

$\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ to $0.15 \text{ Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ for $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ at a temperature of 550°C . It was also found that partial substitution of sodium cations by lithium cations in the initial phosphate matrix $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ no significant influence on conductivity of phase $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\sigma = 0.095 \text{ Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ at a temperature of 550°C). In the case of phosphates $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ decreasing of conductive properties in the temperature ranges $190\text{--}250^\circ\text{C}$ and $550\text{--}590^\circ\text{C}$, respectively are caused by contribution of different components in general conductivity. The synthesized phases can be used in the development of materials with conductive properties.

Keywords: melting method, alluaudite, impedance spectroscopy.

Н. Струтинська, д-р хим. наук,

Strutynska_N@bigmir.net

А. Спивак, студ.,

Р. Кузьмин, инж.,

Н. Слободяник, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ФАЗ АЛЮОДИТОВОГО ТИПА

Сложноокисидные фосфаты $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, которые принадлежат к алюодитовому структурному типу (моноклинная сингония, пространственная группа $C2/c$), были синтезированы методом расплавленного синтеза с последующим отжигом гомогенных стекол при температуре 600°C . Полученные фазы охарактеризованы методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии. Проанализировано влияние частичного замещения катионов натрия катионами лития в матрице фосфата $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, а также уменьшение количества катионов натрия для фаз составов $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ на электропроводящие свойства соединений. Установлено, что увеличение количества катионов натрия в каналах алюодитовой структуры приводит к повышению удельной проводимости на порядок (для $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ $\sigma = 0.15 \text{ Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ при температуре 550°C). Синтезированные фазы могут быть использованы при разработке материалов с проводящими свойствами.

Ключевые слова: расплавленный метод синтеза, алюодит, импедансная спектроскопия.

УДК 546.655.3 + 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).2](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).2)

К. Климишина, студ.,

katherineklm11@gmail.com,

К. Терещенко, канд. хим. наук,

Н. Струтинська, д-р хим. наук,

М. Слободяник, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН України,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РОЛЬ КОМБІНОВАНИХ СОЛЮВІХ РОЗПЛАВІВ У СИНТЕЗІ ПОДВІЙНОГО ОРТОФОСФАТУ НАТРІЮ-ЦЕРІЮ(III)

Встановлено оптимальні умови кристалізації в умовах синтезу з розчинів у розплавах подвійного ортофосфату натрію-церію(III) із комбінованих розплавлених солей, що містять натрій фторид або натрій молібдат як інертний розчинник. Фазовий склад одержаних сполук встановлено ІЧ спектроскопією та рентгенофазовим аналізом. Показано, що ключову роль у формуванні цільової сполуки відіграє співвідношення Na/P , водночас у випадку фторидних систем оптимальним є значення $\text{Na/P} = 1.67$ за вмісту NaF 30–45 % мол., а для молібдатних – $\text{Na/P} > 4.00$ за вмісту MoO_3 25–36 % мол. У досліджених концентраційних межах використані розплави відігравали деполімеризуючу роль щодо фосфатних ланцюгів у розплаві, водночас ефективно зменшували час взаємодії й температуру гомогенізації вихідного розплаву. Запропонований підхід до одержання $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ дозволяє розширити температурний діапазон його формування та здійснити рівномірне його легування люмінесцентними активаторами для модифікації його характеристичного спектру до потреб сучасних світлодіодів.

Ключові слова: церій, кристалізація, подвійний ортофосфат, розплав.

