УДК 546.185
DOI: https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).1

Н. Струтинська, д-р хім. наук
e-mail: Strutynska_N@bigmir.net;
А. Співак, студ.;
Р. Кузьмін, пров. інж.;
М. Слободяник, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ АЛЮОДИТОВОГО ТИПУ

Складнооксидні фосфати $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$, $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$, $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ і $Li_{0.25}Na_{1.75}Co_2Fe(PO_4)_3$, що належать до алюодитового структурного типу (моноклинна сингонія, просторова група C2/c) було синтезовано методом розплавного синтезу з подальшим відпалом гомогенних стекол за температури 600 °C. Одержані фази охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Проаналізовано вплив часткового заміщення катіонів натрію катіонами літію в матриці фосфату $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$, а також зменшення кількості катіонів натрію для фаз складу $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ і $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$, на провідні властивості сполук. Встановлено, що збільшення кількості катіонів натрію в каналах алюодитової структури призводить до підвищення питомої провідності на порядок (для $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ за температури 550 °C σ = 0,15 Ом$^{-1}$м$^{-1}$). Синтезовані фази можуть бути використані під час розробки матеріалів із провідними властивостями.

Ключові слова: розплавний метод синтезу, алюодит, імпедансна спектроскопія.

Вступ. Складнооксидні фосфати алюодитового структурного типу (моноклинна сингонія, просторова група C2/C) мають перспективи практичного використання завдяки наявності в них цілого спектру корисних функціональних властивостей – електрофізичних, каталітичних, магнітних та ін. [1–6]. У роботі [7] наведені результати електрохімічного тестування фосфату $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ вказують на перспективи його використання як катодного матеріалу для натрій-іонних батарей.

Кристалічний каркас фосфатів алюодитового структурного типу $X(1)X(2)M(1)M(2)_2(PO_4)_3$ побудований із MO_6-октаедрів і PO_4-тетраедрів, а катіони-компенсатори заряду аніонної підгратки X(1) і X(2) заселяють два типи кристалографічних позицій, розміщених у каналах структури. Зазвичай, у природних сполуках ці позиції заселяють атоми Натрію чи Кальцію. Позиції M(1) і M(2) – це каркасоформуючі та в різних випадках заселені атомами Кобальту, Нікелю, Мангану (II), Феруму (II або III) або комбінацією Феруму(II) і Феруму(III). Одними зі шляхів впливу на властивості складних фосфатів, зокрема й алюодитового структурного типу, є хімічне модифікування кристалічної структури, а також гранулометричного складу кераміки.

Натепер на шляху розробки ефективних функціональних матеріалів на основі зазначених фаз необхідним є з'ясування можливостей реалізації хімічного модифікування структури та встановлення кореляцій між ступенем і різними типами ізо- та гетеровалентного заміщення в матриці на провідні властивості кераміки.

У представленій роботі досліджено можливості реалізації різних типів часткового заміщення атомів як у каркасоформуючих позиціях (збільшення кількості феруму), так і в порожнинних (заміщення катіонів натрію катіонами літію) у вихідній матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$.

Матеріали й методи досліджень. Метод розплавного синтезу застосований для одержання складних фосфатів алюодитового типу складів:

$Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$, $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$,
$Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$.

Методика експерименту передбачала одержання гомогенних розплавів заданого співвідношення елементів. Для цього ретельно перетерті вихідні компоненти: Na_2CO_3 ("ч"), Fe_2O_3 ("х.ч."), CoO ("ч"), Li_2CO_3 ("ч"), H_3PO_4 ("х. ч."). поміщали в платинових тиглях у муфельну піч, нагріту до 1000 °C, для плавлення з подальшим їхнім витримуванням в ізотермічних умовах протягом 2 год для гомогенізації. Отриманий гомогенний розплав швидко заморожували шляхом його виливання на мідний лист. У подальшому одержане скло нагрівали до 600 °C за 2 год і витримували в ізотермічних умовах протягом 2 год для його рекристалізації. Унаслідок цього одержано скло-керамічні зразки, які аналізували та досліджували їхні провідні властивості.

