

УДК 546.185

О.В.Лівіцька, Н.Ю.Струтинська, І.В.Затовський, М.С.Слободяник

ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ $M^I PO_3-M^{II}O-M^I NO_3$ ($M^I - Li, Na, K; M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$)

Досліджено особливості взаємодії в системах $M^I PO_3-M^{II}O-M^I NO_3$ ($M^I - Li, Na, K; M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) при температурі 400 °С і мольному співвідношенні $P/M^{II} = 1, 2, 3$. Встановлено умови формування складних фосфатів: $M^I M^{II} PO_4$, $M^I_2 M^{II} P_2 O_7$, $Na_4 M^{II}_3 (PO_4)_2 P_2 O_7$ та $Na_9 Co_3 (PO_4)_5$. Показано переваги використання розплавів нітратів лужних металів для синтезу таких сполук. Отримані кристалічні фази охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії.

ВСТУП. Підвищений інтерес до вивчення подвійних фосфатів лужних і двовалентних металів обумовлений перспективами їх використання. Зокрема, кобальт- та нікельвмісні фосфати розглядаються в якості катодних матеріалів для портативних джерел струму, сорбентів, пігментів, каталізаторів органічних реакцій, іонних провідників [1–4]. Для магній- та цинквмісних фосфатів основними напрямками застосування є створення люмінесцентних матеріалів [5–8] та каталізаторів, а складні фосфати купруму та лужних металів є перспективними як компоненти добрив і пігменти [9].

На сьогодні важливим завданням залишається пошук ефективних підходів щодо синтезу подвійних фосфатів лужних та двовалентних металів та оптимізація умов їх одержання у монофазному вигляді у необхідній формі (монокристали, кераміка чи наночасточки). Серед відомого арсеналу синтетичних підходів для одержання складних фосфатів значну увагу привертає синтез у сольових розплавах. Застосування останнього виявилось досить успішним для одержання ряду гідроксиапатитів, що характеризуються значною стійкістю [10]. Крім цього, показано можливість впливу на форму кристалітів гідроксиапатиту шляхом варіювання різних типів сольових розчинників [11].

У даній роботі представлено результати дослідження взаємодії у системах $M^I PO_3-M^{II}O-M^I NO_3$ ($M^I - Li, Na, K; M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$). Синтезовані кристалічні фази охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Особливості взаємодії у системах $M^I PO_3-M^{II}O-M^I NO_3$

досліджено за мольних співвідношень $P/M^{II} = 1, 2, 3$ та фіксованому (семикратному) масовому надлишку нітрату лужного металу $M^I NO_3$ по відношенню до вихідної стехіометричної суміші $M^I PO_3-M^{II}O$ за температури 400 °С. В якості вихідних реагентів використано наступні речовини: $M^I_2 CO_3$ ($M^I - Li, Na, K$) (ч.д.а.), $H_3 PO_4$ (85 %) (ч.д.а.), $M^I NO_3$ ($M^I - Na, K$) (ч.д.а.), $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а.), $M^{II}O$ ($M^{II} - Co, Ni, Zn, Cu$) (ч.д.а.), MgO (ч.).

Синтез $M^I PO_3$ проводили у дві стадії: спочатку змішували $M^I_2 CO_3$ та $H_3 PO_4$ в еквімолярній кількості, з подальшим випарюванням розчину. Одержані кристали $M^I H_2 PO_4$ відфільтрували та нагрівали при 650–780 °С. Білі порошки $M^I PO_3$ перетирали та застосовували у подальшій роботі. $LiNO_3$ отримано повільним нагріванням $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ до 300 °С та подальшим ізотермічним витриманням при цій температурі протягом 3 год.

Суміш вихідних речовин $M^I NO_3$, $M^I PO_3$ та $M^{II}O$ у відповідних співвідношеннях ретельно перетирали в агатовій ступці та нагрівали у порцелянових тиглях зі швидкістю 150 °С/год до температури 400 °С. Після ізотермічної експозиції на протязі 6–8 год продукти охолоджували до кімнатної температури і відмивали від плаву гарячою дистильованою водою.