Вступ. Каркасні подвійні фосфати мають значний потенціал застосування у різних сферах науки й техніки та привертають до себе значну увагу завдяки структурному різноманіттю та ряду фазових переходів [1, 2]. Особливе місце серед таких сполук посідають складноокисидні матриці із загальною формулою $\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_2$ (де M' – лужний метал, а M'' – рідкісноземельний метал) завдяки ізолюваності кисневих поліедрів, що входять до їхнього складу, високій хімічній і термічній стійкості, що обумовлює широке коло їх застосувань. Наприклад, полікристалічний $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ розглядається як матриця для промислового процесу вилучення рідкісноземельних металів із розплавів фосфатних солей, що утворюються під час переробки та збагачення руд [1]. Склокераміка на його основі є привабливим кандидатом для іммобілізації відходів радіонуклідів, що утворюються на стадії термічної обробки та відновлення радіоактивних уранових і транс-уранових елементів із відпрацьованого палива водних реакторів під тиском [2].

Дослідження умов синтезу, легування та властивостей таких фосфатів тісно пов'язане з пошуком нових оптичних матеріалів. Так, похідні $\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_2$, де M' – Na, K; M'' – La, Gd, Nd, Ce, що леговані іонами європію(III) і тербію(III), є перспективними кандидатами для оптимізації складу світлодіодів у плазменних панелях дисплеїв [3].

Натепер фосфати церію, леговані іонами тербію(III), знайшли застосування як випромінювачі зеленого світла

в люмінесцентних лампах [4], причому є дані стосовно оптичних характеристик як монокристалів, так і скла, керамік і склокераміки [5].

Показано, що метод синтезу досить сильно впливає не лише на розмір кристалітів і морфологію зерен, але й визначає локальну симетрію оточення центрів світіння й кількість дефектів, які у свою чергу, впливають на спектральні властивості отриманих порошків, керамік і монокристалів [6].

Зазвичай, синтез подвійних фосфатів $\text{Na}_3\text{M}''(\text{PO}_4)_2$ (M'' – La–Tb) проводять в умовах твердофазної взаємодії [6], гідротермального синтезу [7] і методом Печіні [8]. На противагу, використання фосфатних розплавів для одержання кристалічних фаз такого складу обмежується впливом домішок більш термічно стійкого $\text{M}''\text{PO}_4$ [1], а у випадку церій-вмісних розплавів високою стабільністю кубічної модифікації CeO_2 . Новий виток у дослідженні розплавних методів одержання подвійних фосфатів почався із застосування натрій дифосфату [9, 10], завдяки якому вдалося реалізувати рівномірне легування $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ люмінесцентними активаторами. Для широкого впровадження такої технології в керованому синтезі люмінофорів необхідним є зниження робочих температур синтезу шляхом введення додаткових інертних флюїсів з обов'язковим встановленням їхньої ролі та впливу на результати кристалізації таких бінарних розплавів.

Метою представленої роботи є підбір оптимальних умов одержання подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$

із комбінованих сольових розплавів, що містять окрім фосфатної компоненти додатковий флюс. Для реалізації поставленої задачі було обрано солі NaF, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та Na_2MoO_4 , як додаткові компоненти в реакції кристалізації подвійних фосфатів.

Матеріали й методика досліджень. Процеси спонтанної кристалізації вивчалися для розплавів:

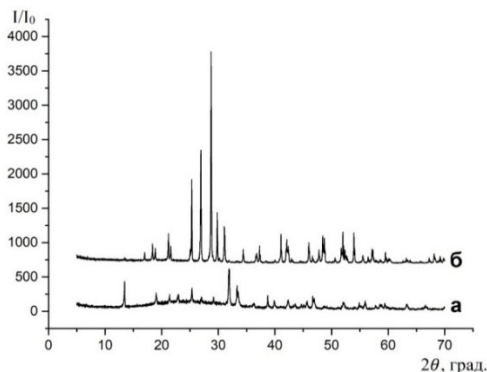
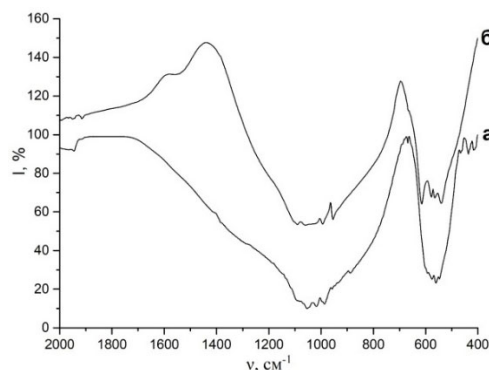
а) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ та б) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, що містили 10 % мол. CeF_3 , кількісний склад яких наведено в табл. 1. Як вихідні речовини використовували NaF (х. ч.), NaH_2PO_4 (ч. д. а.), CeF_3 (ч. д. а.), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Na_2CO_3 (ч. д. а.) і MoO_3 (ч. д. а.).

