

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

Кристалізація розчинів-розплавів системи $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III} - Al, Bi; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$)

Досліджено кристалізацію багатокомпонентних розчинів-розплавів $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III} - Al, Bi; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$) при змінних значеннях мольних співвідношень $K/P = 0,85-1,30$, $Me^{II}/Me^{III} = 1,0$, $Me^{III}/P = 0,30$ у температурному інтервалі від 1000 до 680 °С. Проведено порівняльний аналіз впливу природи лужного металу на характер взаємодії у розчинах-розплавах $Me_2^{III}O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{I} - K, Cs; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn; Me^{III} - Al, Bi$). Синтезовані кристалічні фази схарактеризовано за допомогою методів порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії та оптичної мікроскопії.

Ключові слова: розчини-розплави, фосфати, ІЧ спектроскопія, оптична мікроскопія.

Сучасний науковий технічний прогрес вимагає постійного пошуку нових та удосконалення існуючих функціональних матеріалів для різних галузей — оптики, каталізу, лазерної техніки, електроніки. Це в свою чергу передбачає синтез та дослідження нових сполук з різними властивостями, в тому числі й фосфатів, які є перспективними каталізаторами, іонними провідниками, люмінофорами або біоматеріалами [1–5]. Досить зручним методом для синтезу складних фосфатів є кристалізація багатокомпонентних розчинів-розплавів, що дає змогу отримувати сполуки різних складів, будови і властивостей. Тут важливим є виявлення взаємовпливу природи лужних та різновалентних металів на формування каркасів різних типів (лангбейніт, NASICON, вітлокіт, цеоліт, апатит) [6–10].

У даному повідомленні представлено результати дослідження кристалізації розчинів-розплавів системи $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III}-Al, Bi; Me^{II}-Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$) при змінних значеннях мольних співвідношень $K/P = 0,85-1,30$, $Me^{II}/Me^{III} = 1,0$, $Me^{III}/P = 0,30$ та діапазоні температур від 1000 до 680 °С.

Як вихідні компоненти використовували KPO_3 , K_2CO_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , MgO , CoO , NiO , $CaCO_3$, $SrCO_3$, H_3PO_4 (усі речовини кваліфікації “ч. д. а.” або “х. ч.”). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці та вносили в платинових тиглях у піч при температурі 1000 °С. В процесі дослідження розплавів із значенням мольного співвідношення $K/P = 0,85$ до вихідної шихти додавали необхідну кількість ортофосфорної кислоти, а нагрівання починали від кімнатної температури. У всіх випадках гомогенізацію розплавів проводили при 1000 °С впродовж 1–2 год. На подальшому етапі розплави охолоджували до 750–650 °С зі швидкістю 50 °С/год. Розчинення оксидів та формування кристалічних фаз фіксували методом оптичної мікроскопії для періодично відібраних проб. Після різкої зміни в’язкості розплавів охолодження припиняли, а кристалічні фази відмивали від залишків розплаву в дистильованій воді.

Синтезовані зразки схарактеризовано з використанням методів: порошкової рентгенографії (рентгенограми записували на дифрактометрі “Shimadzu XRD-6000” з графітовим

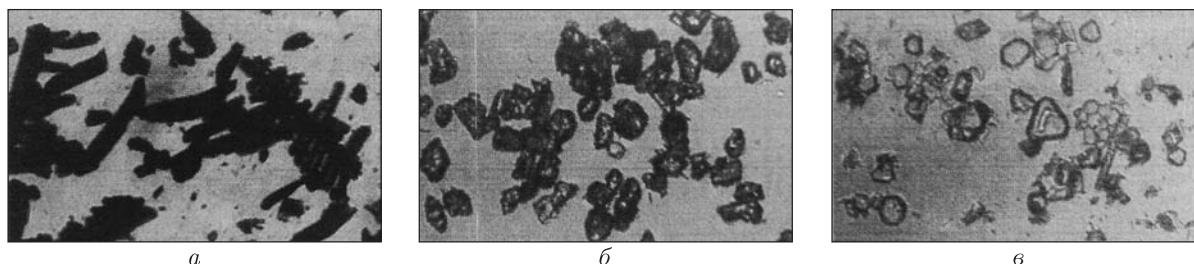


Рис. 1. Мікрофотографії складних фосфатів: KCoPO_4 (а), KZnPO_4 (б), $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (в)

монохроматором, метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1,3 град/хв, у діапазоні 2θ від 5 до 80°), ІЧ спектроскопії (ІЧ-спектри записували на спектрометрі “PerkinElmer Spectrum BX” для зразків, запресованих у таблетках КВг, діапазон зйомки від 400 до 4000 см^{-1}) та оптичної мікроскопії.

