УДК 546.185

© 2012

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

Фазоутворення в розчинах-розплавах систем $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn)

Досліджено особливості взаємодії суміші оксидів $Me^{II}O$ *(*Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn*) та* Fe_2O_3 *з натрійфосфатними розплавами. Встановлено умови формування складних фосфатів:* $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ *та* $NaMe^{II}PO_4$. *Нові синтезовані ортофосфати NASICON-ового типу* $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$ *(*Me^{II} — Mn, Co, Cu*) схарактеризовано методами ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу.*

Основою багатьох типів функціональних матеріалів є складнооксидні сполуки. Особливе місце серед них займають складні фосфати лужних та полівалентних металів, зокрема, фосфати із структурою типу NASICON мають властивості іонних провідників [1–4]. Крім того, наявність у таких сполуках перехідних металів та рухливих іонів літію й натрію надає їм властивості електродних матеріалів для портативних джерел струму, що підтверджується даними літературних джерел [5, 6]. На відміну від фосфатів зі структурою олівіну, для сполук з NASICON-подібною структурою притаманні більш високі значення потенціалу переходу Me^{II}/Me^{III} [7].

У даному повідомленні викладено результати дослідження взаємодії у розчинах-розплавах систем $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn) при дискретних значеннях мольних співвідношень: Na/P = 1,0; 1,3; 1,4 та фіксованих Me^{II}/P = 0,3; Me^{II}/Fe = 1.

Під час проведення дослідження за вихідні реагенти було використано NaH_2PO_4 (“ч”), а також оксиди: CuO (“ч”), ZnO (“ч. д. а.”) й Fe_2O_3 (“о. с. ч.”). Кобальт і манган вносили у розчин-розплав у вигляді основних карбонатів, що містили 68,26 і 56,15% за масою в перерахунку на CoO й MnO відповідно. У випадку розплавів зі співвідношеннями Na/P = 1,3 і 1,4 до NaH_2PO_4 додавали необхідну кількість Na_2CO_3 (“ч”).

На першому етапі дослідження готували натрійфосфатний розплав. Для цього дигідрофосфат натрію або суміш $NaH_2PO_4 + Na_2CO_3$ (попередньо ретельно перетерту) поміщали у платиновий тигель та поступово нагрівали до температури 1000 °C з метою уникнення зміщення співвідношення Na/P у системі. Після цього вносили суміш оксидів полівалентних металів у розплав та витримували в ізотермічних умовах до повного їх розчинення впродовж 1–2 год при періодичному перемішуванні. Отримані гомогенні розчини-розплави охолоджували в спонтанному режимі зі швидкістю 25 град/год до температур 775–920 °C, контролюючи утворення кристалічних фаз шляхом відбирання проб та візуальних спостережень. Після значного збільшення в’язкості розчину-розплаву його декантували з поверхні кристалічних фаз, останні відмивали від залишків скла гарячою водою або розведеними розчинами мінеральних кислот.

Зразки досліджували методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії. Рентгенограми отримували за допомогою порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (гра-

фітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2 град/хв; 2θ = 5,0–70,0°), ІЧ-спектри записували на приладі "Nicolet Nexus FTIR" у таблетках KBr у діапазоні від 400 до 4000 $см^{-1}$.

У загальному випадку в межах досліджених співвідношень у розчинах-розплавах систем $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn) встановлено умови утворення кількох типів кристалічних фаз: $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ та $NaMe^{II}PO_4$. Області фазоформування та склування залежно від співвідношення Na/P та природи двовалентного металу наведено у табл. 1.

У розчинах-розплавах системи $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3$–CoO при співвідношеннях Na/P = = 1,3 і 1,4 при охолодженні до 900 °C спостерігалася кристалізація $Na_4CoFe(PO_4)_3$ у вигляді фіалкових кристалів. Зниження мольного співвідношення Na/P = 1 у вихідному розплаві не призвело до утворення кристалічних продуктів до температури застигання (810 °C).

Аналогічно кобальтовмісним системам, у мангановмісних при значеннях Na/P = 1 не було отримано кристалічних продуктів. При підвищенні співвідношення Na/P у розчинах-розплавах відбувалася кристалізація складного ортофосфату $Na_4MnFe(PO_4)_3$ у вигляді коричневих кристалів. Дана сполука утворюється при охолодженні плаву до 975 °C.

