

Член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний,  
Р. С. Бойко, О. М. Заславський

## Синтез та структура фосфатів лужних металів і галію

*Проведено дослідження процесів утворення кристалічних фаз у розплавлених оксидних системах  $Me_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$  ( $Me - Li, Na, K$ ). Зафіксовано утворення простих та подвійних фосфатів лужних металів і галію  $Ga(PO_3)_3, GaPO_4, MeGaP_2O_7$  ( $Me - Li, Na, K$ ). Для отриманих сполук було встановлено межі мольних співвідношень  $Me_2O/P_2O_5$ , концентрацію оксиду галію, а також температури кристалізації індивідуальних речовин. Методами фізико-хімічного аналізу доведено їх склад, встановлено температури їх плавлення та фазових переходів.*

Подвійні фосфати лужних та полівалентних металів мають ряд особливих нелінійно-оптичних та електрофізичних властивостей. Вони використовуються як у вигляді полікристалічних керамічних зразків, так і у вигляді монокристалів [1]. Серед різноманітних методів синтезу подвійних фосфатів одним з найпоширеніших є синтез із розплавів системи  $Me_2O-P_2O_5$  ( $Me - Li, Na, K$  тощо) [2–4], який дає змогу шляхом варіювання умов синтезу отримувати кристалічні зразки різного розміру.

Мета даної роботи полягала у встановленні можливості й оптимальних умов синтезу подвійних дифосфатів галію, що утворюються при взаємодії компонентів у розплавах потрійних систем  $Li(Na, K)_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ , та дослідженні їх структури і поліморфізму.

Вивчення розчинності та взаємодії оксиду галію в фосфатних системах натрію та калію проводили із застосуванням методу ізотермічного насичення розплавів з подальшим повільним охолодженням гомогенних розплавів з обраною швидкістю до певної температури. Для цього використовували розчини–розплави фосфатів лужних металів із мольними співвідношеннями оксидів  $Me_2O/P_2O_5$  від 0,5 до 2,0. Системи нагрівали в межах від 550 до 1000 °С.

Гомогенні розплави поступово охолоджували (швидкість охолодження змінювали залежно від співвідношення компонентів у системі та густини розчинів–розплавів), періодично перемішуючи їх платиновими мішалками. Отримані кристалічні фази відмивали розчинами мінеральних кислот дистильованою водою, спиртом та сушили на повітрі при кімнатній температурі. В подальшому їх досліджували фізико-хімічними методами аналізу.

Склад отриманих сполук, а також вміст тривалентних металів у рідких фазах визначали елементним аналізом. Вміст оксиду галію в склоподібних та кристалічних зразках визначали об'ємним методом аналізу [5]. Атомно-абсорбційний аналіз на вміст натрію й калію в подвійних фосфатах проводили за допомогою спектрофотометра С-302. Вміст фосфору встановлювали за методикою [6].

Рентгенофазовий аналіз кристалічних зразків проводили на дифрактометрі “Дрон-3.0” ( $CuK_\alpha$ -випромінювання, швидкість сканування — 1 град/хв). Параметри кристалічної ґратки уточнювали за програмою “INDEX”. ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 й UR-20 (Carl Zeiss Iena) у таблетках з KBr в області 400–1600  $cm^{-1}$ . Диференціально-термічні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 “квазі” у температурному інтервалі від 20 до 1000 °С у динамічному режимі.

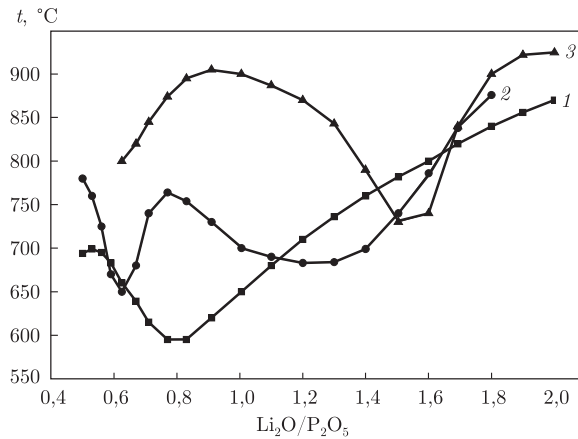
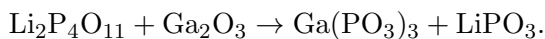