Фазовий склад отриманих зразків встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1°/хв; 2θ = 5,0–90,0°). Тип аніона у складі фосфатів підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровано на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX для зразків запресованих у таблетки з KBr у діапазоні 400–4000 см$^{-1}$. Вимірювання електрофізичних властивостей проводили методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот ν від 30 до 10^7 Гц і температур 150–600 °C. Застосовувався модифікований метод безпосереднього осцилографування кривих синусоїдальної напруги ("Oscilloscopic methods for direct measurement" [8]), за допомогою якого визначалися величини модулю імпеданса – |Z| і фазового зсуву – φ. Величини питомої електропровідності на постійному струмі σ_{dc} визначалися шляхом аналізу імпедансних спектрів – кривих Найквіста.

Результати й обговорення. Досліджено особливості формування фаз в умовах реалізації різних типів (ізота гетероавалентного) заміщення у вихідній матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ алюодитового типу: катіонів натрію чи кобальту (рис. 1).

За даними порошкової рентгенографії для всіх відпалених за 600 °C зразків встановлено утворення монофазних фосфатів, що належать до моноклинної сингонії, просторової групи *C2/c*, що вказує на їхню приналежність до аллюодитового сімейства сполук (рис. 2). Розрахунок параметрів комірок для синтезованих фаз показав тенденцію до їхнього зменшення по мірі зменшення кількості катіонів натрію для твердих розчинів $Na_{2-x}Co_{2-x}Fe_{1+x}(PO_4)_3$ для x = 0,5 і 0,25 порівняно з відповідними для вихідної матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$: a = 11,7589(2) Å, b = 12,4534(2) Å, c = 6,4412(5) Å та β = 113,909(1)°. У випадку фосфату $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ розраховані параметри комірки: a = 11,7572(3) Å, b = 12,4528(4) Å, c = 6,4416(2) Å та β = 113,911(1)° є також дещо меншими порівняно з вихідним $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$, що корелює з частковим заміщенням катіонів натрію меншими за розмірами катіонами літію.

Про присутність ортофосфатного типу аніону у складі синтезованих фаз свідчать коливальні моди в їхніх ІЧ-спектрах: частотний діапазон 900–1100 см$^{-1}$, що належать симетричним та асиметричним валентним коливанням фосфатного тетраедру та відповідні їхні деформаційні коливання в діапазоні 400–600 см$^{-1}$ (рис. 3).

© Струтинська Н., Співак А., Кузьмін Р., Слободяник М., 2020

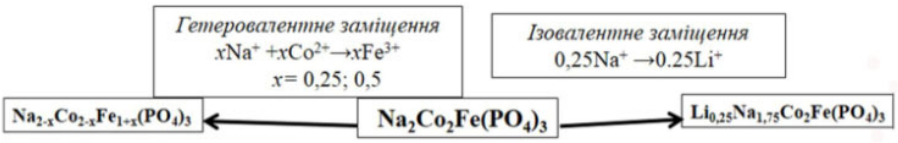

Рис. 1. Принципи досліджених типів заміщення у вихідній матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$