Таблиця 1

Співвідношення вихідних розчин-розплавів систем а) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ та б) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, що містять 10 % мол. CeF_3 та отриманих кристалічних фаз, де "—" означає, що цей реактив у конкретному випадку не використовувався

Склад вихідного розплаву, % мол.				Na/P	Кристалічні фази
NaF	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
а) NaF – Na ₂ O – P ₂ O ₅					
60,0	15,0	15,0	–	1,0	склоутворення
50,0	20,0	20,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	22,5	22,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
40,0	25,0	25,0	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
35,0	27,5	27,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	30,0	30,0	–	1,0	CePO ₄
25,0	32,5	32,5	–	1,0	CePO ₄
20,0	35,0	35,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	28,1	16,9	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	37,5	22,5	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
18,0	45,0	27,0	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
б) NaF – Na ₂ O – P ₂ O ₅ – MoO ₃					
–	47,3	6,8	36,0	7,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	49,5	13,5	27,0	3,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	51,8	20,3	18,0	2,56	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	54,2	27,6	8,2	1,96	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	55,0	30,0	5,0	1,83	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	50,9	11,9	27,2	4,29	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	51,4	12,9	25,7	4,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	52,3	14,5	23,2	3,60	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄

Суміш вихідних компонентів, склад яких наведено в табл. 1 витримували в печі за 1000 °С протягом 30 хв і вносили розраховану кількість церій(III) фториду у процесі постійного перемішування. Одержаний розплав витримували в ізотермічних умовах протягом двох годин та охолоджували до 700 °С зі швидкістю 70 град/год. На завершальному етапі залишки розплаву декантувалися, а утворені кристали відмивалися від решти плаву у дистильованій воді та висушувалися за температури 100 °С. Склад отриманих сполук встановлено фізико-хімічними методами. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2°/хв; діапазон кутів 2θ від 5,0 до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником) (рис. 1). Інфрачервоні спектри (ІЧ-спектри) одержаних сполук записано на спектрометрі Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr (рис. 2).

Рис. 1. Дифрактограми сполук: а) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ та б) CePO_4 Рис. 2. ІЧ-спектри: а) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і б) CePO_4

Результати досліджень і їхнє обговорення. Для дослідження взаємодії в розплавах, що містять іони церію(III), було обрано сольові системи на основі фосфатів, фторидів і молібдатів. Із літератури відомо [11], що у випадку ортофосфатів церію(III) з розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ кристалізація відбувається з переважним формуванням CePO_4 за співвідношень $\text{Na/P} > 1$. Водночас склад продукту не змінюється в досить широкому інтервалі співвідношень $\text{Na/P} > 1,0 - 1,8$. Така закономірність пов'язана з тим, що відповідні фосфатні розплави містять у переважній більшості метафосфатні цикли та розгалужені ланцюги, а катіони натрію та церію є компенсаторами заряду [12]. У випадку охолодження таких розплавів відбувається перегрупування відповідних складових таким чином, що кисневі поліедри Церію швидше конденсуються між собою, ніж з аніонними групами PO_4^{3-} . Таке припущення підтверджується будовою відповідного ортофосфату церію(III), де атоми Церію розташовані в додекаедричному оточенні атомів кисню так, що формують тривимірний каркас шляхом

поєднання між собою саме поліедрів CeO_8 (рис. 1). На противагу, подвійний ортофосфат церію-натрію з таких розплавів не одержується, оскільки містить ізольовані групи CeO_8 , кожен із яких оточений фосфатними тетраедрами. Наразі відомо, що оптимальними підходами до керування синтезу таких острівкових структур є вирощування кристалів із високоплавних розплавів. Так, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ уже було одержано лише з високоплавних розплавів і за температури 1400°C [8].