Одержані кристалічні фази досліджували з використанням методів порошкової рентгенографії (автоматичний порошковий дифрактометр Shimadzu XRD-6000, режим відбиття від плоских зразків: CuK_{α} -випромінювання з $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, дуговий графітовий монохроматор на штанзі лічильника; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1.0°/хв; діапазон кутів 2θ від 5.0 до 90.0°) та інфрачервоної спек-

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад продуктів взаємодії, одержаних у системах $M^I PO_3-M^{II}O-M^I NO_3$ при 400 °С

M ^I	P/M ^{II}	M ^{II}				
		Co	Ni	Mg	Zn	Cu
Li	1-3	$\gamma-Li_3PO_4 + LiM^{II}PO_4 + M^{II}O$				
Na	1	$Na_9Co_3(PO_4)_5 + CoO$	$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7 + NiO$	$Na_4Mg_3(PO_4)_2P_2O_7 + MgO$	$NaZnPO_4$	$NaCuPO_4$
	2	$Na_9Co_3(PO_4)_5$	$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$	$Na_4Mg_3(PO_4)_2P_2O_7$	"	"
	3	Скло	Скло	Скло	"	Скло
K	1	$KCoPO_4$	$K_2NiP_2O_7 + NiO$	$K_2MgP_2O_7 + KMgPO_4$	$KZnPO_4$	$KCuPO_4$
	2	"	$K_2NiP_2O_7$	$K_2MgP_2O_7$	$K_2ZnP_2O_7, KZnPO_4$	"
	3	Скло	Скло	Скло	"	Скло

Т а б л и ц я 2

Розраховані параметри елементарних комірок для синтезованих фосфатів

Фосфат	Сингонія (пр.гр.)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β , град	Літера-тура
		Δ				
$\gamma-Li_3PO_4$	Орторомбчна (<i>Pmnb</i>)	6.114(9)	10.479(8)	4.922(9)	—	[12]
		6.1113(1)	10.4612(2)	4.9208(1)		
$NaZnPO_4$	Моноклінна (<i>P2₁/n</i>)	5.219(8)	10.023(5)	7.358(6)	90.23	[13]
		5.2210(7)	10.019(2)	7.365(1)	90.25	
$KZnPO_4$	Гексагональна (<i>P6₃</i>)	18.154(3)	18.154(3)	8.502(3)	—	[14]
		18.155	18.155	8.504		
$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$	Орторомбчна (<i>Pn2₁a</i>)	18.013(6)	10.412(1)	6.489(2)	—	[15]
		18.013(1)	10.411(2)	6.496(1)		
$K_2NiP_2O_7$	Моноклінна (<i>P2₁</i>)	9.231(2)	17.539(8)	8.323(5)	91.44	[16]
		9.230(2)	17.540(8)	8.319(9)	91.44(2)	

троскопії (спектрометр Perkin Elmer Spectrum BX, пресовані таблетки з КВг для діапазону частот 400—4000 cm^{-1}).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Фазовий аналіз продуктів взаємодії, одержаних у системах $M^I PO_3-M^{II}O-M^I NO_3$, показав, що їх склад залежить від співвідношень вихідних компонентів, а також визначається природою лужного та двовалентного металів (табл. 1).

Загальною закономірністю для систем $LiPO_3-M^{II}O-LiNO_3$ є формування суміші кристалічних фаз (табл. 1). За даними порошкової рентгенографії основним продуктом взаємодії є $\gamma-Li_3PO_4$ та незначна кількість $LiM^{II}PO_4$ і $M^{II}O$ ($M^{II} = Co, Ni, Mg, Zn, Cu$). Імовірно, це обумовлено високою стабільністю та незначною розчинністю ортофосфату літію, швидкість формування якого більша у порівнянні зі швидкістю

розчинення оксидів металів у даних розплавах. Це і пояснює формування незначних кількостей $LiM^{II}PO_4$ та залишку непрореагованого оксиду двовалентного металу. Розраховані параметри елементарної комірки для $\gamma-Li_3PO_4$ (табл. 2) добре корелюють з відповідними, що наведені у літературі [12].

Для систем $NaPO_3-M^{II}O-NaNO_3$ ($M^{II} = Co, Ni, Mg$) встановлено, що фазовий склад продуктів взаємодії залежить від співвідношення P/M^{II} у вихідній суміші. Зростання кількості фосфату до співвідношення $P/M^{II} = 2$ сприяє розчиненню оксиду двовалентного металу та формуванню монофазних зразків: $Na_9Co_3(PO_4)_5$ та змішаноаніонних фосфатів $Na_4M^{II}_3(PO_4)_2P_2O_7$ ($M^{II} = Ni, Mg$) (табл. 1). Для решти досліджених двовалентних металів за співвідношень $P/M^{II} = 1$ і 2 зафіксовано повне розчинення оксидів

та формування подвійних ортофосфатів $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Zn, Cu}$). При співвідношенні $\text{P}/\text{M}^{\text{II}} = 3$ для всіх систем спостерігається склування, а у разі цинквмісної — формування NaZnPO_4 .