З метою дослідження впливу природи полівалентних металів на розчинення суміші оксидів $\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3 + \text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ у калієфосфатних розплавах було використано три- й двовалентні метали з істотно відмінними іонними радіусами (Al — 0,0535 нм або Ві — 0,103 нм) та властивостями (3d або лужноземельні метали). Встановлено, що при розчиненні суміші оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ у калієфосфатних розплавах для досягнення гомогенізації в системі (у випадку магнію або 3d-металів) необхідним є нагрівання при 1000°C впродовж 2 год. Для кальціє-, стронцієвісних систем розчинення оксиду алюмінію завершувалося через 20 хв при 1000°C . Це слід пов'язувати з підвищенням лужності розплавів у присутності кальцію або стронцію, що сприяє розчиненню оксидів тривалентних металів. Загальною закономірністю для усіх досліджених систем у лужній області ($\text{K/P} > 1,0$) є підвищення розчинної здатності розплавів, що виявляється у скороченні часу, необхідного для отримання гомогенних розплавів при 1000°C до 30 хв.

У результаті дослідження кристалізації розчинів-розплавів систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) у діапазоні значень мольних співвідношень $\text{K/P} = 0,85-1,30$ встановлено умови формування подвійних ортофосфатів $\text{KMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) та області склування (табл. 1). Так, у кислій області ($\text{K/P} = 0,85$) для всіх досліджених двовалентних металів зафіксовано склування розплавів при температурі нижче 780°C , у той час як при зростанні кількості калію в розплаві до $\text{K/P} = 1,0$ у випадку кобальто- або цинковмісних систем отримано кристали у формі паличок, фіалкового кольору або безбарвних відповідно (рис. 1), початок їх формування спостерігався при охолодженні розплавів до температури нижче 880°C . За даними рентгенографії порошку встановлено утворен-

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів взаємодії у розчинах-розплавах системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{III}} - \text{Al, Bi}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn}$) (мольні співвідношення: $\text{Me}^{\text{II}}/\text{Me}^{\text{III}} = 1,0$ й $\text{Me}^{\text{II}}/\text{P} = 0,3$) при $1000-680^\circ\text{C}$

Мольне співвідношення K/P	Система					
	$\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$				$\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$
	Mg	Ni	Co	Zn	Ca чи Sr	Ca чи Sr
0,85	Скло					BiPO_4
1,0	Скло	$\text{KMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$		$\text{K}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$	
1,2	$\text{KMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$					
1,3	$\text{KMe}^{\text{II}}\text{PO}_4$					$\text{K}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7 + \text{BiPO}_4$

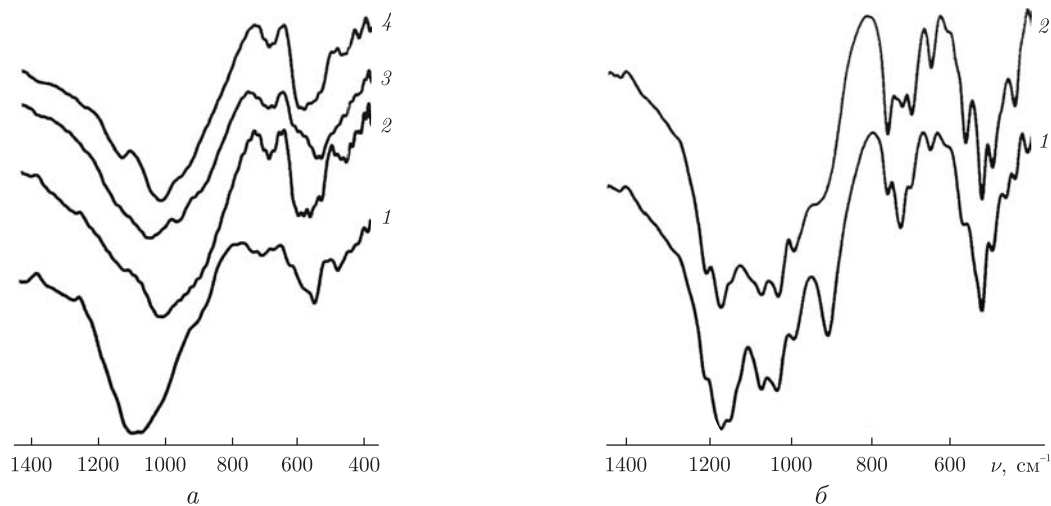


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих складних ортофосфатів [а: $KMe^{II}PO_4$ (Me^{II} – Mg (1), Co (2), Ni (3), Zn (4))] та дифосфатів [б: $K_2Me^{II}P_2O_7$ (Me^{II} – Ca (1), Sr (2))]