Із метою оптимізації умов одержання монокристалічного подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ за більш м'яких умов і температур, було обрано дві системи: $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ і $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Солі NaF і Na_2MoO_4 були обрані з огляду на те, що їхня присутність у фосфатних розплавах є одним із факторів деполімеризації фосфатних тетраедрів і зниження температури плавлення відповідної шихти завдяки формуванню низькоплавких евтектик [12].

На першому етапі дослідження для встановлення ролі фторидної компоненти було обрано систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ зі співвідношенням $\text{Na/P} = 1,0$ (табл. 1), а вміст NaF варіювався в межах від 20 до 60 % мол. За високого вмісту натрій фториду – 60 % мол. – відповідні розплави схильні до склоутворення. Зі зменшенням вмісту NaF від 50 до 40 % мол. спостерігається кристалізація моноклінної модифікації CePO_4 (табл. 1), однак, уже з досягненням 45–40 % мол. з'являється домішка $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. У чистому вигляді подвійний фосфат отримано за вмісту NaF 35 % мол. Подальше зниження вмісту натрій фториду призводить до зменшення його ролі у процесах кристалізації, і продукти взаємодії повністю відповідають результатам, одержаним для системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ [11].

Для встановлення ролі лужності комбінованих фосфатно-фторидних розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ досліджено процеси кристалізації за співвідношення $\text{Na/P} = 1,67$, що відповідає $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaPO}_3 = 1$ (табл. 1). Так, за вмісту натрій фториду від 30 до 60 % мол. спостерігається формування винятково $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. Отже, під час спонтанного кристалізації із фторидних розплавів вирішальну роль відіграє співвідношення Na/P , а вплив фторидної компоненти набуває структуроутворюючої сили за вмісту NaF від 30 до 60 %.

На противагу, у молибдатних розплавах, що містили Na_2MoO_4 , зміна полів кристалізації відбувається більш плавно, завдяки можливості варіювати співвідношення Na/P у широких межах. Так, за $\text{Na/P} = 1,83-3,60$ спостерігається співкристалізація $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і CePO_4 . Однак у процесі досягнення $\text{Na/P} = 4,00$ у складі продуктів присутній лише чистий подвійний ортофосфат. Тобто, так само як і натрій фторид, молибдат чинить деполімеризуючу дію, знижуючи в'язкість відповідного розплаву й температуру плавлення відповідної шихти. Таким чином досягається контрольована зміна полів кристалізації й реалізується більш широкий інтервал робочих температур.

Отримані сполуки $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і CePO_4 ідентифіковані методом рентгенографії порошку, що наведено на рис. 1. ІЧ-спектри отриманих кристалічних сполук наведено на рис. 2. Для кожної з одержаних сполук виявлено ряд характеристичних смуг у діапазоні $1300-400\text{ см}^{-1}$, що відповідають ізольованим ортофосфатним тетраедрам [3, 12]. Так, уширена смуга, що складається мінімум з п'яти компонентів, $1400-850\text{ см}^{-1}$ належить до валентних коливань PO_4^{3-} -груп обох фосфатів, а смуги коливань на ділянці $600-400\text{ см}^{-1}$ належать до $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ та $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ деформаційних коливань PO_4^{3-} -групи (табл. 2). Принциповою відмінністю між двома дослідженими каркасами є наявність двох додаткових смуг із низькою інтенсивністю за 412 і 423 см^{-1} , які характерні для інших подвійних фосфатів зі структурою глазериту.

