

Н.Ю.Струтинська, М.О.Бондаренко, І.В.Затовський, Є.В.Одинець, М.С.Слободяник

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ ЦЕОЛІТОВОГО ТИПУ
У СИСТЕМІ $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$)**

Досліджено особливості кристалоутворення у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) (мольні співвідношення $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 , $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ і $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$). Встановлено умови формування складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Результати порошкової рентгенографії, електронної й ІЧ-спектроскопії свідчать про приналежність синтезованих ортофосфатів до цеолітового структурного типу, а термічний аналіз для $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ свідчить, що температури їх плавлення є вищі за 1150°C .

ВСТУП. Інтерес до складних фосфатів лужних та полівалентних металів з цеолітовим (ABW-типом) структури обумовлений перспективами їх застосування в каталізі, а також в якості стійких кристалічних матриць для захоплення радіоактивних іонів. У загальному випадку їх склад відображає формула $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{NH}_4, \text{K, Rb, Tl, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Mn, Zn}$), а особливістю структури є тетраедричне оксигенове оточення двовалентного металу [1–11]. Зв'язування тетраєдрів $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ і PO_4 спільними оксигеновими вершинами приводить до формування шести- і восьмичленних циклів та порожнин, в яких розміщені катіони-компенсатори заряду аніонної ґратки. Слід відмітити, що більшість рубідійвмісних фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ одержано в результаті твердофазної взаємодії [4, 6–8] або гідротермального синтезу [2]. Мета даного дослідження — з'ясування можливості формування фосфатів з цеолітовим типом структури на основі галію та двовалентних металів за участю рубідію. Вибір полівалентних металів базувався на їх можливості знаходження в тетраедричному оксигеновому оточенні.

У даній роботі розглянуто результати дослідження взаємодії у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) за мольних співвідношень $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$, $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$ у температурному інтервалі від 680 до 1000°C . Синтезовані фосфати охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії, ІЧ-і електронної спектроскопії та термогравіметрії (ТГ і ДТА).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Взаємодію у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) (мольні співвідношення $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 , $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ та $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$) досліджували в умовах спонтанної кристалізації гомогенних розчинів-розплавів при їх охолодженні від 1000 до 680°C .

Використано наступні реагенти: RbH_2PO_4 (х.ч.), Rb_2CO_3 (х.ч.) та оксиди металів: MgO (ч.), CoO (ч.д.а.), ZnO (ч.д.а.), NiO (ч.д.а.), CuO (ч.), Ga_2O_3 (х.ч.). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці та розплавляли у платинових тиглях при температурі 1000°C . Одержані розплави витримували в ізотермічних умовах протягом години для розчинення оксидів, з подальшою їх кристалізацією у спонтанному режимі зі швидкістю $20-40^\circ/\text{год}$ до температур $750-680^\circ\text{C}$. Розчинення оксидів та початок утворення кристалічних фаз фіксували шляхом періодичного відбору проб, які після відмивання водою аналізували методами оптичної та ІЧ-спектроскопії. Після різкої зміни в'язкості розплавів припиняли охолодження, а утворені кристали відмивали від залишків плаву дистильованою водою.

Фазовий склад продуктів взаємодії встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії, а ступінь конденсації фосфатного аніона у їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії. Склад нових сполук визначено за даними атомно-емісійного аналізу. Дифрактограми одержано на порошковому дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5.0-90.0^\circ$). Інфрачервоні спектри за-

писано на спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum BX для зразків, запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Електронні спектри дифузного відбиття реєстрували на UV-VIS спектрометрі Specord-40M у діапазоні частот $12000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$. Елементний аналіз проведено за допомогою атомно-емісійної спектроскопії на оптичному емісійному спектрометрі з індукційно зв'язаною плазмою OES-ICP-ICAP 6500 DUO, термогравіметричний аналіз — на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H (зразок нагрівали в атмосфері аргону зі швидкістю 10 °C/хв від кімнатної температури до 1150 °C , витримували 30 хв за цієї температури, з подальшим охолодженням до 600 °C). В якості стандартного матеріалу для порівняння застосовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для досліджених систем $\text{Rb}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn) за значень мольних співвідношень $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ та $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$ встановлено умови кристалізації складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$.

