великий іонний радіус та значна координаційна ємність). Це стимулює проведення досліджень у пошуку нових цезієвісних фосфатів, виявлення особливостей їх будови та фізико-хімічних характеристик.

У даному повідомленні наведено результати дослідження взаємодії суміші оксидів дво- й тривалентних металів з цезієфосфатними розплавами, встановлено умови кристалізації складних фосфатів у псевдочетвертинних системах  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ , де  $\text{Me}^{\text{III}}-\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ , при дискретних мольних співвідношеннях  $\text{Cs}/\text{P} = 0,7$ ,  $1,0$  й  $1,3$  та фіксованих значеннях  $\text{Me}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ ;  $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Me}^{\text{III}} = 1$ .

Як вихідний реагент був використаний метафосфат цезію, отриманий нагріванням дигідрофосфату цезію  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  при  $700^\circ\text{C}$  протягом 3 год. Останній отримано в результаті взаємодії еквімольних кількостей водних розчинів  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . У ході дослідження використано такі оксиди металів:  $\text{MgO}$  (“ч.”),  $\text{ZnO}$  (“ч. д. а.”),  $\text{NiO}$  (“ч. д. а.”),  $\text{CuO}$  (“ч.”),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”) та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (“о. с. ч.”). Кобальт вносили в розплав у формі основного карбонату  $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{Co}(\text{OH})_2$  (“ч. д. а.”) 68,26%  $\text{CoO}$ .

Вихідні шихти готували змішуванням  $\text{CsPO}_3$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (для розплавів з  $\text{Cs}/\text{P} = 0,7$ ) або  $\text{CsPO}_3$  ( $\text{Cs}/\text{P} = 1,0$ ), або скла зі співвідношенням  $\text{Cs}/\text{P} = 1,3$  з оксидами дво- й тривалентних металів. Компоненти ретельно перетирали в агатовій ступці та повільно нагрівали до  $1000^\circ\text{C}$  (у випадку розплавів з  $\text{Cs}/\text{P} = 0,7$ ) або вносили в піч, яку нагрівали до  $1000^\circ\text{C}$ . Отримані гомогенні розплави кристалізували у спонтанному режимі зі швидкістю  $20-40^\circ\text{C}/\text{год}$  до температур  $750-550^\circ\text{C}$ . Початок утворення продуктів взаємодії фік-

сували шляхом відбору проб, які після відмивання водою аналізували методами оптичної та ІЧ спектроскопії. На завершальному етапі кристалізації, розплав декантували з поверхні кристалічних фаз, останні відмивали невеликою кількістю дистильованої води.

Синтезовані зразки є монофазовими, що було встановлено методом рентгенофазового аналізу, а ступінь конденсації фосфатного аніона в їх складі — з використанням ІЧ спектроскопії. Склад та параметри елементарної комірки для нових потрійних ортофосфатів визначено за даними атомно-емісійного аналізу та рентгенографії порошку. Дифрактограми записано за допомогою порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкостями від 1 або 2 град/хв;  $2\theta = 5,0-90,0^\circ$ ). Інфрачервоні спектри записано на спектрометрі “Nicolet Nexus FTIR” у таблетках КВг у діапазоні від 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Електронні спектри дифузного відбиття знімали на UV-VIS спектрометра “SPECORD-40M” у діапазоні частот від 12000 до 40000  $\text{см}^{-1}$ . Елементний аналіз проведено за допомогою атомно-емісійної спектроскопії на оптичному емісійному спектрометрі з індукційнозв’язаною плазмою OES-ICP-ICAP 6500 DUO.

Для дослідження системи  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ , де  $\text{Me}^{\text{III}}$  — Fe, Al, Ga;  $\text{Me}^{\text{II}}$  — Mg, Co, Ni, Cu, Zn, у межах мольних співвідношень  $\text{Cs/P} = 0,7, 1,0$  й  $1,3$  та  $\text{Me}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ ;  $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Me}^{\text{III}} = 1$  при  $1000-500^\circ\text{C}$  були встановлені умови кристалізації подвійних або потрійних орто- й дифосфатів та області склування (табл. 1).

