

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

## Взаємодія в розплавлених системах $M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{--}M^I\text{Cl}$ , $M^I$ — Li, Na, K

*Досліджено взаємодію у розплавлених системах  $M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{--}M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  — Li, Na, K). Встановлено умови формування фосфатів:  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  та  $\text{NaFePO}_4$ , а також перекристалізації гематитової модифікації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кристалічні фази схарактеризовано за допомогою методів порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії. Показано можливість використання даних систем для отримання матеріалів з комбінованими магнітними та іонопровідними властивостями.*

Сучасний стрімкий розвиток науки та техніки потребує пошуку нових функціональних матеріалів. У цьому плані цікавими є складні ферумвмісні фосфати, які мають перспективи використання як сегнето- та п'єзоелектрики, іонні провідники, катодні матеріали для іонних батарей [1–8], а також для утилізації деяких видів ядерних відходів [9]. З одного боку, це зумовлено можливістю феруму проявляти змінні ступені окиснення, а з іншого — перебувати в різноманітному оксигеновому оточенні, зокрема формувати поліедри  $\text{FeO}_4$ ,  $\text{FeO}_5$  або  $\text{FeO}_6$ . Це надає додаткові можливості для отримання нових сполук з різним типом кристалічної упаковки, що визначає наявність певних практично важливих властивостей.

Найважливішими підходами до синтезу ферумвмісних фосфатів є розчин-розплавна кристалізація, твердофазна взаємодія або гідротермальний синтез, які мають певні недоліки і призводять до отримання істотно різних за складом, структурою, дисперсністю і морфологією продуктів. З цієї точки зору актуальним є пошук альтернативних шляхів до їх синтезу. В даному аспекті використання розплавів солей лужних металів як середовища для отримання складних фосфатів має ряд переваг, а саме, дозволяє знизити температуру синтезу та контролювати розмір частинок.

У даному повідомленні представлено результати дослідження взаємодії суміші  $M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  у розплавах  $M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  — Li, Na, K) за співвідношень  $\text{Fe/P} = 0,5$  і  $\text{Fe/P} = 1$  та фіксованому (п'ятидесятиразовому) надлишку хлоридного розплаву  $M^I\text{Cl}$  у температурному інтервалі від 850 до 650 °С.

Як вихідні реагенти було використано такі речовини:  $M^I\text{PO}_3$  ( $M^I$  — Li, Na, K) (“ч. д. а”),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (“х. ч”),  $\text{FeO}$  (“х. ч”),  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (“х. ч”),  $M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  — Na, K) (“х. ч”). Синтези проводили в порцелянових тиглях. На першій стадії готували розплав хлориду лужного металу, а потім у нього вносили ретельно перетерту суміш  $M^I\text{PO}_3$  та  $\text{FeO}$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Гетерогенну систему витримували в ізотермічних умовах впродовж 3 год із періодичним перемішуванням і відбором проб. Твердий залишок, отриманий після відмивання проби, аналізували методом оптичної мікроскопії. При цьому було зафіксовано формування кристалічних фаз, кількість яких збільшувалась з часом, що свідчило про поступове перетворення вихідних компонентів у продукти. Після охолодження до кімнатної температури продукти взаємодії відмивали від залишків плаву гарячою дистильованою водою.