ня подвійних ортофосфатів $KMe^{II}PO_4$ (Me^{II} – Co, Zn). При переході до лужної області ($K/P = 1,2$ та $K/P = 1,3$) формування подвійних ортофосфатів $KMe^{II}PO_4$ зафіксовано також і для нікелю й магнію. Особливістю кобальто- або цинковмісних зразків, синтезованих у метафосфатному розрізі ($K/P = 1,0$), є присутність у їх складі нерозчинного алюмінієвмісного фосфатного скла. Зростання вмісту калію в розплаві до $K/P = 1,2$ сприяє не лише підвищенню розчинної здатності розплавів щодо оксидів полівалентних металів, а й до підвищення розчинності у воді залишкового плаву. Це, в свою чергу, полегшує процес відмивання кристалічних продуктів, а також дає змогу синтезувати монофазові зразки ортофосфатів $KMe^{II}PO_4$. Присутність ізольованих PO_4 -тетраєдрів у складі синтезованих $KMe^{II}PO_4$ (Me^{II} – Mg, Co, Ni, Zn) підтверджено даними ІЧ спектроскопії (рис. 2): смуги в частотній області $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ віднесено до симетричних й асиметричних валентних коливань PO_4 -групи (ν_s й ν_{as}), а в діапазоні $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ – до деформаційних коливань $P\text{--}O$ ($\delta(P\text{--}O)$).

Дослідження кристалізації розчинів-розплавів системи $K_2O\text{--}P_2O_5\text{--}Al_2O_3\text{--}Me^{II}O$ (Me^{II} – Ca, Sr) показало істотно відмінний характер взаємодії суміші $Al_2O_3 + Me^{II}CO_3$ з калієфосфатними розплавами, що проявляється не лише в підвищенні розчинної здатності фосфатного розплаву в присутності кальцію або стронцію відносно оксиду алюмінію, а й у складі отриманих фосфатів (див. табл. 1). Так, у дослідженому розрізі співвідношень компонентів $K/P = 0,85\text{--}1,30$, $Al/Me^{II} = 1,0$ та $Al/P = 0,30$ також зафіксовано відсутність впливу іонів алюмінію на особливості взаємодії у розплаві та виявлено формування складних дифосфатів – $K_2Me^{II}P_2O_7$ (Me^{II} – Ca, Sr). Кристали подвійних дифосфатів калію й кальцію або стронцію починають формуватися нижче $930\text{ }^\circ\text{C}$ у вигляді безбарвних шестигранників (див. в на рис. 1). Рентгенограми сполук індексовано у моноклінній сингонії (пр. гр. $P2_1/n$), а розраховані параметри комірок є такими: $a = 0,975(2)$, $b = 0,568(2)$, $c = 1,297(3)$ нм, $\beta = 104,4^\circ$ для $K_2CaP_2O_7$ та $a = 0,916(4)$, $b = 0,572(2)$, $c = 1,473(5)$ нм, $\beta = 105,6^\circ$ для $K_2SrP_2O_7$. Ці результати є близькими до відповідних у базі порошкових даних PDF2 (№ 00-050-1563 – $K_2CaP_2O_7$ та № 00-077-0727 – $K_2SrP_2O_7$). Про присутність дифосфатного типу аніона в синтезованих сполуках свідчить набір коливальних смуг у їх

ГЧ-спектрах (див. б на рис. 2). Це смуги в області $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ та $1010\text{--}850\text{ см}^{-1}$, що належать до коливань зв'язку P–O–P (ν_s й ν_{as}), а симетричні й асиметричні коливання PO₃-групи знаходяться у частотному діапазоні від 1250 до 1050 см^{-1} .