Рис. 1. Залежність температури початку кристалізації сполук від мольного співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ : 1 — 5% за масою  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; 2 — 15% за масою  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; 3 — 25% за масою  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Взаємодію в системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$  вивчали в широкому діапазоні мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 2,0 з різними вихідними кількостями оксиду галію  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , які становили 5, 15 й 25% за масою. Залежність температури початку кристалізації сполук із гомогенних розчинів–розплавів від співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  ілюструє рис. 1. Як видно з рисунку, криві залежності початку кристалізації для систем з різним вмістом оксиду галію значно відрізняються одна від одної, що вказує на різний характер взаємодії. При збільшенні кількості оксиду галію в межах співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,5 до 1,7 проявляється дещо аномальне зменшення температури початку кристалізації розчину–розплаву. Це можна пояснити, по-перше, різною в'язкістю розплавів та тенденцією останніх до утворення пересичених розчинів зі збільшенням вмісту  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , і, по-друге, утворенням у кожному окремому випадку різних сполук, розчинність яких також відповідно буде різною. Вказані криві мають ряд екстремумів. Максимуми кривих належать до областей співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ , де утворюються індивідуальні сполуки, та відповідають розчинам–розплавам з найменшою розчинністю сполук.

Згідно з даними хімічного аналізу твердих фаз (табл. 1) у системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ , що містить 5% за масою  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , утворюється сполука  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  у діапазоні мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 0,83, що можна описати реакцією:



При збільшенні кількості  $\text{Li}_2\text{O}$  у системі з розчинів–розплавів кристалізується подвійний дифосфат  $\text{LiGaP}_2\text{O}_7$ . Температури початку кристалізації сполуки рівномірно збільшуються із збільшенням співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  (див. криву 1 на рис. 1).

Таблиця 1. Дані хімічного аналізу сполук у системах  $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} - \text{Li, Na, K}$ )

Сполука	Масовий вміст $\text{Me}_2\text{O}$ , %		Масовий вміст $\text{P}_2\text{O}_5$ , %		Масовий вміст $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , %	
	теорет.	практ.	теорет.	практ.	теорет.	практ.
$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$	—	—	69,38	67,80	30,62	29,77
$\text{GaPO}_4$	—	—	43,03	41,30	56,97	55,12
$\text{LiGaP}_2\text{O}_7$	5,98	5,72	56,57	54,45	37,45	37,60
$\text{NaGaP}_2\text{O}_7$	11,44	10,67	52,40	53,31	34,69	34,12
$\text{KGaP}_2\text{O}_7$	16,38	15,92	49,48	49,93	32,75	32,87

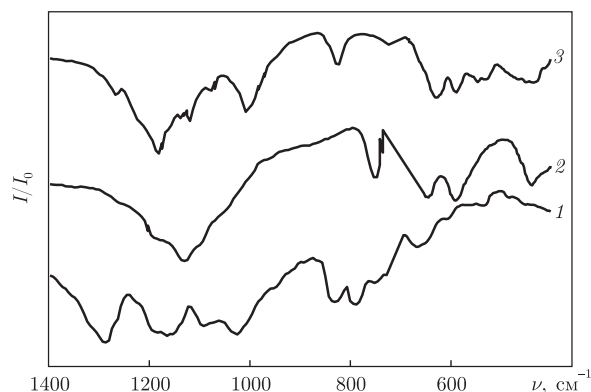
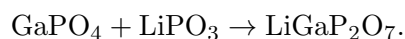
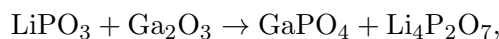


Рис. 2. ІЧ-спектри фосфатів. Криві: 1 —  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ ; 2 —  $\text{GaPO}_4$ ; 3 —  $\text{LiGaP}_2\text{O}_7$

