

М.М.Яцкин, Н.Ю.Струтинская, Н.С.Слободяник, И.В.Затовский, В.Н.Баумер

КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ В РАСТВОРАХ–РАСПЛАВАХ СИСТЕМ $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$)

Установлены закономерности фазоформирования для растворов в расплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) ($K/P = 0.75, 0.9, 1.3$ и $M^{II}/P = 0.3, M^{II}/Fe = 1.0$). Синтезирован ряд новых фосфатов $K_4M^{II}Fe_3(PO_4)_5$ и $KM^{II}_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}(PO_4)_2$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$). Показано, что формирование фосфатов $KM^{II}_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}(PO_4)_2$ сопровождается частичным восстановлением Fe^{III} до Fe^{II} .

ВВЕДЕНИЕ. За последние десятилетия достигнут прогресс в развитии технологии получения неорганических и гибридных материалов, в основе которых находятся фосфатные соединения [1]. Так, фосфаты кальция нашли применение в медицине [2], двойные фосфаты щелочных и поливалентных металлов используются как нелинейно-оптические кристаллы [3], матрицы люминофоров [4], твердые электролиты [5], литиевые катодные материалы — в портативных источниках тока [6]. Поэтому сегодня интенсивно продолжается как поиск новых фосфатных соединений с практически важными свойствами, так и исследования, направленные на улучшение характеристик известных фосфатных материалов. В частности, для многокомпонентных расплавленных фосфатных систем выявлено взаимовлияние природы и содержания разновалентных металлов на состав и строение продуктов взаимодействия. Это позволило получить большое количество новых соединений с известными и оригинальными типами кристаллических упаковок [7]. Ранее, при изучении процессов спонтанной кристаллизации растворов в расплавах для систем $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ ($M^I - Na, Cs$; M^{II} и $M^{III} - p$ - и d -элементы) нами показано, что на формирование соединений, помимо природы каркасоформирующей пары $M^{II} + M^{III}$, значительное влияние оказывает щелочной металл: ортофосфаты NASICON-ового ($Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$) [8–10] или цеолитового ($Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$) [7] структурных типов. В этой работе представлены результаты исследований закономерностей фазоформирования в соответствующих калийфосфатных растворах в расплавах для железосодержащих сис-

тем. Полученные кристаллические фазы исследованы с использованием методов ИК-спектроскопии и порошковой рентгенографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Первоначальные исследования закономерностей формирования кристаллических фаз в системах $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) выявили, что такие расплавы вблизи точки их застывания обладают высокой вязкостью и склонны к стеклованию при быстром охлаждении. Эти факторы неблагоприятны для выращивания качественных кристаллов. Их влияния удастся избежать при добавлении к исходному расплаву $K_2Mo_2O_7$ (10 % мол.), что также способствовало ускорению процесса гомогенизации расплавов и понижению их температуры застывания. Таким образом, кристаллообразование для растворов в расплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) изучали в разрезах мольных соотношений $K/P = 0.75, 0.9, 1.3$ и $M^{II}/P = 0.3, M^{II}/Fe = 1.0$. На первой стадии экспериментов готовили расплавы исходя из $KPO_3, K_2Mo_2O_7$ и H_3PO_4 ($K/P < 1.0$) или $K_4P_2O_7$ ($K/P = 1.3$), которые постепенно нагревали до 1273 К. После этого при интенсивном перемешивании в них вносили смесь $Fe_2O_3 + M^{II}O$ и в изотермических условиях проводили гомогенизацию (около 1 ч). Затем понижали температуру со скоростью 50–25 К/ч до 873–823 К, периодически отбирая пробы расплава с целью выявления начала образования кристаллических фаз. После завершения охлаждения расплав декантировали из кристаллических продуктов и отмывали последние от остатков стекла кипячением с дистиллированной водой.