Загальною закономірністю для Fe-вмісних розчинів-розплавів з  $\text{Cs/P} = 0,7$  є утворення  $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$ . Формування  $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$  розпочинається вже при  $900^\circ\text{C}$ , що зумовлено його низькою розчинністю в цих розплавах і значною температурою плавлення, та супроводжується зміною початкового співвідношення компонентів у розплаві, що, в свою чергу, попереджує утворення інших продуктів. Для Ga-вмісних розчинів-розплавів у розрізі  $\text{Cs/P} = 0,7$  характерним є склування. При кристалізації розчинів-розплавів, що містили алюміній та двовалентний метал в ультрафосфатній області ( $\text{Cs/P} = 0,7$ ), зафіксовано утворення нових потрійних ортофосфатів  $\text{Cs}_2\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ .

Таблиця 1

| $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ | $\text{Cs/P}$ | $\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ |   |                         |
|---------------------------------|---------------|--------------------------------------|---|-------------------------|
|                                 |               | $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | $\text{Al}_2\text{O}_3$   | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ |
| MgO                             | 0,7           | $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$           | $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3^*$              | Скло                    |
|                                 | 1,0           |                                      | $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3^*$ |                         |
|                                 | 1,3           |                                      | $\text{CsMgPO}_4$   |                         |
| CoO                             | 0,7           | $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$           | $\text{Cs}_2\text{Co}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3^*$              | Скло                    |
|                                 | 1,0           |                                      | $\text{Cs}_2\text{Co}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3^*$ |                         |
|                                 | 1,3           |                                      | $\text{CsCoPO}_4$   |                         |
| NiO                             | 0,7           | $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$           | $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3^*$ | Скло                    |
|                                 | 1,0           |                                      | $\text{Cs}_2\text{Ni}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3^*$ |                         |
|                                 | 1,3           |                                      | $\text{CsNiPO}_4$   |                         |
| ZnO                             | 0,7           | $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$           | $\text{Cs}_2\text{Zn}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3^*$              | Скло                    |
|                                 | 1,0           |                                      | $\text{Cs}_2\text{Zn}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3^*$ |                         |
|                                 | 1,3           |                                      | $\text{CsZnPO}_4$   |                         |
| CuO                             | 0,7           | $\text{CsFeP}_2\text{O}_7$           | $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3^*$              | Скло                    |
|                                 | 1,0           |                                      | $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3^*$ |                         |
|                                 | 1,3           |                                      | Скло  |                         |

\*Фосфати синтезовано вперше.

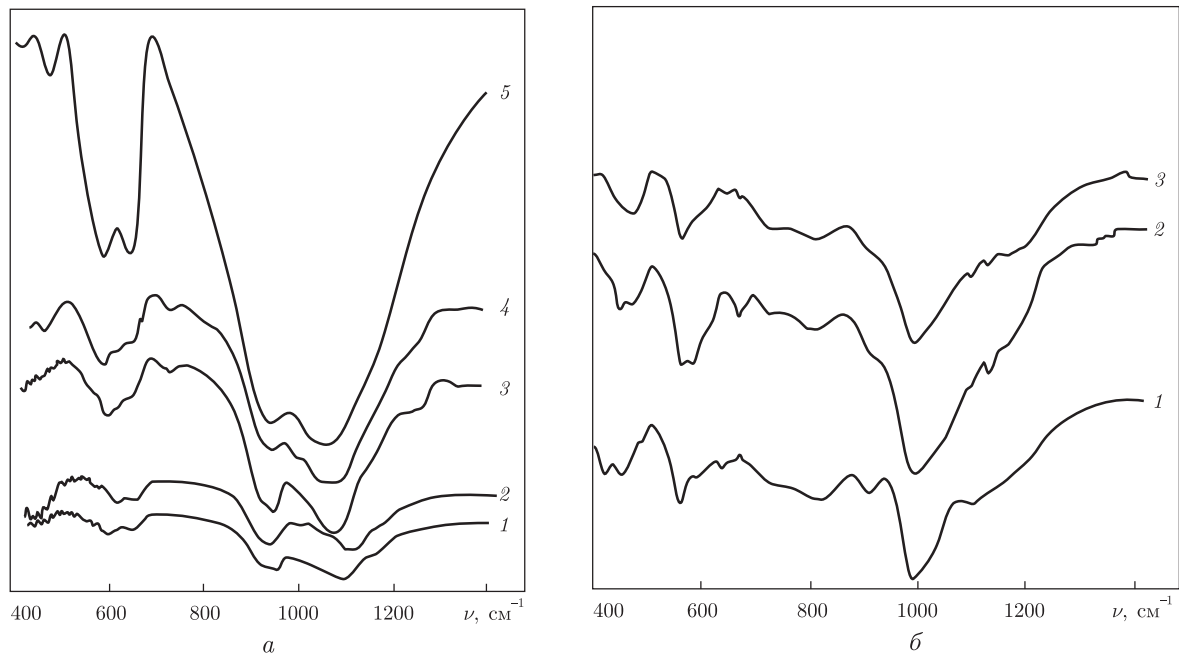


Рис. 1. Інфрачервоні спектри потрійних (а: 1 –  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ; 2 –  $\text{Cs}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ; 3 –  $\text{Cs}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ; 4 –  $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ; 5 –  $\text{Cs}_2\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ) та подвійних (б: 1 –  $\text{CsMgPO}_4$ ; 2 –  $\text{CsCoPO}_4$ ; 3 –  $\text{CsNiPO}_4$ ) ортофосфатів