Таким чином, дослідження кристалізації розчинів-розплавів системи K₂O–P₂O₅–Al₂O₃–Me^{II}O (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn) у діапазоні мольних співвідношень K/P = 0,85–1,30, Al/Me^{II} = 1,0 і Al/P = 0,30 та температур 1000–680 °C показало, що склад продуктів взаємодії залежить від природи двовалентного металу: для магнію та 3d-металів формуються подвійні ортофосфати – KMe^{II}PO₄, а для лужноземельних – подвійні дифосфати K₂Me^{II}P₂O₇. При цьому відсутність впливу алюмінію на схему взаємодії у досліджених багатокомпонентних розчинах-розплавах може бути пов'язаною як з відносно невеликим його розміром, що не сприяє його конкуруванню при структуроформуванні складних фосфатів, так і схильністю до утворення стійких фосфатовмісних стекол. Формування складних фосфатів з участю алюмінію та 3d-металів було зафіксовано лише у присутності цезію, а саме, сполук Cs₂Me^{II}Me^{III}(PO₄)₃ [8]. Особливістю будови останніх є тетраедричне кисневе оточення полівалентних металів, що зумовлено високою координаційною ємністю іонів цезію. У випадку розплавів Cs₂O–P₂O₅–Al₂O₃–CaO синтезовано CsCa₁₀(PO₄)₇, який не утворюється у відсутності алюмінію [6].

Для з'ясування можливості впливу тривалентного металу на взаємодію у багатокомпонентних калієфосфатних розчинах-розплавах досліджено кристалізацію у системі K₂O–P₂O₅–Bi₂O₃–Me^{II}O (Me^{II} – Ca, Sr) (K/P = 0,85–1,30, Bi/Me^{II} = 1,0 й Bi/P = 0,30). Незалежно від природи лужного металу було встановлено умови формування фосфатів: K₂Me^{II}P₂O₇, BiPO₄, а також їх співкристалізацію. У розплаві при значеннях K/P = 0,85 та температурі нижче 870 °C формується ортофосфат бісмуту – BiPO₄. Підвищення мольного співвідношення K/P до 1,0 призводить до утворення подвійних дифосфатів – K₂Me^{II}P₂O₇, а при K/P = 1,2 й K/P = 1,3 відбувається одночасна кристалізація K₂Me^{II}P₂O₇ й BiPO₄.

Отже, у розчинах-розплавах системи K₂O–P₂O₅–Bi₂O₃–Me^{II}O, як і у випадку Al-вмісних, вплив тривалентного металу на процеси кристалізації у калієфосфатних розплавах відсутній і з розчинів-розплавів кристалізуються складні фосфати на основі калію та Me^{II}. Однак у випадку цезієфосфатних розплавів, що містили бісмут та лужноземельні метали, було синтезовано дифосфати Cs₃Me^{II}Bi(P₂O₇)₂ (Me^{II}–Ca, Sr) [11].

Таким чином, аналіз представлених у повідомленні та отриманих раніше результатів щодо взаємодії суміші оксидів Me^{III}O₃ + Me^{II}O з каліє- або цезієфосфатними розплавами показав, що для магнію або 3d-металів і алюмінію характерним є формування складних ортофосфатів, а для лужних металів і бісмуту – складних дифосфатів. Однак у випадку калію формуються фосфати на основі лише двовалентних металів, а для цезію – за участю обох полівалентних металів.

Цитована література

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наук. думка, 1988. – 297 с.
2. Тананаев И. В., Орловский В. П. Современное состояние и перспективы развития химии фосфатов // Журн. неорганич. химии. – 1986. – 31. – С. 1923–1930.
3. Wang J., Wei J., Liu Y., Yin X., Hu X., Shao Z., Jiang M. A survey of research on KTP and its analogue crystals // Prog. Crystal Growth and Charact. Mater. – 2000. – 40. – P. 3–15.
4. Roth M., Angert N., Tseitlin M., Alexandrovski A. On the optical quality of KTP crystals for nonlinear optical and electro-optic applications // Opt. Mater. – 2001. – 16. – P. 131–136.
5. Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen L. Carbon coated Na₃V₂(PO₄)₃ as novel electrode material for sodium ion batteries // Electrochem. Com. – 2012. – 14. – P. 86–89.

- Ogorodnyk I. V., Zatonovsky I. V., Baumer V. N., Slobodyanik N. S., Shishkin O. V., Vorona I. P. Mn^{3+} stabilization in complex phosphate-fluoride fluxes and its incorporation into langbeinite framework // J. Solid State Chemistry. – 2007. – **180**. – P. 2838–2844.
- Струтинская Н. Ю., Затовский И. В., Яцкин М. М., Слободяник Н. С., Огородник И. В. Фазообразование в расплавах систем $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Ni$) и структура $Na_4MgFe(PO_4)_3$ // Неорг. матер. – 2012. – **48**. – С. 472–477.
- Струтинська Н. Ю., Затовський І. В., Слободяник Н. С. Кристалізація складних фосфатів у розчинах-розплавах системи $Cs_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$, $Me^{III} - Fe, Al, Ga, Me^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$ // Доп. НАН України. – 2011. – № 5. – С. 150–154.
- Zatonovsky I. V., Strutynska N. Yu., Baumer V. N., Slobodyanik N. S., Ogorodnyk I. V., Shishkin O. V. Synthesis and characterization of phosphates in molten systems $Cs_2O-P_2O_5-CaO-M_2^{III}O_3$ ($M^{III} - Al, Fe, Cr$) // J. Solid State Chem. – 2011. – **184**. – P. 705–711.
- Krimi S., Mansouri I., Jazouli A. El., Chaminade J. P., Gravereau P., Flem Le G. The structure of $Na_5Ti(PO_4)_3$ // J. Solid State Chem. – 1993. – **105**. – P. 561–566.
- Затовський І. В. Складнозаміщені металічно-фосфатні каркасні матриці: дис. ... д-ра. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2011. – 434 с.