При масовому вмісті у вихідних шихтах 15% оксиду галію області існування сполук у системі зміщуються порівняно з системою, яка містила 5%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . У діапазоні співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 0,63 утворюються голчасті кристали метафосфату галію  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ . При збільшенні співвідношення до 1,4 з розчинів-розплавів викристалізовується подвійний дифосфат  $\text{LiGaP}_2\text{O}_7$ , який формується також у вигляді голок. Подальше збільшення вмісту  $\text{Li}_2\text{O}$  у системі призводить до різкого збільшення в'язкості розплавів, що, в свою чергу, ускладнює процес кристалізації речовин із таких розплавів. У результаті утворюється скло, яке після повного охолодження до кімнатної температури частково кристалізується з утворенням, за даними рентгенофазового аналізу, дифосфату літію  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Наслідком збільшення кількості  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  у системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  до 25% за масою є утворення під час швидкої кристалізації (у порівнянні з попередніми системами) однієї сполуки —  $\text{GaPO}_4$ . Ортофосфат галію, який виділено з розплавів з мольним співвідношенням  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,63 до 1,5, найкраще кристалізується в області співвідношень 0,8–1,2.

При повільному охолодженні розплавів (поряд з  $\text{GaPO}_4$ ) нами зафіксовано утворення дифосфату  $\text{LiGaP}_2\text{O}_7$ , кількість якого збільшується зі зменшенням швидкості охолодження. Це можна пояснити таким чином. Спочатку в розчині-розплаві утворюється сполука  $\text{GaPO}_4$ , яка поступово реагує з фосфатним розплавом, утворюючи подвійний дифосфат:



Отже, на кристалізацію тієї або іншої сполуки впливає, як один із багатьох чинників, густина розчину-розплаву та швидкість кристалізації.

Будову фосфатних аніонів отриманих сполук встановлено за допомогою ІЧ спектроскопічного методу аналізу (рис. 2). Так, у спектрі ортофосфату  $\text{GaPO}_4$  спостерігаються валентні коливання тетраедричного аніона  $\text{PO}_4^{3-}$  в області 1030–1080  $\text{cm}^{-1}$ .

Характеристичне коливання  $\nu_s$  зв'язків  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  на ІЧ-спектрі подвійного дифосфату  $\text{LiGaP}_2\text{O}_7$  проявляється при 772  $\text{cm}^{-1}$ . Валентні симетричні та асиметричні коливання  $\text{PO}_3$ -груп спостерігаються при 1040, 1087, 1105  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) та при 1130, 1150, 1240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ). Деформаційні коливання  $\text{PO}_3$ -груп проявляються в області 415–585  $\text{cm}^{-1}$ .

ІЧ-спектр метафосфату  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  характеризується наявністю двох смуг поглинання при 720 й 770  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають області симетричних валентних коливань груп  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Наявність двох піків вказує на присутність у кристалічному каркасі двох нерів-

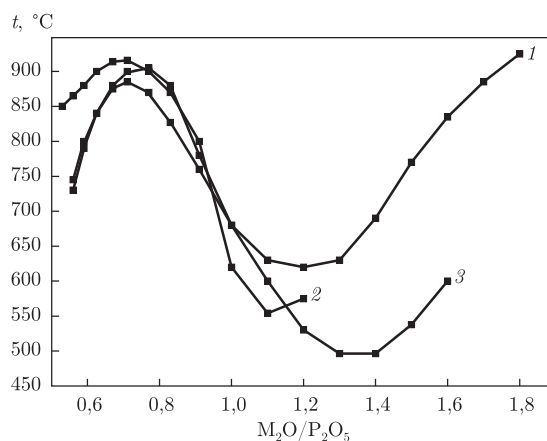


Рис. 3. Залежність температури початку кристалізації сполук від мольного співвідношення  $Me_2O/P_2O_5$  ( $Me$  — Na, K).

Криві:  $Na_2O/P_2O_5$ : 1 — 15% за масою  $Ga_2O_3$ , 2 — 25% за масою  $Ga_2O_3$ ;  $K_2O/P_2O_5$ : 3 — 15% за масою  $Ga_2O_3$

ноцінних кутів  $\angle POP$ . Асиметричні коливання зв'язків P—O—P проявляється в діапазоні від 890 до 1050  $cm^{-1}$ . Симетричні та асиметричні валентні коливання груп O—P—O спостерігаються в областях 1090–1160  $cm^{-1}$  та 1230–1310  $cm^{-1}$  відповідно. Смуги поглинання від 430 до 580  $cm^{-1}$  відповідають деформаційним коливанням фосфатного аніона та коливанням кристалічної ґратки.

Результати рентгенографічного дослідження отриманих сполук наведені в табл. 2. Аналіз рентгенографічних даних вказує на те, що ортофосфат галію  $GaPO_4$  кристалізується в модифікації високотемпературного кварцу  $\alpha-SiO_2$  та ізоструктурного берлініту  $AlPO_4$  [7, 8].