При переході до метафосфатного розрізу ( $\text{Cs}/\text{P} = 1,0$ ) формування потрійних ортофосфатів  $\text{Cs}_2\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Me}^{\text{III}} - \text{Fe, Al, Ga}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) є характерним і для решти досліджених систем. Зазначені сполуки кристалізуються в температурному інтервалі від 900 до 850 °С у вигляді об'ємних кристалів, забарвлення яких зумовлюється типом двовалентного металу. Мольне співвідношення елементів у потрійних ортофосфатах встановлено за даними атомно-емісійної спектроскопії і становить  $\text{Cs} : \text{Me}^{\text{II}} : \text{Me}^{\text{III}} : \text{P} = 2 : 2 : 1 : 3$ .

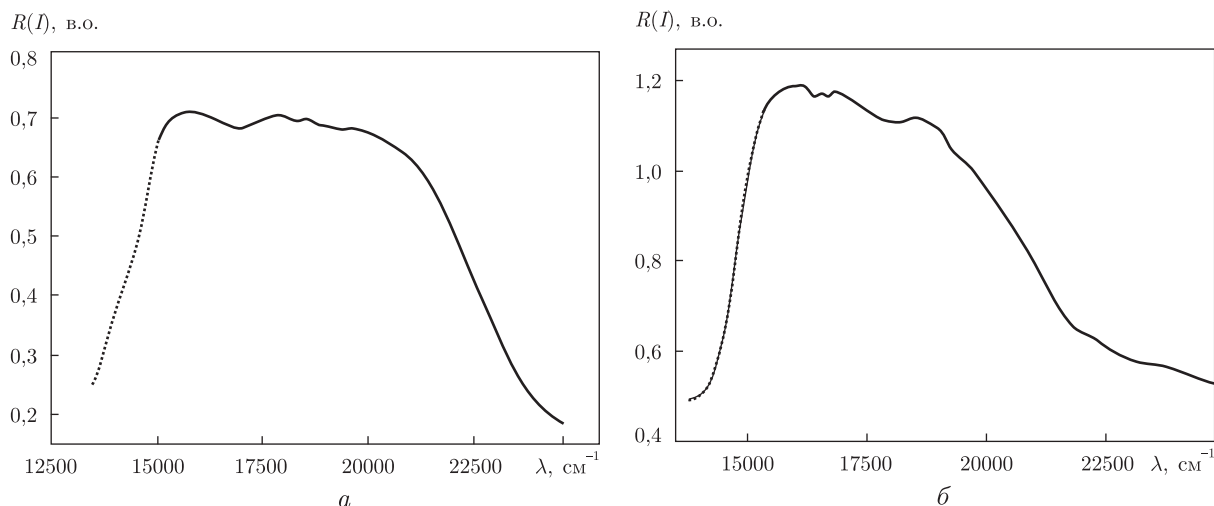
У випадку розчинів-розплавів зі співвідношенням  $\text{Cs}/\text{P} = 1,3$  спостерігається формування подвійних ортофосфатів  $\text{CsMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$ ) за виключенням  $\text{Cu}$ -вмісних розплавів, для яких за даних умов характерним є склування. Таким чином, для вказаних розплавів встановлено вплив присутності у розплаві тривалентних металів на склад продуктів взаємодії. Формування  $\text{CsMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$  у розплавах систем  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$ ) не відбувається [9].

В ІЧ-спектрах синтезованих подвійних та нових потрійних ортофосфатів присутній набір коливальних смуг, які підтверджують присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона (рис. 1). Дві широкі смуги в області частот 1150–900  $\text{cm}^{-1}$  відповідають симетричним та асиметричним ( $\nu_s$  та  $\nu_{as}$ ) коливанням тетраедра  $\text{PO}_4$ , а смуги в діапазоні від 520 до 690  $\text{cm}^{-1}$  належать відповідним деформаційним коливанням. Відсутність інтенсивних смуг поглинання у частотній області 800–700  $\text{cm}^{-1}$  та вище 1200  $\text{cm}^{-1}$  однозначно свідчить про відсутність конденсованих типів фосфатних аніонів у складі синтезованих сполук.