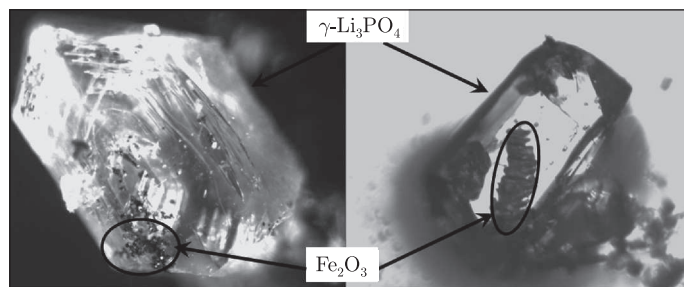


Рис. 1. Монокристали  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  з включеними кристалами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Кристалічні фази досліджували із використанням методів порошкової рентгенографії (автоматичний порошковий дифрактометр Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків:  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання з  $\lambda = 0,154178$  нм, дуговий графітовий монохроматор на штанзі лічильника; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкістю 1,2 град/хв; для діапазонів кутів  $2\theta$  від  $5,0$  до  $90,0^\circ$ ) та ІЧ спектроскопії (спектрометр PerkinElmer Spectrum BX у пресованих таблетках з КВг для діапазону частот від  $400$  до  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Фазовий аналіз продуктів взаємодії отриманих у системах  $M^I\text{PO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{-M}^I\text{Cl}$  показав, що їх склад не залежить від валентного стану феруму та співвідношень вихідних компонентів, однак визначається природою лужного металу (табл. 1).

Загальною закономірністю для систем  $\text{LiPO}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{-LiCl}$  є формування суміші кристалічних фаз (табл. 1). Після внесення суміші  $\text{LiPO}_3$  та  $\text{FeO}$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у розплав  $\text{LiCl}$  при температурі  $650$   $^\circ\text{C}$  формування безбарвних кристалів спостерігалось через 1 год нагрівання в ізотермічних умовах. При цьому було зафіксовано зменшення кількості вихідних компонентів. Подальше нагрівання призводило до збільшення розмірів безбарвних кристалів та появи на їх поверхні голчастих кристалів темно-сірого кольору. З використанням методу оптичної мікроскопії виявлено формування суміші безбарвних кристалів та подібних до них, що мали включення темно-сірих кристалів (рис. 1). За даними порошкової рентгенографії продуктами взаємодії є суміш кристалічних фаз:  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  й  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (а на рис. 2). Розраховані параметри їх елементарних комірок для  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ :  $a = 0,6117$ ,  $b = 1,0486$ ,  $c = 0,4928$  нм (орторомбічна сингонія, пр. гр.  $\text{Pmnb}$ ) та для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $a = 0,5033$ ,  $c = 1,3740$  нм (ромбоедрична сингонія, пр. гр.  $\text{R-3c}$ ) добре корелюють з відповідними, що наведено в публікаціях [10, 11]. В ІЧ-спектрі синтезованих зразків присутній набір коливальних мод, які підтверджують наявність ортофосфатного типу аніона (крива 1 на рис. 3): широкі смуги в області частот від  $900$  до  $1150$   $\text{cm}^{-1}$  відповідають симетричним і асиметричним ( $\nu_s$  і  $\nu_{as}$ ) коливанням тетраедра  $\text{PO}_4$ , а смуги в діапазоні  $520\text{-}690$   $\text{cm}^{-1}$  належать відповідним деформаційним коливанням [12]. У даному випадку встановлені умови співкристалізації

Таблиця 1. Склад продуктів взаємодії суміші  $M^I\text{PO}_3$  й  $\text{FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  у розплавах  $M^I\text{Cl}$  при  $850\text{-}650$   $^\circ\text{C}$

$M^I$	Fe/P	Фазовий склад
Li	0,5	$\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
	1,0	
Na	0,5	$\text{NaFePO}_4$
	1,0	
K	0,5	Аморфна складова + $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	1,0	