Кристалотворення в системах  $Na_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$  досліджували в двох концентраційних розрізах з вихідним масовим вмістом  $Ga_2O_3$ , що становив 15 й 25% (рис. 3).

За результатами хімічного аналізу (див. табл. 1) встановлено, що з розчинів-розплавів систем  $Na_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$ , які містять 15% за масою  $Ga_2O_3$ , кристалізується сполука, що має склад подвійного дифосфату  $NaGaP_2O_7$ . Сполука утворюється в межах мольних співвідношень  $Na_2O/P_2O_5$  від 0,5 до 1,1. При співвідношеннях  $Na_2O/P_2O_5$  від 1,1 до 1,6 розплави не кристалізуються навіть при 600 °C, густина розплавів при цьому досить висока і при подальшому охолодженні вони склюються.

Внесення в натрійфосфатну систему 25% за масою  $Ga_2O_3$  підвищує в'язкість розчинів і також призводить до утворення (за результатами хімічного аналізу) дифосфату  $NaGaP_2O_7$ , який, на відміну від попередньої системи, при співвідношеннях  $Na_2O/P_2O_5$

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики отриманих сполук

Сполука	Сингонія	Просторова група	Параметри кристалічної ґратки, нм			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$ , град
$GaPO_4$	Тригон.	$P3_121$	0,4902	—	1,1021	—
$Ga(PO_3)_3$	Монокл.	$C/c_1$	1,3011	1,8901	0,9315	126,9
$LiGaP_2O_7$	Монокл.	$P2_1$	0,4757	0,7940	0,6868	109,0
$NaGaP_2O_7$	Монокл.	$P2_1/c$	0,7305	0,9802	0,8139	106,8
$KGaP_2O_7$	Монокл.	$P2_1/c$	0,7298	0,9796	0,8148	106,8

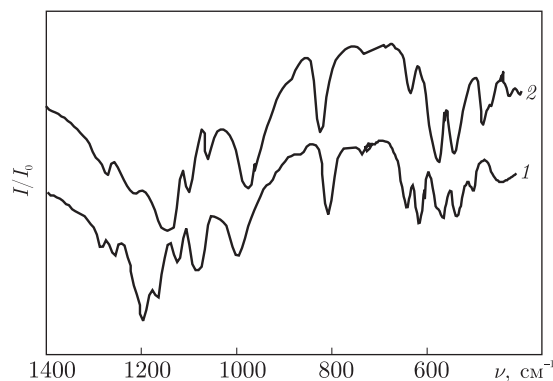


Рис. 4. ІЧ-спектри фосфатів. Криві: 1 —  $\text{NaGaP}_2\text{O}_7$ ; 2 —  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$

від 0,5 до 0,95 кристалізується при більш високих температурах, а в діапазоні 0,95 — 1,15 температури його кристалізації нижчі. Кристалізація відбувається лавиноподібно в усьому об'ємі розплаву.

У системах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$  дослідження проводили в одному концентраційному розрізі з масовим вмістом  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  15% (рис. 3), що пов'язано зі збільшенням в'язкості трикомпонентних оксидних розплавів в ряду лужних металів. Калійфосфатна система відзначається дуже високою густиною розчинів-розплавів, які склуються при підвищенні вмісту оксиду галію, тому вказана вище концентрація  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  є оптимальною для взаємодії в розплавах.

У системах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$  в області мольних співвідношень  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 1,2 також утворюється дифосфат  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$ .

ІЧ-спектри отриманих сполук, що наведені на рис. 4, практично ідентичні один до одного та відрізняються тільки значеннями хвильових чисел коливань тієї або іншої групи.

За результатами рентгенографічних досліджень розраховано параметри кристалічних ґраток подвійних дифосфатів (див. табл. 2).

Дослідження термічної поведінки отриманих у системах  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$  фосфатів проводили в інтервалі температур від 20 до 1000 °С. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв. Всі подвійні дифосфати  $\text{MeGaP}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) плавляться до 1000 °С; температури плавлення та температури зворотних фазових переходів наведені в табл. 3. У ряду  $\text{LiGaP}_2\text{O}_7-\text{NaGaP}_2\text{O}_7-\text{KGaP}_2\text{O}_7$  проявляється закономірність зростання температур плавлення подвійних дифосфатів із збільшенням іонного радіуса лужного металу (див. табл. 3).