Фазовый состав синтезированных образ-

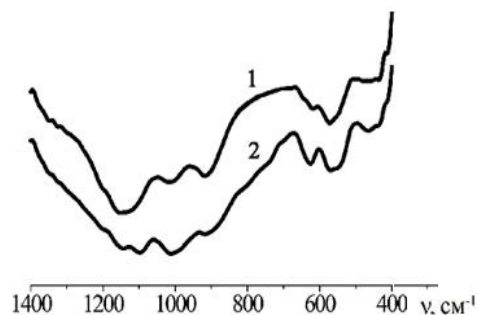
цов установлен по результатам рентгенографии порошка (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение с $\lambda = 1.54187$, изогнутый графитовый монохроматор перед счетчиком, $\theta-2\theta$ сканирование 0.3 град/мин, $2\theta = 5.0-90.0$ град). Параметры элементарных ячеек для ряда соединений также получены методом РСА кристаллов (дифрактометр Oxford-Diffraction XCalibur 3 с 2048×2048 К (4М Pixel) CCD-детектором). Элементный состав монофазных образцов установлен по данным атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICAP 6500 DUO). ИК-спектры записаны на спектрометре FTIR Perkin-Elmer Spectrum BX в частотном диапазоне 400—4000 см^{-1} для образцов, запрессованных с КВг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Анализ полученных результатов показал, что состав продуктов взаимодействия зависит от природы двухвалентного металла и соотношения К/Р (табл. 1). При охлаждении расплавов в разрезе соотношений К/Р = 0.75 до 1023 К практически для всех исследованных систем были получены тройные фосфаты: $\text{KMg}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni), $\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$, формирование которых в ряде случаев сопровождается одновременной кристаллизацией KFeP_2O_7 (табл. 1). В цинксодержащей системе при этих условиях образуется двойной дифосфат калия-железа (III) в смеси с KZnPO_4 . При повышении значения К/Р до 0.9 также формируются тройные фосфаты, а KFeP_2O_7 в продуктах взаимодействия отсутствует. При этом их состав сохраняется только в случае медьсодержащей системы ($\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$). Для магний- и никельсодержащих расплавов ниже 1073 К получены призматические кристаллы с элементарным соотношением $\text{K}:\text{M}^{\text{II}}:\text{Fe}:\text{P} = 4:1:3:5$, что соответствует составу $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ (M^{II} — Mg, Ni). В ИК-спектрах этих соединений (рисунок) в области 1100—900 см^{-1} присутствуют поглощения, соответствующие ν_{as} и ν_{s} колебаниям связей Р-О, а также деформационным колебаниям Р-О ниже 600 см^{-1} , что однозначно свидетельствует о наличии в составе фосфатов только изолированных PO_4 -групп. Для расплавов в разрезе К/Р = 1.3 характерно стеклование расплавов при охлажде-

Т а б л и ц а 1

Продукты взаимодействия, полученные в растворах-расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn)

M^{II}	Соотношение К/Р		
	0.75	0.9	1.3
Mg	$\text{KMg}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$	$\text{K}_4\text{MgFe}_3(\text{PO}_4)_5$	Стекло
Co	$\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5 + \text{KFeP}_2\text{O}_7$	Стекло	”
Ni	$\text{KNi}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$	$\text{K}_4\text{NiFe}_3(\text{PO}_4)_5$	KNiPO_4
Cu	$\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2 + \text{KFeP}_2\text{O}_7$	$\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$	Стекло
Zn	$\text{KZnPO}_4 + \text{KFeP}_2\text{O}_7$	Стекло	”



ИК-спектры $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ (M^{II} — Mg (1), Ni (2)).

нии, за исключением никельсодержащих систем, где был получен двойной ортофосфат KNiPO_4 (табл. 1).

Параметры элементарных ячеек синтезированных тройных фосфатов и твердых растворов на их основе приведены в табл. 2. Анализ строения полученных соединений показал, что они принадлежат к трем структурным типам. Фосфаты общего состава $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ (M^{II} — Mg, Co, Ni) являются изоструктурными и принадлежат к тетрагональной сингонии. Ранее был получен и охарактеризован методом РСА только один представитель этого ряда — $\text{K}_4\text{MgFe}_3(\text{PO}_4)_5$ [11]. В основе их кристаллического остова находится анионная подрешетка $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5]^{4-}$, образованная сочленением изолированных $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_5$ -полиэдров PO_4 -группами. При этом атомы железа(III) и двухвалентного металла разделяют одну кристаллографическую позицию и находятся в практически правильном тригонально-бипирамидальном кислородном окружении. В

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки полученных тройных ортофосфатов

Фосфат	Сингония (пр.гр.)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β , град
		\AA			
$\text{KMg}_{0.09}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.91}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ *	Моноклинная ($P2_1/n$)	7.8444(3)	10.0033(3)	9.0371(4)	114.838(5)
$\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ *	"	5.102(1)	14.463(3)	9.226(2)	104.74(3)
$\text{K}_4\text{MgFe}_3(\text{PO}_4)_5$	Тетрагональная ($P\bar{4}2_1c$)	9.7138(3)	—	9.4875(5)	—
$\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	"	9.7096(2)	—	9.4387(1)	—
$\text{K}_4\text{NiFe}_3(\text{PO}_4)_5$	"	9.7143(1)	—	9.4539(4)	—

* По результатам рентгеноструктурного анализа монокристалла.