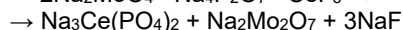
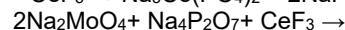
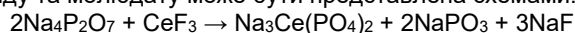
Таблиця 2

Порівняння ІЧ-спектрів фосфатів церію, одержаних з бінарних розплавів, де "–" означає, що ця частота не є характеристичною

Частоти коливань	Сполука	
	$\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$	CePO_4
$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1386	1190 ($\nu(\text{P}=\text{O})$)
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1284	1090
$\nu(\text{P}-\text{O})$	1095	1062
	1053	1024
	1018	994
	986	956
	958	–
	887	–
$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	595	614
	577	580
	562	564
	538	547
$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	423	–
	412	–

З ІЧ-спектрів можна зробити висновок, що симетрія фосфатних тетраедрів у подвійному ортофосфаті близька до такої у CePO_4 . Однак кристалічні каркаси цих сполук істотно відрізняються: $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується в орторомбічній сингонії, пр.гр. Pbc_21 $a = 5,874(1)\text{ Å}$, $b = 13,952(2)$, $c = 18,470(1)\text{ Å}$, $V = 4090,63(2)\text{ Å}^3$, структурний тип глазерит, тоді як CePO_4 має моноклінну монацитову структуру. Принциповою відмінністю цих каркасів є спосіб поєднання кисневих поліедрів церію(III). Якщо у випадку монациту тривимірний каркас утворюється за рахунок поєднання CeO_8 спільними ребрами та вершинами, то наявність натрію у структурі призводить до формування шарів, кожен із яких містить ізольовані CeO_8 , що оточені сімома фосфатними групами. Така деполімеризуюча роль катіонів натрію реалізується в розплаві завдяки присутності інертного розчинника.

Так, взаємодія в бінарних розплавах за участі фториду та молибдату може бути представлена схемами:



У кожному з розглянутих випадків формування каркасу острівкової будови реалізується за рахунок кислотно-основних рівноваг між Na_2MoO_4 й $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ й NaPO_3 і може успішно використовуватися не лише для зниження температури кристалізації цільової фази, але і для цілеспрямованого моделювання умов одержання функціональних матеріалів каркасної й острівкової будови.

Висновки. Отже, можливості розчин-розплавного синтезу фосфатів різної будови можуть значно розширюватися завдяки включенню додаткових інертних розчинників. У випадку використання бінарних сольових систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ і $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ показано можливість розширення зони кристалізації $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і показано роль співвідношення Na/P у керуваному синтезі каркасних сполук. Встановлена закономірність щодо деполімеризуючої ролі фториду та молибдату відносно фосфатних ланцюгів у розплавах може використовуватися для одержання широкого класу нових функціональних сполук із контрольованим ступенем конденсації кисневих поліедрів полівалентних металів.

Список використаної літератури

1. Phase Crystallization in the CePO_4-NaF System / L. M. Delitsyn, V. A. Sinefshchikov, V. M. Batenin, G. A. Sychev, T. I. Borodina, G. E. Val'iano // Dokl. Chem. – 2018. – Vol. 483. – № 2. – P. 323–327.
2. Kim M. Vitisite glass-ceramics wasteforms for immobilization of lanthanide wastes generated by pyro-processing / M. Kim, J. Heo // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41. – № 4. – P. 6132–6136.
3. Etude théorique et expérimentale des spectres de vibration des phosphates $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ / L. Benarafa, L. Rghoui, R. Nejjar, M.S. Idrissi, M. Knidiri, A. Lorriaux, F. Wallart // Spectrochim. Acta A. – 2005. – Vol. 61. – № 3. – P. 419–430.

4. Wang Q. Wet chemical synthesis and sintering of rare earth phosphate ceramics ($\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{PO}_4\text{:Tb}$) and their green luminescence properties / Q. Wang, Y. Li // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – Vol. 357. – № 3. – P. 1008–1012.