При охолодженні розчинів-розплавів у метафосфатному розрізі $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ до температури 900 °C зафіксовано формування кристалів у вигляді об'ємних шестигранників (рис. 1), безбарвних у випадку цинку та магнію, синіх для кобальту та фіалкових для нікелю. Подальше охолодження до 780 °C призводило до збільшення розмірів кристалів. В ІЧ-спектрах синтезованих

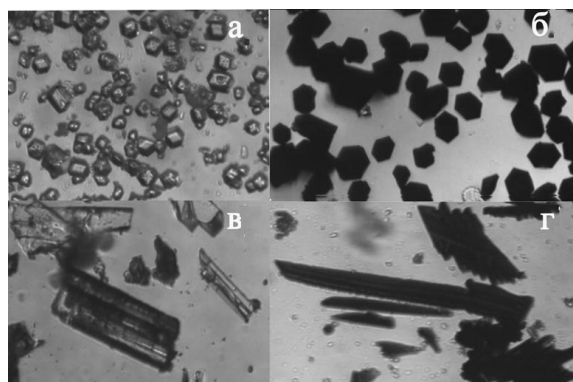


Рис. 1. Мікрофотографії ортофосфатів: $\text{Rb}_2\text{Mg}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (б), RbZnPO_4 (в), RbCoPO_4 (г).

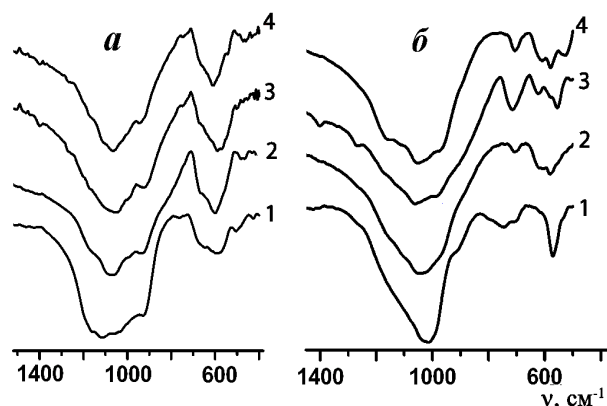


Рис. 2. Інфрачервоні спектри ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (б); M^{II} — Mg (1), Co (2), Ni (3), Zn (4).

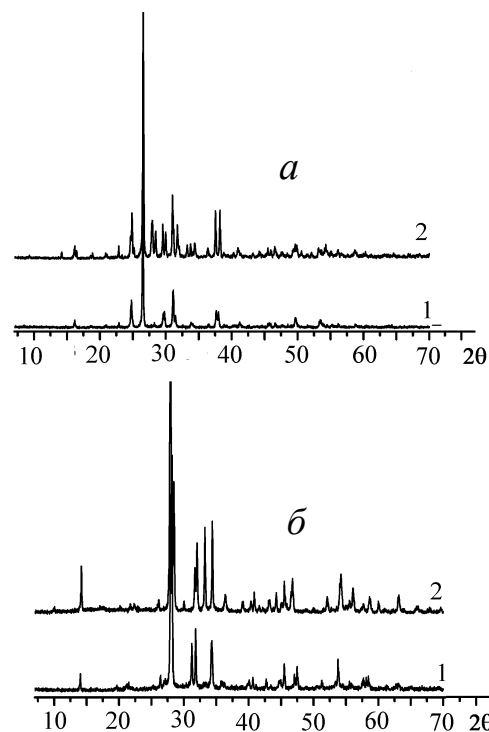


Рис. 3. Приклади порошкових рентгенограм складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (б), M^{II} — Co (1), Zn (2).

сполук набір коливальних мод свідчить про присутність в їх складі ортофосфатного типу аніона; дві широкі смуги в області частот $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{--}650\text{ см}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням (рис. 2). За да-

Розраховані параметри елементарних комірок для складних ортофосфатів $Rb_2M^{II}_2Ga(PO_4)_3$ (кубічна сингонія) та $RbM^{II}PO_4$ (орторомбічна сингонія)