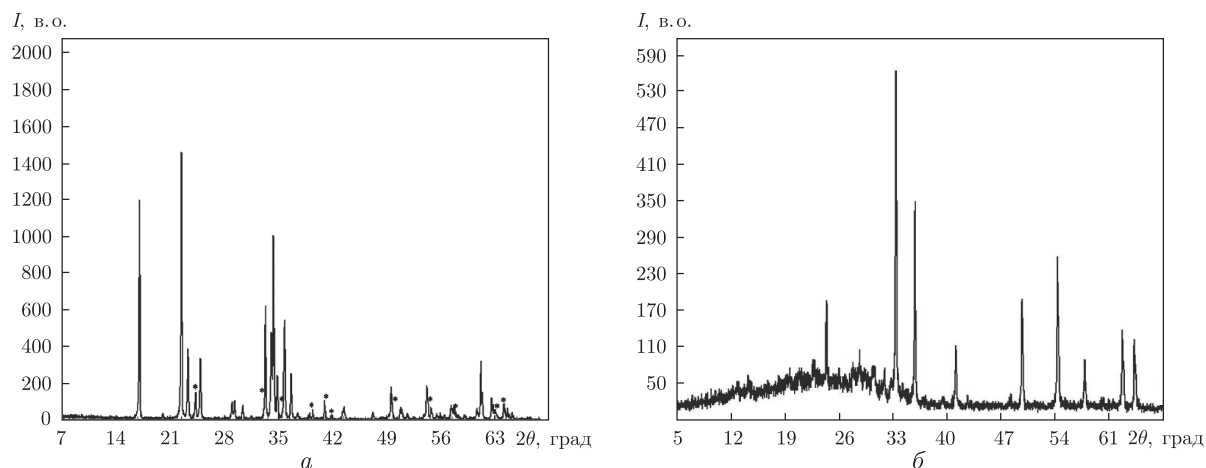


Рис. 2. Рентгенограми продуктів взаємодії:  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  й  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (показано зірочками) (а) та аморфної компоненти та кристалічного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (б)

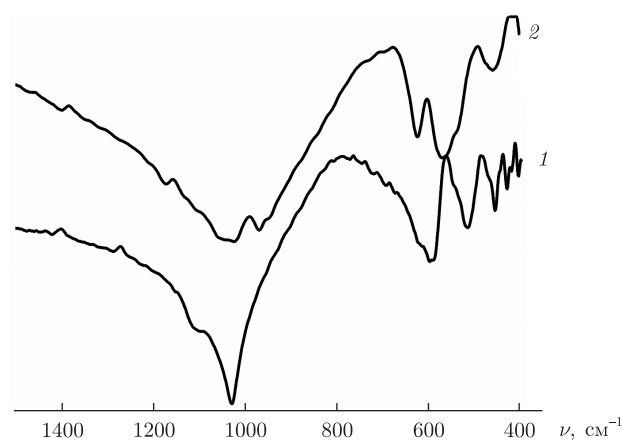


Рис. 3. Інфрачервоні спектри ортофосфатів: 1 –  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ; 2 –  $\text{NaFePO}_4$

фаз з відмінними характеристиками можуть бути використаними при отриманні матеріалу з магнітними та іонопровідними властивостями.

Для натрійвмісної системи встановлено, що в результаті взаємодії  $\text{NaPO}_3$  й  $\text{FeO}$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  утворюється подвійний ортофосфат натрію та феруму (II) (див. табл. 1). Факт відновлення феруму (III) до феруму (II) у хлоридному розплаві слід пов'язувати з впливом природи лужного металу та можливістю стабілізації феруму (II) у складі подвійного ортофосфату. Присутній набір коливальних в ІЧ-спектрі  $\text{NaFePO}_4$  підтверджує наявність ортофосфатного типу аніона (див. криву 2 на рис. 3). За даними порошкової рентгенографії синтезований ортофосфат належить до орторомбічної сингонії (пр. гр.  $\text{Pnma}$ ), а розраховані параметри елементарної комірки:  $a = 0,8990$ ,  $b = 0,6862$ ,  $c = 0,5047$  нм добре корелюють з відповідними, наведеними для  $\text{NaFePO}_4$  у базі порошкових даних (PDF2 №00-089-0816).

При внесенні суміші  $\text{KPO}_3$  й  $\text{FeO}$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у хлоридний калієвмісний розплав при  $800^\circ\text{C}$  зафіксовано формування темно-сірих кристалів голчастої форми. При подальшому його ізотермічному нагріванні впродовж 3 год спостерігалось збільшення розмірів кристалів. На дифрактограмах для цих продуктів присутнє широке гало у діапазоні  $2\theta = 10\text{--}35^\circ$ , що

свідчить про наявність аморфної компоненти, та набір рефлексів, що відповідають, як і у випадку літійвмісних систем, гематитовій модифікації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF2 №00-073-2234) (див. б на рис. 2). Слід відзначити, що кількість аморфної компоненти зростає зі збільшенням фосфату у вихідній суміші. Отримані нами результати свідчать про близький характер взаємодії суміші  $M^I\text{PO}_3$  та  $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  з відповідним розплавом  $M^I\text{Cl}$  у випадку літію і калію, а саме, перекристалізація оксиду феруму (III), відмінним є формування стійкої фосфатної матриці у випадку літію.