5. Luminescence and optical absorption studies of submicro-dimensional cerium ortho- and metaphosphates doped with Eu^{3+} ions / A. Matraszek, L. Macalik, P. Godlewska, P. Solarz, J. Hanuza // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 451. – № 1–2. – P. 254–257.

6. Fujihara S. Microstructural aspects of the $\text{CePO}_4\text{:Tb}^{3+}$ phosphor for luminescence sensing / S. Fujihara, Y. Takano, M. Kitsuda // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2015. – Vol. 12. – № 2. – P. 411–417.

7. Xu Y. Hydrothermal synthesis and characterization of $\beta\text{-Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ / Y. Xu, S. Feng, W. Pang // Mater. Lett. – 1996. – Vol. 28. – № 4–6. – P. 313–315.

8. Optical and thermal characterization of microcrystalline $\text{Na}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2\text{:Yb}$ orthophosphates synthesized by Pechini method ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) / A. Matraszek, P. Godlewska, L. Macalik, K. Hermanowicz, J. Hanuza, I. Szczygiel // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 619. – P. 275–283.

9. Four-dimensional incommensurate modulation and luminescent properties of host material $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ / D. Zhao, F. X. Ma, S. Q. Ma, A. Y. Zhang, C. K. Nie, M. Huang, L. Zhang, Y. C. Fan // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56. – № 4. – P. 1835–1845.

10. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості подвійного фосфату $\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ / Д. Кисельов та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. – Вип. 1(52). – С. 6–8.

11. Feigelson R. S. Synthesis and single-crystal growth of rare-earth orthophosphates / R. S. Feigelson // J. Am. Ceram. Soc. – 1964. – Vol. 47. – № 5. – P. 257–258.

12. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ / K. V. Terebilenko, D. V. Kyselov, V. N. Baumer,

M. S. Slobodyanik, O. V. Petrenko, O. V. Khomenko, V. P. Dotsenko // Cryst. Res. Technol. – 2018. – Vol. 53. – № 10. – P. 1800158.

References

1. Delitsyn L.M., Sinel'shchikov V.A., Batenin V.M., Sychev G.A., Borodina T.I., Val'yano G.E. Dokl. Chem., 2018, 483 (2), 323–327.

2. Kim M., Heo J. Ceram. Int., 2015, 41, 6132–6136.

3. Benarafa L., Rghoui L., Nejjar R., Idrissi M.S., Knidiri M., Lorriaux A., Wallart F. Spectrochim. Acta A, 2005, 61, 419–430.

4. Wang Q., Li Y. J. Non-Cryst. Solids, 2011, 357(3), 1008–1012.

5. Matraszek A., Macalik L., Szczygiel, Godlewska P., Solarz P., Hanuza J. J. Alloys Compd., 2008, 451, 254–257.

6. Fujihara S., Takano Y., Kitsuda M. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2015, 12(2), 411–417.

7. Xu Y., Feng S., Pang W. Mater. Lett., 1996, 28, 313–315.

8. Matraszek A., Godlewska P., Macalik L., Hermanowicz K., Hanuza J., Szczygiel I. J. Alloys Compd., 2015, 619, 275–283.

9. Zhao D., Ma F.X., Ma S.Q., Zhang A.Y., Nie C.K., Huang M., Zhang L., Fan Y.C. Inorg. Chem., 2017, 56(4), 1835–1845.

10. Kyselov D., Terebilenko K., Khomenko O., Petrenko O., Dotsenko V., Slobodyanik M. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2016, 1(52), 6–8.

11. Feigelson R. S. J. Am. Ceram. Soc., 1964, 47(5), 257–258.

12. Terebilenko K. V., Kyselov D. V., Baumer V. N., Slobodyanik M. S., Petrenko O. V., Khomenko O. V., Dotsenko V. P. Cryst. Res. Technol., 2018, 53(10), 1800158.