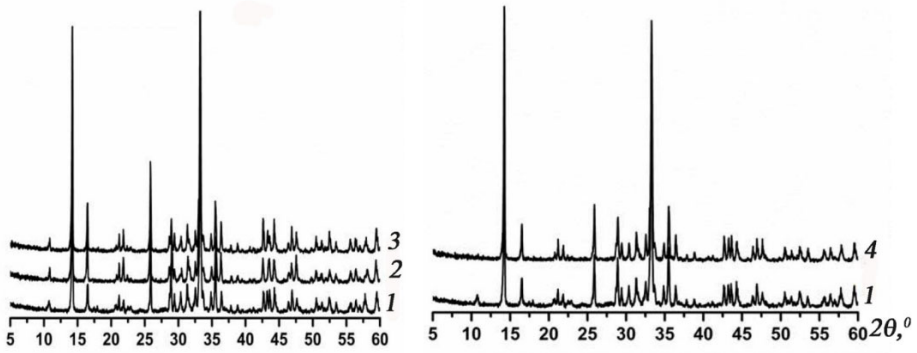

Рис. 2. Порошкові рентгенограми синтезованих фосфатів: $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ (криві 1), $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ (крива 2), $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ (крива 3) і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ (крива 4) (моноклинна сингонія, пр. гр. C2/c)

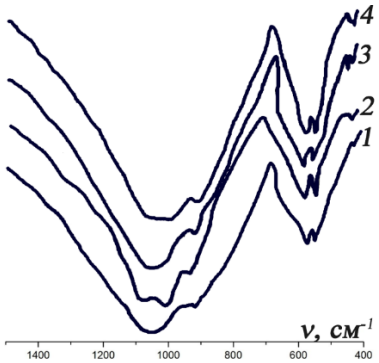

Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ (крива 1), $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ (крива 2), $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ (крива 3) і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ (крива 4)

Отже, одержані результати характеризації синтезованих фаз вказують на формування складних фосфатів алюодитового структурного типу в умовах відпалення стехіометричних стекол. Для синтезованих фосфатів досліджено провідні властивості з метою встановлення кореляції між їхнім складом і властивостями.

Для дослідження провідних властивостей було застосовано метод імпедансної спектроскопії. На основі виміряних величин активних опорів r_{own} і геометричних параметрів дослідженого зразка (L – товщина, S – площа) розраховано значення питомої електропровідності ($\sigma = L/(S \cdot r_{own})$) для фосфатів: $Na_{2-x}Co_{2-x}Fe_{1+x}(PO_4)_3$ (x = 0,5 і 0,25) і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ у діапазоні температур 120–600 °C. Одержані результати наведено на рис. 4. Із графіків залежності питомої провідності від оберненої температури для фосфатів $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ і $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ встановлено тенденцію зростання провідності по мірі збільшення температури, водночас як для фосфату $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$, що містить більше носіїв заряду (катіонів натрію) за температури 550 °C провідність є на порядок вищою та становить 0,15 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ (табл. 1).

Дещо відмінними виявилися результати, одержані у процесі дослідженні фосфату $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$, відмінністю у складі якого щодо вихідної матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ є незначне зменшення кількості носіїв заряду – катіонів натрію та появі еквівалентної кількості вакансій. Як було встановлено, таке несуттєве модифікування призводить до пониження провідності на порядок (табл. 1). Відмінним також виявився характер кривої залежності питомої провідності від оберненої температури (рис. 4б): зростання температури до 170 °C спричиняло незначне збільшення провідності після чого її різке зменшення в температурному інтервалі 190–250 °C і подальше підвищення σ зі збільшення температури (рис. 4б). Однак, значення провідності за температури 550 °C є практично таким самим як і для фосфату $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ (табл. 1). Наявність екстремуму на кривій слід пов'язувати із внеском у загальну провідність двох складових як результату руху катіонів натрію, так і вакансій. У випадку $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ кількість останніх суттєво збільшується, тому, імовірно, значної різниці у внесок обох складових уже не відмічається, хоча загальна провідність не змінюється.

Таблиця 1

Питома провідність синтезованих фосфатів за температури 550 °C

Фосфат	σ, $Ом^{-1}м^{-1}$
$Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$	0,013
$Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$	0,011
$Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$	0,15

Подібний характер температурної залежності питомої провідності із присутністю мінімуму зафіксовано і у випадку фосфату $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ (рис. 4г). Різке зменшення провідності в температурному інтервалі 550–590 °C зумовлене внеском двох складових, лише в цьому випадку – це рух катіонів двох типів із різною "рухливістю" – катіонів натрію й літію. Водночас значення питомої провідності для $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ становить 0,095 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ і є близьким до відповідного значення для вихідної матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ (0,15 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$) (рис. 4в і 4г). Що вказує на незначний вплив присутності "легких" катіонів літію на загальну провідність фази, однак дещо змінюється її характер.

Отже, одержані результати дослідження провідних властивостей синтезованих фосфатів $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$, $Na_{2-x}Co_{2-x}Fe_{1+x}(PO_4)_3$, (де x = 0,5, 0,25) і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ свідчать, що провідність фаз алюодитового структурного типу визначається кількістю катіонів натрію в каналах структури.

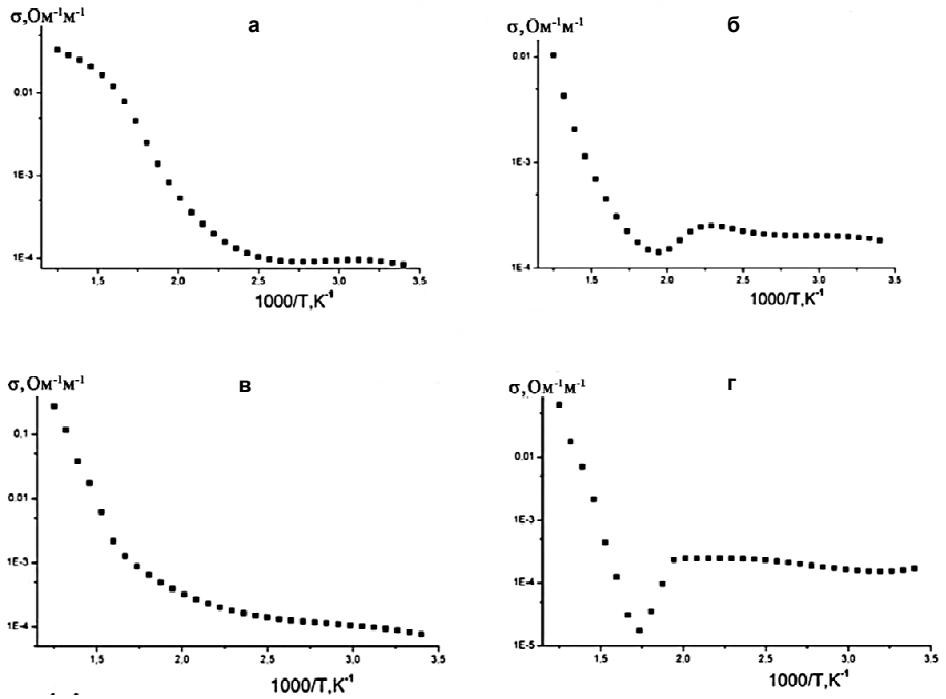

Рис. 4. Температурні залежності питомої електропровідності для синтезованих фосфатів $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ (а), $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ (б), $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ (в) і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ (г)

Висновки. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що у процесі відпалення зразків стехіометричних складів: $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$, $Na_{2-x}Co_{2-x}Fe_{1+x}(PO_4)_3$, (де x = 0,5, 0,25) і $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ за температури 600 °С формуються монофазні складнооксидні фосфати, що належать до алюодитового структурного типу (моноклинна сингонія, просторова група С2/с). Детальний аналіз одержаних результатів виявив, що провідність складних фосфатів алюодитового типу визначається рухом катіонів лужного металу і зменшується зі зменшенням їхньої кількості в каналах структури. У випадку присутності різних типів носіїв заряду відмічено незначне зменшення провідності з підвищенням температури, що може зумовлюватися їхнім взаємним блокуванням.

Список використаної літератури

1. Dwibedi D. Alluaudite Battery Cathodes / D. Dwibedi, P. Barpanda, A. Yamada // Small Methods. – 2020. – V. 4, Is. 7. – 2000051.

2. Dwibedi D. Alluaudite $NaCoFe_2(PO_4)_3$ as a 2.9 V Cathode for Sodium-Ion Batteries Exhibiting Bifunctional Electrocatalytic Activity / D. Dwibedi, R. Gond, P. Barpanda // Chemistry of Materials. – 2019. – V. 31, Is. 18. – P. 7501–7509.

3. Kacimi M. Structural features of $AgCaCdMg_2(PO_4)_3$ and $AgCd_2Mg_2(PO_4)_3$, two new compounds with the alluaudite-type structure, and their catalytic activity in butan-2-ol conversion / M. Kacimi, M. Ziyad, F. Hatert // Materials Research Bulletin. – 2005. – V. 40, Is. 4. – P. 682–693.

4. Synthesis and Structural, Electrical, and Magnetic Properties of New Iron-Aluminum Alluaudite Phases β-$Na_2Ni_2M(PO_4)_3$ (M = Fe and Al) / D. Harbaoui, M. M. S. Sanad, C. Rossignol, K. Hlil El, N. Amdouni, S. Obbade // Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56, Is. 21. – P. 13051–13061.

5. Liu D. Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical Properties of Alluaudite $Na_{1.702}Fe_3(PO_4)_3$ as a Sodium-Ion Battery Cathode / D. Liu, G. T. R. Palmore // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – V. 5, Is. 7. – P. 5766−5771.

6. Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $Na_4NiFe(PO_4)_3$ and $Na_2Ni_2Fe(PO_4)_3$ / R. Essehli, B. El. Bali, S. Benmokhtar, K. Bouzianec, B. Manound, M. A. Abdalslame, H. Ehrenberg // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509, Is. 4. – P. 1163–1171.

7. Alluaudite $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries / R. Essehli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, K. Maher, A. Abouimrane, B. Orayech, S. Calder, X. L. Zhou, Z. Zhou, Y.-K. Sun // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44, Is. 17. – P. 7881–7886.

8. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov (Ed.), J. R. Macdonald (Ed). – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2005.

References

1. Dwibedi D., Barpanda P., Yamada A. Small Methods, 2020, 4(7), 2000051.

2. Dwibedi D., Gond R., Barpanda P. Chem. Mater., 2019, 31(18), 7501–7509.

3. Kacimi M., Ziyad M., Hatert F. Mater. Res. Bull., 2005, 40(4), 682–693.

4. Harbaoui D., Sanad M. M. S., Rossignol C., Hlil El K., Amdouni N., Obbade S. Inorg. Chem., 2017, 56(21), 13051–13061.

5. Liu D., Palmore G.T.R. ACS Sustain. Chem. Eng., 2017, 5, 5766−5771.

6. Essehli R., Bali B.El , Benmokhtar S., Bouzianec K., Manound B., Abdalslame M. A., Ehrenberg H. J. Alloys Compd., 2011, 509, 1163–1171.

7. Essehli R., Belharouak I., Ben Yahia H., Maher K., Abouimrane A., Orayech B., Calder S., Zhou X. L., Zhou Z., Sun Y-K. Dalton Trans., 2015, 44, 7881–7886.

8. Barsoukov E. (Ed.), Macdonald J.R. (Ed.) Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Надійшла до редколегії 14.05.2020

N. Strutynska, Dr. Sci.,
Strutynska_N@bigmir.net,
A. Spivak, stud.,
R. Kuzmin, senior Eng.,
M. Slobodyanik, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS, INVESTIGATION AND CONDUCTIVE PROPERTIES OF ALLUAUDITE-RELATED PHASES