Таким чином, аналіз результатів взаємодії  $M^I\text{PO}_3$  і  $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  у розплавах  $M^I\text{Cl}$  показав, що фазовий склад продуктів залежить від природи лужного металу та властивостей фосфату лужного металу і не залежить від валентного стану феруму та співвідношення компонентів. Для літій- й калійвмісних систем характерним є окиснення феруму до тривалентного стану та перекристалізація гематитової модифікації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а для натрієвмісних, навпаки, відбувається відновлення феруму до двовалентного стану та його стабілізація у фосфатній матриці.

Отже, зазначені системи можуть бути використані для отримання матеріалів з комбінованими магнітними ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та іонопровідними ( $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ) властивостями.

1. Pan H., Hu Y., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – **6**. – P. 2338–2360.
2. Barpanda P., Ye T., Nishimura S. et al. Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries // *Electrochem. Comm.* – 2012. – **24**. – P. 116–119.
3. Zhu Y., Xu Y., Liu Y. et al. Comparison of electrochemical performances of olivine  $\text{NaFePO}_4$  in sodium-ion batteries and olivine  $\text{LiFePO}_4$  in lithium-ion batteries // *Nanosc.* – 2013. – **5**. – P. 780–787.
4. Trad K., Carlier D., Wattiaux A. et al. Study of a layered iron(III) phosphate phase  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  used as positive electrode in lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – **157**, No 8. – A947–A952.
5. Fisher C. A. J., Hart-Prieto V. M., Islam M. S. Lithium Battery Materials  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$ ): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior // *Chem. Mater.* – 2008. – **20**. – P. 5907–5915.
6. Sune A., Beckd F. R., Haynese D. et al. Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized  $\text{NaFePO}_4$  // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – **177**. – P. 1729–1733.
7. Zaghbi K., Trottier J., Hovington P. et al. Characterization of Na-based phosphate as electrode materials for electrochemical cells // *J. Power Sources.* – 2011. – **196**. – P. 9612–9617.
8. Oh S.-M., Myung S.-T., Hassoun J., Scrosati B., Sun Y.-K. Reversible  $\text{NaFePO}_4$  electrode for sodium secondary batteries // *Electrochem. Comm.* – 2012. – **22**. – P. 149–152.
9. Fang X., Ray C. S., Marasinghe G. K., Day D. E. Properties of mixed  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  iron phosphate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – **263–264**. – P. 293–298.
10. Wang B., Chakoumakos B. C., Sales B. C. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the  $\gamma\text{-Li}_3\text{P}$  Structure // *J. Solid State Chem.* – 1995. – **115**. – P. 313–323.
11. Sahoo S. K., Agarwal K., Singh A. K. et al. Characterization of  $\gamma$ - and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // *Intern. J. Eng., Sci. Techn.* – 2010. – **2**, No 8. – P. 118–126.
12. Атлас инфракрасных спектров фосфатов / Под ред. И. В. Тананаева. – Москва: Наука, 1990.

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

**Взаимодействие в расплавленных системах**  
 **$M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)--}M^I\text{Cl}$ ,  $M^I$  — Li, Na, K**

*Исследовано взаимодействие в расплавленных системах  $M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)--}M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  — Li, Na, K). Определены условия формирования фосфатов:  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaFePO}_4$ , а также перекристаллизации гематитовой модификации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллические фазы охарактеризованы с помощью методов порошковой рентгенографии и ИК спектроскопии. Показана возможность использования таких систем для получения материалов с комбинированными магнитными и ионопроводящими свойствами.*

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

**The interaction in molten systems  $M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)--}M^I\text{Cl}$ ,  $M^I$  —**  
**Li, Na, K**

*The interaction in molten systems  $M^I\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)--}M^I\text{Cl}$  ( $M^I$  — Li, Na, K) is investigated. The conditions of the formation of phosphates  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  and  $\text{NaFePO}_4$  and the crystallization of hematite type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are discovered. The obtained compounds are characterized by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction. The possibility of using these systems to produce materials with combined magnetic and electrical properties is shown.*