References

- Kanazawa T. Inorganic phosphate materials, Kiev: Naukova Dumka, 1988 (in Russian).
- Tananaev I. V., Orlovsky V. P. J. Inorg. Chem., 1986, **31**: 1923–1930 (in Russian).
- Wang J., Wei J., Liu Y., Yin X., Hu X., Shao Z., Jiang M. Progr. Crystal Growth and Charact. Mater., 2000, **40**: 3–15.
- Roth M., Angert N., Tseitlin M., Alexandrovski A. Opt. Mater., 2001, **16**: 131–136.
- Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen L. Electrochem. Com., 2012, **14**: 86–89.
- Ogorodnyk I. V., Zatonovsky I. V., Baumer V. N., Slobodyanik N. S., Shishkin O. V., Vorona I. P. J. Solid State Chem., 2007, **180**: 2838–2844.
- Strutynska N. Yu., Zatonovsky I. V., Yatskin M. M., Slobodyanik N. S., Ogorodnyk I. V. Inorg. Mater., 2012, **48**, No 4: 402–406 (in Russian).
- Strutynska N. Yu., Zatonovsky I. V., Slobodyanik N. S. Dopov. NAN Ukraine, 2011, No 5: 150–154 [in Ukrainian].
- Zatonovsky I. V., Strutynska N. Yu., Baumer V. N., Slobodyanik N. S., Ogorodnyk I. V., Shishkin O. V. J. Solid State Chem., 2011, **184**: 705–711.
- Krimi S., Mansouri I., Jazouli A. El., Chaminade J. P., Gravereau P., Flem Le G. J. Solid State Chem., 1993, **105**: 561–566.
- Zatonovsky I. V. Doctoral Dissertation in Chemistry, Kiev, 2011 (in Ukrainian).

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 26.12.2014

Н. Ю. Струтинская, О. В. Ливицкая, И. В. Затовский,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник**

Кристаллизация растворов-расплавов системы
 $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III} - Al, Bi; Me^{II} - Mg, Ca, Sr,$
 Co, Ni, Zn)

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченка

Исследована кристаллизация многокомпонентных растворов-расплавов системы $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III} - Al, Bi; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$) при значениях моль-

ных соотношений $K/P = 0,85-1,30$, $Me^{II}/Me^{III} = 1,0$, $Me^{III}/P = 0,30$ в диапазоне температур от 1000 до 680 °C. Проведен сравнительный анализ влияния природы щелочного металла на характер взаимодействия в растворах-расплавах $Me_2^I O-P_2O_5-Me_2^{III} O_3-Me^{II} O$ ($Me^I - K, Cs$; $Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$; $Me^{III} - Al, Bi$). Синтезированные кристаллические фазы охарактеризованы с помощью методов порошковой рентгенографии, ИК спектроскопии и оптической микроскопии.

Ключевые слова: растворы-расплавы, фосфаты, ИК спектроскопия, оптическая микроскопия.

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

Crystallization of self-fluxes of the system $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III} - Al, Bi$; $Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$)

Taras Shevchenko National University of Kiev

The crystallization of self-fluxes of the system $K_2O-P_2O_5-Me_2^{III}O_3-Me^{II}O$ ($Me^{III} - Al, Bi$; $Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$) (molar ratios $K/P = 0.85-1.30$, $Me^{II}/Me^{III} = 1.0$, $Me^{III}/P = 0.30$, and the range of temperatures 1000–680 °C) is investigated. The analysis of the influence of the nature of alkaline metals on the interaction in the self-flux $Me_2^I O-P_2O_5-Me_2^{III} O_3-Me^{II} O$ ($Me^I - K, Cs$; $Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$; $Me^{III} - Al, Bi$) is done. The obtained crystalline phases are determined, by using X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, and optical microscopy.

Keywords: self-flux, phosphates, IR spectroscopy, optical microscopy.