У калійвмісних системах одержано складні ортофосфати та дифосфати в залежності від природи двовалентного металу (табл. 1). Подвійні ортофосфати $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ синтезовано у випадку кобальту, цинку та купруму. Для нікелю та магнію характерним є формування подвійних дифосфатів $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$. При співвідношенні $\text{P}/\text{M}^{\text{II}} = 3$, як і для натрійвмісних систем, у всіх випадках, крім цинку, зафіксовано склування.

Розраховані параметри елементарних комірок для ряду синтезованих фосфатів корелюють з одержаними в роботах [13—16] (табл. 2).

Положення та відносна інтенсивність коливальних мод в ІЧ-спектрах для синтезованих фосфатів підтверджують наявність різних типів фосфатних аніонів у складі кристалічних продуктів. Наприклад, для сполук з ортофосфатним типом аніона ($\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ і KCuPO_4 (рис. 1, криві 1, 2) характерним є широка смуга симетричних і асиметричних валентних коливань зв'язків $\text{P}-\text{O}$ в області $1150\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ та відповідних деформаційних — в області частот, нижчих 620 cm^{-1} .

Для сполук типу $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) (наприклад, для $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — рис. 1, крива 3) найбільш характеристичними є симетричні $\nu_s(\text{POP})$ і асиметричні $\nu_{as}(\text{POP})$ коливання містка POP в частотних областях $700\text{--}720$ та $900\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ відповідно. Смуги в області $1200\text{--}1070$ і $1020\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням PO_3 , а в діапазоні $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ — відповідним деформаційним коливанням груп PO_3 та POP [17].

Складний характер ІЧ-спектрів для сполук $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mg}$) обумовлений одночасною присутністю в їх будові як ізольованих PO_4 , так і конденсованих P_2O_7 -груп (для $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ — рис. 1, крива 4). Спектроскопічні характеристики P_2O_7 -групи можна описати, розглядаючи окремо коливання PO_3 -та POP -груп, беручи до уваги, що $\nu_{as}(\text{PO}_3) > \nu_s(\text{PO}_3) > \nu_{as}(\text{POP}) > \nu_s(\text{POP})$. У відповідності до цього широка смуга в області $1200\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, яка розщеплена на багато складових, є суперпозицією аси-

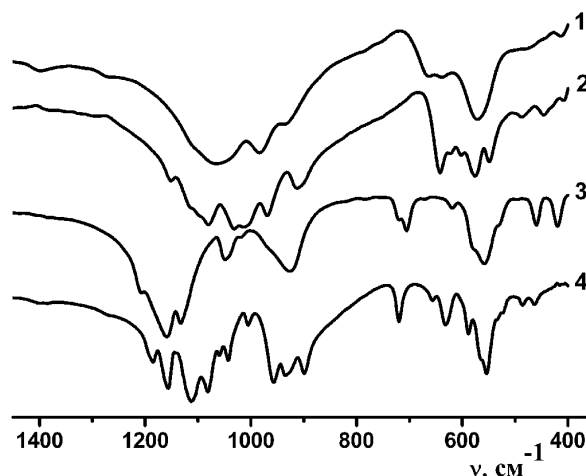


Рис. 1. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів: $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ (1); KCuPO_4 (2); $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ (3); $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (4).

метричних і симетричних валентних коливань PO_3 - і PO_4 -груп. Коливання близько 900 cm^{-1} відносяться до $\nu_{as}(\text{POP})$, а при 720 cm^{-1} — $\nu_s(\text{POP})$ P_2O_7 -групи. Коливання в частотному діапазоні $400\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{OPO})$ PO_3 та PO_4 [18].

Встановлені умови формування монофазних зразків було використано для дослідження впливу часу ізотермічного нагрівання та природи двовалентного металу на розміри кристалітів складних фосфатів з використанням методу оптичної мікроскопії. Виявлено укрупнення частинок зі зростанням експозиції термообробки, що може свідчити про поступову перекристалізацію та, відповідно, певну розчинність складних фосфатів у нітратних розплавах. Також слід відмітити вплив і природи двовалентного металу, а саме найбільші кристали було одержано у

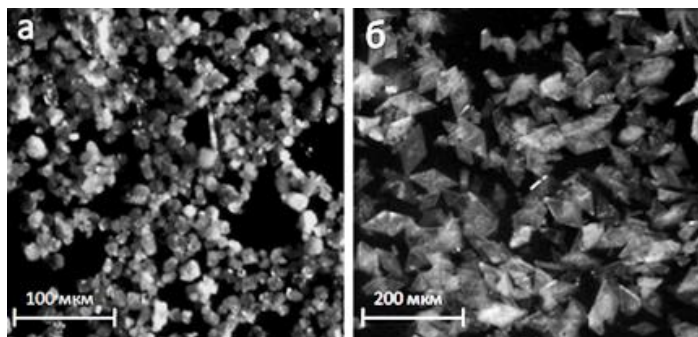


Рис. 2. Мікрофотографії синтезованих фосфатів: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (а); $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ (б).