За даними порошкової рентгенографії встановлено, що синтезовані сполуки  $\text{Cs}_2\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Me}^{\text{III}} - \text{Fe, Al, Ga}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) є ізоструктурними та кристалізуються у кубічній сингонії (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ). Розраховані параметри їх елементарних комірок наведено у табл. 2.

Таблиця 2

| Сполука   | <i>a</i> , нм | Сполука   | <i>a</i> , нм | Сполука   | <i>a</i> , нм |
|---|---------------|---|---------------|---|---------------|
| Cs <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3562(8)     | Cs <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Ga(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3673(2)     | Cs <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3735(7)     |
| Cs <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3729(7)     | Cs <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Ga(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3743(5)     | Cs <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3756(2)     |
| Cs <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3546(3)     | Cs <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Ga(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3592(7)     | Cs <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3612(4)     |
| Cs <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3583(1)     | Cs <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ga(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3682(9)     | Cs <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3746(2)     |
| Cs <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3734(9)     | Cs <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Ga(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3791(8)     | Cs <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1,3781(2)     |

Рис. 2. Електронні спектри дифузного відбиття синтезованих фосфатів: Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (а), Cs<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (б)

Про наявність двовалентного металу в тетраедричному кисневому оточенні у Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> та Cs<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> свідчать асиметричні смуги в їх електронних спектрах дифузного відбиття (рис. 2): в діапазоні 14000–22500 см<sup>-1</sup> (див. а на рис. 2) та 13500–24000 см<sup>-1</sup> (див. б), що відповідають одноелектронним переходам <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P) та <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P) відповідно.

Таким чином, в результаті дослідження взаємодії суміші оксидів дво- й тривалентних металів з цезієфосфатними розплавами виявлено взаємовплив дво- й тривалентних металів на склад продуктів взаємодії, встановлено умови кристалізації подвійних орто- й дифосфатів та ряду нових потрійних ортофосфатів. Отримані сполуки схарактеризовано з допомогою методів ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії.

1. Naili H., Mhiri T. Caesium gadolinium polyphosphate, CsGd(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // Acta crystallogr. E. – 2005. – **61**. – P. i204-i207.
2. Sun T., Shen G., Wang X. et al. CsLa(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // Ibid. – 2004. – **60**. – P. i28-i30.
3. Lesage J., Guesdon A., Raveau B. Two aluminotriphosphates with closely related intersecting tunnel structures involving tetrahedral “AIP” chains and layers: AAl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, A = Rb, Cs // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 1212–1220.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наук. думка, 1998. – 297 с.
5. Elouadi B., Elammari L., Ravez J. A new ferroelectric phosphate family // Ferroelectrics. – 1984. – **56**. – P. 1021–1024.
6. Blum D., Peuzin J. C., Henry J. Y. MM'PO<sub>4</sub>, a new family of ferroic compounds // Ibid. – 1984. – **61**. – P. 265–279.
7. Sawada A., Azumi T., Ono T. et al. Slow Phase Transition and Macroscopic Size-Effect in CsZnPO<sub>4</sub> Crystal // Ibid. – 2003. – **291**. – P. 3–10.

8. Асабина Е. А., Петьков В. И., Смирнова Н. Н., Маркин А. В. Синтез и термодинамические свойства фосфата  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  // Журн. неорганической химии. – 2005. – **50**, № 10. – С. 1607–1611.
9. Струтинська Н. Ю., Затовський І. В., Слободяник М. С. Взаємодія оксидів дво- і тривалентних металів з розплавами  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  // Доп. НАН України. – 2008. – № 6. – С. 138–142.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 21.10.2010

**N. Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik**

**Crystallization of complex phosphates in the flux systems**  
 **$\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $\text{Me}^{\text{III}}$  – Fe, Al, Ga,  $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni,**  
**Cu, Zn**

*The interaction of a mixture of bi- and trivalent metals' oxides with caesium phosphate melts has been investigated. The peculiarities of the formation of new triple orthophosphates  $\text{Cs}_2\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Me}^{\text{III}}$  – Al, Ga, Fe;  $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) and double orthophosphates  $\text{CsMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Co, Ni, Zn) are found. The obtained compounds are characterized by powder X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy.*