Надійшла до редколегії 24.05.2020

K. Klymyshyna, student,
katherineklim11@gmail.com,

K. Terebilenko, PhD,

N. Strutyńska, Dr. Sci.,

M. Slobodyanik, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

THE ROLE OF COMBINED MOLTEN SALTS IN SODIUM-CERIUM (III) ORTHOPHOSPHATE CRYSTALLIZATION

The efficient crystallization conditions for high temperature synthesis of sodium-cerium(III) orthophosphate from binary molten salts have been investigated in a light of influence of the inert reaction media addition. Taking into consideration NaF and Na_2MoO_4 as an additives to a convention phosphate melt the crystallization regions of CePO_4 and $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ have been identified by means of IR spectroscopy and powder X-Ray diffraction methods. The initial Na/P ratio in the melt has been shown to play the key role in pure $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ phase formation. The concentration of NaF has been chosen as 20–60 mol. % and MoO_3 in a range of 30–60 mol. %, while the cerium(III) content has been maintained equal to 10 mol. %. Additional application of NaF or Na_2MoO_4 lowers the temperature from 1400 in comparison to $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ flux to 1000°C and homogenization time from 12 to 1h., respectively. Thus, the optimal conditions for the high-temperature growth has been found to be $\text{Na/P} = 1.67$ and NaF content equal to 30–45% mol. in case of fluoride-containing systems, and $\text{Na/P} > 4.00$ with MoO_3 content of 25–36% mol for a molybdate one. In case of both fluoride and molybdate addition the crystallization region of the target compound has been bordered by a wide area of CePO_4 phase. Three crystallization regions has been estimated during crystallization process: CePO_4 , $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ and a wide field of their co-crystallization. With Na/P ratio in the binary melt there is a simultaneous change in the solids structure prepared. Thus, when CePO_4 possesses highly condensed CeO_8 polyhedra in the framework and crystallizes at lower Na/P ratio, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ corresponds to isolated CeO_8 moieties that are stabilized under higher Na/P values. Within the synthetic conditions investigated, the melts have shown to play a depolymerizing role for the phosphate chains found in the melt, leading to crystallization temperature lowering in initial melt. The approach proposed for the of $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ synthesis allows to expand the temperature range of its formation and to carry out its uniform doping with fluorescent activators to modify its characteristic spectrum for the needs of modern inorganic LEDs.

Keywords: cerium, crystallization, doubleorthophosphate, melt.

K. Климишина, студ.,
katherineklim11@gmail.com,

K. Теребиленко, канд. хим. наук,

Н. Струтинская, д-р хим. наук,

Н. Слободяник, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

РОЛЬ КОМБИНИРОВАННЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ В СИНТЕЗЕ ДВОЙНОГО ОРТОФОСФАТА НАТРИЯ-ЦЕРИЯ(III)

Установлены оптимальные условия кристаллизации в условиях синтеза из растворов в расплавах двойного ортофосфата натрия-церия (III) из комбинированных расплавленных солей, содержащих натрий фторид или натрий молибдат в качестве инертного растворителя. Фазовый состав полученных соединений установлен ИК спектроскопией и рентгенофазовым анализом. Показано, что ключевую роль в формировании исследуемого соединения играет соотношение Na/P, при этом в случае фторидных систем оптимальным является значение $\text{Na/P} = 1.67$ при содержании NaF 30–45 % мол., а для молибдатных – $\text{Na/P} > 4.00$ при содержании MoO_3 25–36 % мол. В исследованных концентрационных пределах предложенные расплавы играли деполимеризующую роль по отношению к фосфатным цепям в расплаве при этом эффективно сокращали время взаимодействия и понижали температуру гомогенизации исходного расплава. Предложенный подход к получению $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ позволяет расширить температурный диапазон его формирования и осуществить его равномерное легирования люминесцентными активаторами для модификации характеристического спектра полученного люминофора с потребностями современных светодиодов.

Ключевые слова: церий, кристаллизация, двойной ортофосфат, расплав.