випадку нікелю для фосфатів $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ (рис. 2), а найменші, за однакових умов синтезу, — для магнію та цинку.

ВИСНОВКИ. Таким чином, аналіз результатів взаємодії $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ і $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ у розплавах $\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ виявив, що фазовий склад продуктів для літій-вмісних систем не залежить від природи дво-валентного металу та співвідношення $\text{P}/\text{M}^{\text{II}}$. Для натрій- та калійвмісних систем характерне утворення подвійних ортофосфатів і дифосфатів при співвідношеннях $\text{P}/\text{M}^{\text{II}} = 1, 2$, а при подальшому збільшенні кількості фосфату спостерігається склування у всіх випадках, крім цинку.

Отже, використання нітратних розплавів для синтезу складних фосфатів дозволяє значно зменшувати час взаємодії, знижувати температуру синтезу та одержувати дрібнокристалічні, монофазні зразки. Останнє є важливим для отримання катодних матеріалів і йонних провідників на основі подвійних фосфатів нікелю та кобальту.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности взаимодействия в системах $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3\text{—M}^{\text{II}}\text{O—M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ (M^{I} – Li, Na, K; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) при температуре 400 °C и мольных соотношениях $\text{P}/\text{M}^{\text{II}} = 1, 2, 3$. Установлены условия формирования сложных фосфатов $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$. Показаны преимущества использования расплавов нитратов щелочных металлов для синтеза таких соединений. Полученные кристаллические фазы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

SUMMARY. Peculiarity of interaction in the systems $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3\text{—M}^{\text{II}}\text{O—M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ (M^{I} – Li, Na, K; M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) at temperature 400 °C and molar ratios $\text{P}/\text{M}^{\text{II}} = 1, 2, 3$ have been investigated. The conditions of formation of complex phosphates $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$

have been found. The advantages of using nitrate melts for preparing of complex phosphate were shown. Obtained crystalline phases have been investigated by a powder X-ray diffraction and FTIR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nose M., Nakayama H., Nobuhara K. et al. // J. Power Sourc. -2013. -**234**. -P. 175—179.
2. Feng P., Bu X., Tolbert S.H., Stucky G.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -**119**, № 10. -P. 2497—2504.
3. El Maadi A., Matthiesen C.L., Ershadi P. et al. // J. Chem. Crystal. -2003. -**33**, № 10. -P. 757—763.
4. Daidouh A., Pico C., Veiga M.L. // Solid State Ionics. -1999. -**124**, № 1–2. -P. 109—117.
5. Haranath S.D., Mishra S., Yadav S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2012. -**101**, № 22. -P. 221905-1—221905-5.
6. Kim S.W., Hasegawa T., Ishigaki T. et al. // ECS Solid State Lett. -2013. -**2**, № 12. -P. R49—R51.
7. Zhang S., Huang Y., Seo H.J. // Opt. Materials. -2010. -**32**, № 11. -P. 1545—1548.
8. Kohale R.L., Dhoble S.J. // J. Luminescence. -2013. -**138**. -P. 153—156.
9. Ciopec M., Muntean C., Negrea A. et al. // Thermochim. Acta. -2009. -**488**, № 1–2. -P. 10—16.
10. Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С., Ковба Я.Ю. // Укр. хім. журн. -2014. -**80**, № 1. -С. 11—14.
11. Зінченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін. // Фізикохімія тв. тіла. -2006. -**7**, № 3. -С. 495—500.
12. Wang B., Chakoumakos B.C., Sales B.C. et al. // J. Solid State Chem. -1995. -**115**, № 2. -P. 313—323.
13. Ng H.Y., Harrison W.T.A. // Microporous Mesoporous Materials. -1998. -**23**, № 3–4. -P. 197—202.
14. Wu S., Ma S., Huang Z. et al. // Procedia Engineering. -2011. -**18**. -P. 13—18.
15. Nagomyi P.G., Kapshuk A.A., Sobolev, A.N., Golego N.V. // Crystallogr. Reports. -1996. -**41**, № 5. -P. 793—796.
16. El Maadi A., Boukhari A., Holt E.M. // J. Chem. Crystallogr. -1995. -**25**, № 9. -P. 531—536.
17. Атлас інфрачервоних спектрів фосфатів / Под ред. И.В.Татанаева. -М.: Наука, 1990.
18. Essehli R., El Bali B., Benmokhtar S. et al. // J. Alloys and Compd. -2010. -**493**, № 1. -P. 654—660.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 04.06.2014