Фосфат	a , Å	Фосфат	a , Å	b , Å	c , Å
$Rb_2Mg_2Ga(PO_4)_3$	13.463(2)	$RbMgPO_4$	8.934(5)	8.850(1)	5.428(9)
$Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3$	13.523(5)	$RbCoPO_4$	8.977(2)	8.849(2)	5.423(1)
$Rb_2Ni_2Ga(PO_4)_3$	13.462(7)	$RbNiPO_4$	9.090(7)	8.885(5)	5.230(5)
$Rb_2Zn_2Ga(PO_4)_3$	13.523(8)	$RbZnPO_4$	8.918(1)	8.824(5)	5.378(5)

ними порошкової рентгенографії встановлено монофазність одержаних фосфатів (рис. 3) і їх ізоструктурність між собою та до одержаних раніше цезійвмісних сполук $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ (M^{III} — Fe, Al, Ga; M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn) [12]. Рентгенограми індексовано в кубічній сингонії (пр.гр. $Ia3d$), а розраховані параметри комірки наведено у таблиці. Елементний аналіз показав однакові для усіх сполук мольні співвідношення $Rb : M^{II} : Ga : P = 2 : 2 : 1 : 3$. Таким чином, встановлено формування складних ортофосфатів складу $Rb_2M^{II}_2Ga(PO_4)_3$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Zn). У випадку кристалізації купрумвмісного розчину-розплаву у розрізі мольних співвідношень $Rb_2O/P_2O_5 = 1.0$, $Ga/P = 0.3$ та $Ga/Cu = 1.0$ до температури застигання розплаву ($680^\circ C$) формування кристалічних фаз не відбувалося.

У випадку збільшення лужності розплаву до значень $Rb_2O/P_2O_5 = 1.2$ спостерігалось підвищення його розчинної здатності по відношенню до суміші оксидів галію та двовалентних металів. Гомогенні розплави одержували вже після 20 хв нагрівання вихідної шихти при $1000^\circ C$. Також суттєво понижувалась і температура початку кристалоутворення. Так, лише при охолодженні до $680^\circ C$ зафіксовано утворення кристалів у вигляді пластин, забарвлення яких визначалося природою двовалентного металу (рис. 1). За даними порошкової рентгенографії встановлено формування подвійних ортофосфатів $RbM^{II}PO_4$ з цеолітовим типом структури (рис. 3). Розраховані параметри їх елементарних комірок добре корелюють з наведеними в літературі. В їх ІЧ-спектрах широка смуга у частотній області $1100\text{—}990\text{ см}^{-1}$ (симетричні та асиметричні коливання PO_4 -тетраедра — ν_s і ν_{as}) та відповідних деформаційних коливань ($650\text{—}690\text{ см}^{-1}$) свідчать про присутність ізольованих PO_4 -

аніонів (рис. 2). Цікавою особливістю ІЧ-спектрів, як $RbM^{II}PO_4$, так і $Rb_2M^{II}_2Ga(PO_4)_3$, що містять у своєму складі ізольовані PO_4 -тетраедри, є присутність смуги близько 750 см^{-1} , характерної для сполук з конденсованим типом аніона (коливанням P—O—P) (рис. 2). Як вже зазначалося, кристалічний каркас $RbM^{II}PO_4$ побудований з двох типів тетраедрів $M^{II}O_4$ та PO_4 , які поєднані між собою спільними вершинами.

Очевидно, що смуга при 750 см^{-1} відповідає асиметричним коливанням P—O— M^{II} містка.

Про присутність двовалентного металу в тетраедричному оксигеновому оточенні у вперше синтезованих фосфатах $Rb_2M^{II}_2Ga(PO_4)_3$, зокрема у $Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3$, свідчить асиметрична смуга в області $400\text{—}700\text{ см}^{-1}$ у його спектрі дифузного відбиття, що відповідає одноелектронному переходу $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (рис. 4). Подібна смуга у спектрі також спостерігається і у випадку $RbCoPO_4$, для якого раніше за результатами структурних досліджень встановлено присутність кобальту в тетраедричному оксигеновому оточенні [2].

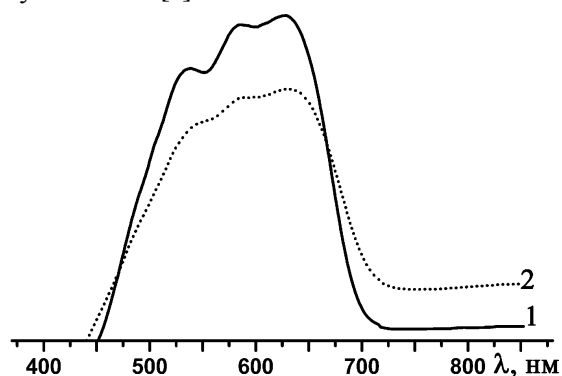


Рис. 4. Електронні спектри дифузного відбиття: $Rb_2Co_2Ga(PO_4)_3$ (1) та $RbCoPO_4$ (2).