Complex oxide phosphates $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$, $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$, $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ and $Li_{0.25}Na_{1.75}Co_2Fe(PO_4)_3$, belonging to the alluaudite structural type (monoclinic system, space group C2/c) were synthesized by the melting method with further annealing of the homogenous glasses at a temperature 600°C. According to powder X-ray diffraction data the partial substitution of sodium cations by lithium cations in the initial phosphate matrix $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ led to decreasing of lattice parameters for $Li_{0.25}Na_{1.75}Co_2Fe(PO_4)_3$ (a = 11.7572(3) Å, b = 12.4528(4) Å, c = 6.4416(2) Å and β = 113.911(1)°). The FTIR-spectroscopy results confirmed the presence of PO_4-tetrahedra in the composition of prepared phases. Modes in the regions of 400–600 cm^{-1} and 900–1000 cm^{-1} were assigned to symmetric and asymmetric stretching vibrations of phosphate tetrahedron in the alluaudite-type structure, respectively. The effect of partial substitution of sodium cations by lithium cations in the phosphate matrix $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ as well as the decrease of sodium cations amounts in the alluaudite-related structure for the phases of $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ and $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ on the conductive properties of compounds were analyzed. It was found that increasing of sodium cations amount in the channels of the alluaudite-related structure leads to an increase of the specific conductivity from 0.011 $Om^{-1}m^{-1}$ for

$Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ to 0.15 $Om^{-1}m^{-1}$ for $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ at a temperature of 550 °C. It was also found that partial substitution of sodium cations by lithium cations in the initial phosphate matrix $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ no significant influence on conductivity of phase $Li_{0.25}Na_{1.75}Co_2Fe(PO_4)_3$ (σ = 0.095 $Om^{-1}m^{-1}$ at a temperature of 550 °C). In the case of phosphates $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ and $Li_{0.25}Na_{1.75}Co_2Fe(PO_4)_3$ decreasing of conductive properties in the temperature ranges 190–250 °C and 550–590 °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. Струтинская, 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

Сложнооксидные фосфаты $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$, $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$, $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ и $Li_{0.25}Na_{1.75}Co_2Fe(PO_4)_3$, которые принадлежат к алюодитовому структурному типу (моноклинная сингония, пространственная группа C2 /c), были синтезированы методом расплавного 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 $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$, а также уменьшение количества катионов натрия для фаз составов $Na_{1.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ и $Na_{1.75}Co_{1.75}Fe_{1.25}(PO_4)_3$ на электропроводящие свойства соединений. Установлено, что увеличение количества катионов натрия в каналах алюодитовой структуры приводит к повышению удельной проводимости на порядок (для $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ σ = 0,15 $Ом^{-1}м^{-1}$ при температуре 550 °C). Синтезированные фазы могут быть использованы при разработке материалов с проводящими свойствами.

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

УДК 546.655.3 + 546.185
DOI: https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).2

К. Климишина, студ.,
katherineklim11@gmail.com,
К. Теребіленко, канд. хім. наук,
Н. Струтинська, д-р хім. наук,
М. Слободяник, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РОЛЬ КОМБІНОВАНИХ СОЛЬОВИХ 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 Na/P = 1,67 за вмісту NaF 30–45 % мол., а для молібдатних – 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 $Na_3Ce(PO_4)_2$ 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 складнооксидні матриці із загальною формулою $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$ (де M^I – лужний метал, а M^{III} – рідкісноземельний метал) завдяки ізольованості кисневих поліедрів, що входять до їхнього складу, високій хімічній і термічній стійкості, що обумовлює широке коло їх застосувань. Наприклад, полікристалічний $Na_3Ce(PO_4)_2$ 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 $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$, де M^I – Na, K; M^{III} – La,Gd, Nd, Ce), що леговані іонами європію(III) і тербієм(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 $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ (M^{III} – 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 $M^{III}PO_4$ [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 $Na_3La(PO_4)_2$ люмінесцентними активаторами. Для широкого впровадження такої технології в керованому синтезі люмінофорів необхідним є зниження робочих температур синтезу шляхом введення додаткових інертних флюсів з обов'язковим встановленням їхньої ролі та впливу на результати кристалізації таких бінарних розплавів.

Метою представленої роботи є підбір оптимальних умов одержання подвійного фосфату $Na_3Ce(PO_4)_2$

© Климишина К., Теребіленко К., Струтинська Н., Слободяник М., 2020