Орто- та метафосфат галію мають температури плавлення понад 1000 °С. Для кожного з них зафіксовано зворотні перетворення різних модифікацій.

Енантіотропні поліморфні перетворення спостерігаються також для подвійних фосфатів з лужними металами натрієм та калієм.

Таблиця 3. Температури плавлення та фазових переходів сполук у системах  $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )

Сполука	$t_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Сполука	$t_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{LiGaP}_2\text{O}_7$	—	795	$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$	590	> 1000
$\text{NaGaP}_2\text{O}_7$	840	860	$\text{GaPO}_4$	460	> 1000
$\text{KGaP}_2\text{O}_7$	820	895	—	—	—

Таким чином, за допомогою методів хімічного елементного аналізу, рентгенофазового аналізу, ГЧ спектроскопії встановлено діапазони кристалізації фосфатних сполук та підбрано оптимальні умови для їх отримання. Показано, що на склад синтезованих фосфатів впливають такі фактори: вихідні мольні співвідношення  $Me_2O/P_2O_5$ , концентрація оксиду галію, температура та швидкість охолодження розчинів-розплавів. Утворення сполуки  $Ga(PO_3)_3$  у літій-фосфатній системі було зафіксовано при вихідних масових концентраціях  $Ga_2O_3$  5 та 15%, сполуки  $GaPO_4$  при масовій концентрації  $Ga_2O_3$  25%. Утворення подвійних дифосфатів  $MeGaP_2O_7$  ( $Me$  — Li, Na, K) є характерним для всіх досліджених систем.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — Київ: Наук. думка, 1998. — 297 с.
2. Авалиани М. А. Синтез и исследование фосфатов галлия и индия: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. — Москва, 1982. — 21 с.
3. Нагорный П. Г. Синтез, будова, властивості фосфатів та фторфосфатів лужних та 3d-металів: Дис. . . . д-ра хім. наук. — Київ, 1998. — 290 с.
4. Бойко Р. С., Корнієнко З. І., Нагорний П. Г., Слободяник М. С. Кристалотворення в розплавах системи  $Li_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$  // Доп. НАН України. — 2006. — № 7. — С. 144–148.
5. Дымов А. М., Савостин А. П. Аналитическая химия галлия. — Москва: Наука, 1968. — 256 с.
6. Гиллебрандт В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. — Москва: Химия, 1996. — 1111 с.
7. Powder Diffraction File, Card 10–423, JCPDS. — Swartmore: Int. Center for Diffraction Data.
8. Powder Diffraction File, Card 8–497, JCPDS. — Swartmore: Int. Center for Diffraction Data.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Національний університет біоресурсів  
і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 20.03.2013

Член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, П. Г. Нагорный,  
Р. С. Бойко, А. М. Заславский**

### **Синтез и структура фосфатов щелочных металлов и галлия**

*Проведено дослідження процесів утворення кристалічних фаз в розплавлених оксидних системах  $Me_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$  ( $Me$  — Li, Na, K). Зафіксовано утворення простих і подвійних фосфатів щелочних металів і галію  $Ga(PO_3)_3$ ,  $GaPO_4$ ,  $MeGaP_2O_7$  ( $Me$  — Li, Na, K). Для отриманих сполук були визначені області мольних співвідношень  $Me_2O/P_2O_5$ , концентрація оксиду галію, а також температура кристалізації індивідуальних речовин. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено їх склад, температури плавлення і фазових переходів.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk, P. G. Nagorny,  
R. S. Boiko, O. M. Zaslavskyi**

### **Synthesis and structure of alkali metals and gallium phosphates**

*The study of the crystalline phase formation is carried out for molten oxide systems  $Me_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$  ( $Me = Li, Na, K$ ). Crystallization of simple and double phosphates of alkali metals and gallium,  $GaPO_4$  and  $MeGaP_2O_7$  ( $Me = Li, Na, K$ ), is observed. Ranges of  $Me_2O/P_2O_5$  molar ratio, concentrations of gallium oxide, and the temperature of crystallization are determined for the compounds obtained. The chemical composition, temperatures of phase transitions, and melting points are studied by physical and chemical methods.*