Аналіз літературних даних показав, що синтезовані складні ортофосфати $Rb_2M^{II}_2Ga(PO_4)_3$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Zn), як і раніше одержані цезійвмісні аналоги, належать до структурного типу мінералу полуциту $CsAlSi_2O_6$ [13]. Кристалічний каркас останнього, як і у випадку цеолітів, формують оксигенові тетраедри, а особливістю структури $CsAlSi_2O_6$ є існування однієї спільної кристалографічної позиції для атомів алюмінію

та силіцію. Тетраедри AlO_4 та SiO_4 поєднані між собою через оксигенові вершини з утворенням кілець, а атоми цезію розміщені в порожнинах каркасу.

За даними термічного аналізу для $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{-Ga}(\text{PO}_4)_3$ встановлено рівномірну втрату маси до 200°C ($\Delta m = 3\%$), що слід пов'язувати з видаленням сорбованої води. З подальшим підвищенням температури від 200 до 1150°C втрата маси складає 3.5% мас. Подібні процеси рівномірного видалення сорбованої води, що може потрапляти в порожнини каркасу під час відмивання зразка від залишків розплаву водою, є досить характерними для сполук з цеолітовим типом структури. Також було встановлено, що температура плавлення $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ перевищує 1150°C .

Таким чином, одержані результати дослідження особливостей взаємодії у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) свідчать, що склад кристалічних фаз суттєво залежить від мольного співвідношення $\text{Rb}_2\text{O/P}_2\text{O}_5$ у вихідному розплаві. Показано можливість одночасної стабілізації тетраедричного оксигенового оточення галію та двовалентного металу за участю рубідію, що передбачає формування каркасів цеолітового типу. Оптимізовані умови одержання кристалів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{-Ga}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ у подальшому можуть бути використані для одержання термічностійких матеріалів з каталітичними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности кристаллообразования в растворах-расплавах системы $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) (мольные соотношения $\text{Rb}_2\text{O/P}_2\text{O}_5 = 1.0$ и 1.2 , $\text{Ga/P} = 0.3$ и $\text{Ga/M}^{\text{II}} = 1.0$). Установлены условия формирования сложных ортофосфатов $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Результаты порошковой рентгенографии, электронной и ИК-спектроскопий свидетельствуют, что син-

тезированные ортофосфаты принадлежат к цеолитовому структурному типу, а термический анализ для $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ показал, что температуры их плавления выше 1150°C .

SUMMARY. The peculiarities of crystal formation in self-flux system $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – Mg, Co, Ni, Cu, Zn) (molar ratios $\text{Rb}_2\text{O/P}_2\text{O}_5 = 1.0$ or 1.2 , $\text{Ga/P} = 0.3$ and $\text{Ga/M}^{\text{II}} = 1.0$) have been determined. The conditions of crystallization of complex phosphates $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ were founded. The results of powder X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy indicate that the obtained complex phosphates belong to zeolite structure type. According to the thermal analysis the melting temperatures for $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ are above 1150°C .

ЛІТЕРАТУРА

1. *Le So-N., Navrotsky A.* // J. Solid State Chem. -2008. -**181**. -P. 20—29.
2. *Feng P., Bu X., Tolbert S.H., Stucky G.D.* // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -**119**. -P. 2497—2504.
3. *Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S.* // Acta Crystallogr., Sect. E. -2009. -**65**. -P. i58.
4. *Benhamou R.A., Wallez G., Loiseau P. et al.* // J. Solid State Chem. -2010. -**183**. -P. 2082—2086.
5. *Henry P.F., Weller M.T., Hughes R.W.* // Inorg. Chem. -2000. -**39**. -P. 5420—5421.
6. *Galoisy L., Calas G.* // Mater. Res. Bull. -1993. -**28**. -P. 221—228.
7. *Henry P.F., Hughes R.W., Ward S.C., Weller M.T.* // