

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 NaFePO_4 , а також перекристалізації гематитової модифікації Fe_2O_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 FeO_4 , FeO_5 або 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”), Fe_2O_3 (“х. ч”), 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 FeO або Fe_2O_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.

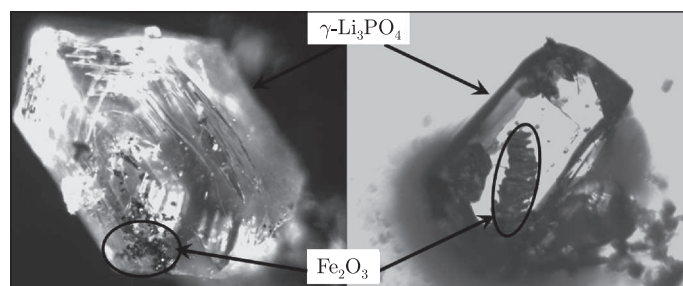


Рис. 1. Монокристали $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ з включеними кристалами Fe_2O_3

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 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2$ град/хв; для діапазонів кутів 2θ від $5,0$ до $90,0^\circ$) та ІЧ спектроскопії (спектрометр PerkinElmer Spectrum BX у пресованих таблетках з KBr для діапазону частот від 400 до 4000 см^{-1}).

Фазовий аналіз продуктів взаємодії отриманих у системах $M^{\text{I}}\text{PO}_3\text{--FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{--}M^{\text{I}}\text{Cl}$ 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 LiPO_3 та FeO або Fe_2O_3 у розплав LiCl при температурі 650°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 Fe_2O_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. Pmnb) та для Fe_2O_3 : $a = 0,5033$, $c = 1,3740$ нм (ромбоєдрична сингонія, пр. гр. 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 см^{-1} відповідають симетричним і асиметричним (ν_s і ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{--}690\text{ см}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням [12]. У даному випадку встановлені умови співкристалізації

Таблиця 1. Склад продуктів взаємодії суміші $M^{\text{I}}\text{PO}_3$ й $\text{FeO(Fe}_2\text{O}_3)$ у розплавах $M^{\text{I}}\text{Cl}$ 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	NaFePO_4
	1,0	
K	0,5	Аморфна складова + Fe_2O_3
	1,0	

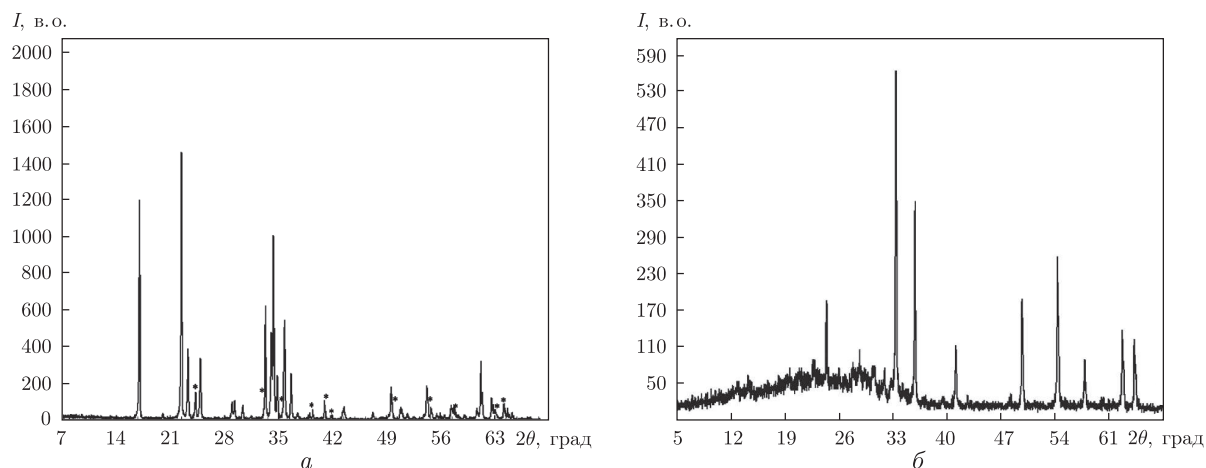


Рис. 2. Рентгенограми продуктів взаємодії: γ - Li_3PO_4 й Fe_2O_3 (показано зірочками) (а) та аморфної компоненти та кристалічного Fe_2O_3 (б)

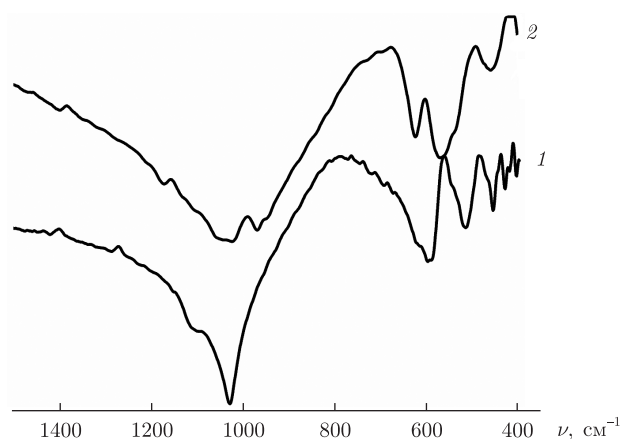


Рис. 3. Інфрачервоні спектри ортофосфатів: 1 — γ - Li_3PO_4 ; 2 — NaFePO_4

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

Для натрійвмісної системи встановлено, що в результаті взаємодії NaPO_3 й FeO або Fe_2O_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 коливань в ІЧ-спектрі 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. Pnma), а розраховані параметри елементарної комірки: $a = 0,8990$, $b = 0,6862$, $c = 0,5047$ нм добре корелюють з відповідними, наведеними для NaFePO_4 у базі порошкових даних (PDF2 №00-089-0816).

При внесенні суміші KPO_3 й FeO або Fe_2O_3 у хлоридний калієвмісний розплав при 800°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 літієвмісних систем, гематитовій модифікації Fe_2O_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 $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ та $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ з відповідним розплавом $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ 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 $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ і $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ у розплавах $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ 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 літіє- й калієвмісних систем характерним є окиснення феруму до тривалентного стану та перекристалізація гематитової модифікації Fe_2O_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 (Fe_2O_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 NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine 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 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 NaFePO_4 // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – **177**. – P. 1729–1733.
7. Zaghib 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 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 Na_2O and K_2O 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 γ - 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 NaFePO_4 , а также перекристаллизации гематитовой модификации Fe_2O_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 NaFePO_4 and the crystallization of hematite type Fe_2O_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.