Для розчинів-розплавів $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-CuO$ також є характерним утворення $Na_4CuFe(PO_4)_3$ у межах співвідношень Na/P = 1,0–1,3; що свідчить про його значну область утворення. Починаючи з 900 °C, ця сполука кристалізується у вигляді світло-зелених кристалів. При підвищенні кількості натрію у розплаві відбувалося утворення суміші фосфатів з переважаючою кількістю $Na_3Fe_2(PO_4)_3$.

Дослідження розчинів-розплавів, що містили оксид цинку виявили значну відмінність у характері взаємодії, а саме: утворення фази $Na_4ZnFe(PO_4)_3$ не зафіксовано. При співвідношеннях Na/P = 1,3 і 1,4 у розплаві спостерігалося формування суміші ортофосфатів: $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ й $NaZnPO_4$, а у метафосфатному розрізі відбувалося склування плаву без формування кристалічних фаз.

В ІЧ-спектрах синтезованих сполук $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$ присутні коливання, що характерні для складних фосфатів з NASICON-овим типом каркасу [8]: валентні коливання зв'язків P−O у частотній області 1200–900 $см^{-1}$ та деформаційні коливання P−O, які лежать нижче 700 $см^{-1}$ (рис. 1).

За даними рентгенографії порошку отриманих складних ортофосфатів $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$ встановлено їх ізоструктурність та належність до структурного типу NASICON (пр. гр. $R\ 3c$), як і раніше синтезовано $Na_4NiFe(PO_4)_3$ та $Na_4Fe^{II}Fe^{III}(PO_4)_3$ [9, 10]. Розраховані параметри елементарних комірок для цих сполук наведено у табл. 2.

Отже, в результаті проведеного дослідження було виявлено, що одночасна присутність у розплавах комбінації оксидів дво- та тривалентних металів призводить до формування

Таблиця 1. Типи кристалічних фаз, що утворилися у розчинах-розплавах систем $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn; $Me^{II}/P = 0{,}3$; $Me^{II}/Fe = 1{,}0$; ΔT = 1000–775 °C)

$Me^{II}O$	Na/P		
	1,0	1,3	1,4
Mn	Скло	$Na_4MnFe(PO_4)_3$*	$Na_4MnFe(PO_4)_3$*
Co	Те саме	$Na_4CoFe(PO_4)_3$*	$Na_4CoFe(PO_4)_3$*
Cu	$Na_4CuFe(PO_4)_3$*	$Na_4CuFe(PO_4)_3$*	$NaCuPO_4$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$
Zn	Скло	$NaZnPO_4$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$	$NaZnPO_4$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$

* Фосфати, що отримані вперше.

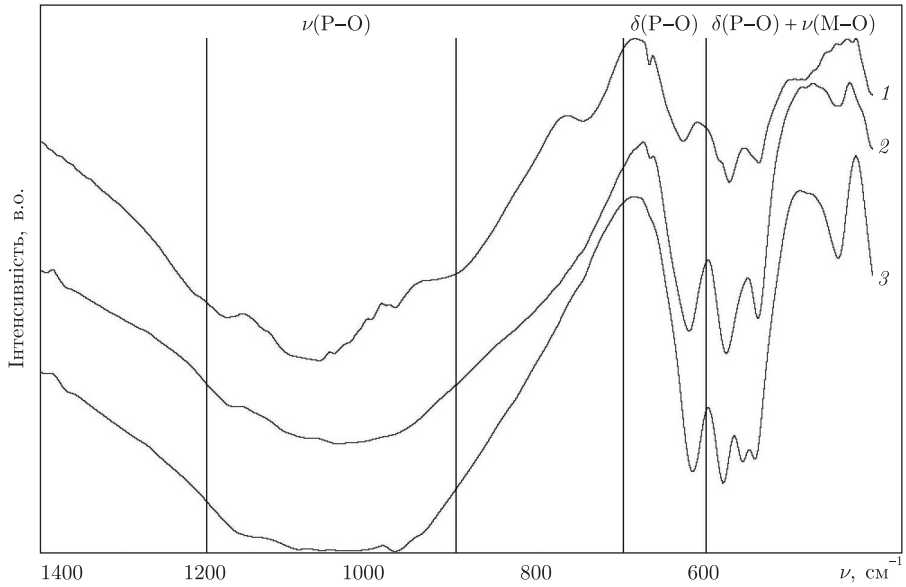

Рис. 1. Інфрачервоні спектри складнозаміщених ортофосфатів:
1 — $Na_4CuFe(PO_4)_3$; *2* — $Na_4CoFe(PO_4)_3$; *3* — $Na_4MnFe(PO_4)_3$