данном случае этот фактор следует считать определяющим в отношении возможности получения соответствующих соединений-аналогов.

Для фосфатов общего состава $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ и твердых растворов на их основе выявлен полиморфизм. Представленные нами ранее результаты РСА для кристалла $\text{KMg}_{0.09}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.91}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ [12] показали изоструктурность полученного твердого раствора известным фосфатам $\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$ [13] и $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ [14]. При этом установлено, что формирование твердого раствора сопровождается окислительно-восстановительным процессом, так как в его состав одновременно входит железо(II) и железо(III). Атомы железа(II) и (III) статистически заселяют две кристаллографические позиции и соответственно имеют пяти- и шестикоординационное кислородное окружение, а магний частично замещает железо только в полиэдрах $(\text{Mg/Fe})\text{O}_6$ [12]. Процессы частичного восстановления поливалентных металлов при формировании сложноразмещенных фосфатов из растворов в расплавах наблюдались и ранее, например, восстановление титана(IV) до титана(III) при кристаллизации изоструктурных лангбейниту твердых растворов [7]. В то же время в подобных системах переход $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ с фиксацией железа(II) кристаллической решеткой ранее не наблюдался.

Хотя по результатам РСА твердый раствор $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ также формируется в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/n$, табл. 2), данный фосфат имеет оригинальный тип кристаллической упаковки. Подробные результаты проведенного структурного исследования в этой рабо-

те не рассматриваются. Следует отметить, что анионная подрешетка $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ также одновременно содержит кислородные полиэдры MO_6 и MO_5 , а формирование каркаса происходит с частичным восстановлением $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$.

Таким образом, установленные закономерности образования кристаллических фаз для растворов в расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) выявили возможности синтеза новых разнометаллических фосфатов $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$), в том числе соединений с оригинальным типом кристаллической упаковки. При этом впервые были зафиксированы процессы частичного восстановления $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ при формировании соединений в расплавах фосфатных систем.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності фазоформування в розчин-розплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) ($\text{K/P} = 0.75, 0.9, 1.3$ і $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0.3, \text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1.0$). Синтезовано ряд нових фосфатів $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ та $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$). Показано, що формування фосфатів $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ супроводжується частковим відновленням Fe^{III} до Fe^{II} .

SUMMARY. The peculiarities of crystallization of complex phosphates systems $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) ($\text{K/P} = 0.75, 0.9, 1.3$ and $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0.3, \text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1.0$) have been studied. The synthetic conditions of novel solids $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ and $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) have been discovered. For the latter solid solutions the phenomena of partial reduction Fe^{III} to Fe^{II} has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каназав Т.* Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. *Noetzel J., Kielbassa A.M.* Schweiz Monatsschr Zahnmed. -2005. -**115**. -P. 1148—1156.
3. *Сорокина Н.И., Воронкова В.И.* Кристаллография. -2007. -**52**, № 1. -С. 82—95.
4. *Horchani K., Gacon J.C., Ferid M. et al.* // Opt. Mat. -2003. -**24**. -P. 169—174.
5. *Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al.* // J. Mater. Sci. -2011. -**46**. -P. 2821—2837.
6. *Hautier G., Jain A., Ping Ong S. et al.* // Chem. Mater. -2011. -**23**. -P. 3495—3508.
7. *Затовський І.В.* Дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 2011.
8. *Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.* // Доп. НАН України. -2012. -№ 4. -С. 145—148.
9. *Струтинская Н.Ю., Затовский И.В., Яцкин М.М. и др.* // Неорган. материалы. -2012. -**48**, № 4. -С. 472—477.
10. *Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В. та ін.* Біоресурси і природокористування. -2012. -**4**, № 3—4. -С. 33—38.
11. *Hidouria M., Sendi N., Wattiaux A., Amara M.B.* // J. Phys. Chem. Solids. -2008. -**69**. -P. 2555—2558.
12. *Yatskin M.M., ZatoVsky I.V., Baumer V.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E. -2012. -**E68**. -P. i51.
13. *Badri A., Hidouri M., Lypez M.L. et al.* // J. Solid State Chem. -2011. -**184**. -P. 937—944.
14. *Якубович О.В., Евдокимова О.А., Мельников О.К., Симонов М.А.* Кристаллография. -1986. -**31**, № 5. -С. 906—912.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
НТК "Институт монокристаллов"
НАН Украины, Харьков

Поступила 09.12.2012