Таблиця 2. Параметри елементарних комірок ортофосфатів $Na_4Me^{II}Fe^{III}(PO_4)_3$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu) (гексагональна сингонія, пр. гр. $R\,3c$)

Сполука	a, нм	b, нм	c, нм
$Na_4MnFe(PO_4)_3$	0,8948(7)	0,8948(7)	2,1449(4)
$Na_4CoFe(PO_4)_3$	0,8796(3)	0,8796(3)	2,1610(5)
$Na_4CuFe(PO_4)_3$	0,8730(2)	0,8730(2)	2,1585(5)

гетеровалентнозаміщених фосфатних матриць зі структурою NASICON. Області утворення складних фосфатів залежать від природи пар замісників та співвідношення Na/P у розчині-розплаві.

1. *Hagman L. O., Kierkegaard P.* The Crystal Structure of $NaMe_2(PO_4)_3$, Me = Ge, Ti, Zr // Acta Chem. Scandinavica. – 1968. – **22**. – P. 1822–1832.
2. *Goodenough J. B., Hong H. Y.-P., Kafalas J. A.* Fast Na^+-ion transport in skeleton structures // Mater. Res. Bull. – 1976. – **11**. – P. 203–220.
3. *Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al.* Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate // J. Electrochem. Soc. – 1990. – **137**. – P. 1023–1027.
4. *Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al.* Electrical Properties and Sinterability for Lithium Germanium Phosphate $Li_{1+x}M_xGe_{2-x}(PO_4)_3$, M = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, and In Systems // Bull. Chem. Jap. – 1992. – **65**. – P. 2200–2204.
5. *Masquelier C., Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B.* New Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: The 3-D Framework Structures $Li_3Fe_2(XO_4)_3$ (X = P, As) // J. Solid State Chem. – 1998. – **135**. – P. 228–234.
6. *Morgan D., Ceder G., Saidi M. Y. et al.* Experimental and Computational Study of the Structure and Electrochemical Properties of $Li_xM_2(PO_4)_3$ Compounds with the Monoclinic and Rhombohedral Structure // Chem. Mater. – 2002. – **14**. – P. 4684–4693.
7. *Yin S.-C., Grondey H., Strobel P. et al.* Electrochemical Property: Structure Relationships in Monoclinic $Li_{3-y}V_2(PO_4)_3$ // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 10402–10411.
8. *Печковский В. В., Чудинова Н. Н., Мельникова Р. Я. и др.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. – Москва: Наука, 1990. – 244 с.

9. *Essehli R., El Bali B., Benmokhtar S., Bouziane K. et al.* Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $Na_4NiFe(PO_4)_3$ and $Na_2Ni_2Fe(PO_4)_3$ // J. alloys and compounds. – 2011. – **509**. – P. 1163–1171.
10. *Hatert F.* $Na_4Fe^{2+}Fe^{3+}(PO_4)_3$, a new synthetic NASICON-type phosphate // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2009. – **E65**. – P. i30.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 09.06.2011

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

Фазообразование в растворах-расплавах систем $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn)

Исследованы особенности взаимодействия смеси оксидов $Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn) и Fe_2O_3 с натрийфосфатными расплавами. Определены условия формирования сложных фосфатов: $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ и $NaMe^{II}PO_4$. Новые синтезированные ортофосфаты NASICON-ового типа $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu) охарактеризованы методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

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

Phase formation in the flux systems $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn)

Details of the interaction between oxides $Me^{II}O$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu, Zn), Fe_2O_3 and sodium phosphate melt have been investigated. The synthetic conditions of complex phosphates $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, and $NaMe^{II}PO_4$ are found. Novel NASICON-related phosphates $Na_4Me^{II}Fe(PO_4)_3$ (Me^{II} — Mn, Co, Cu) have been characterized by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction.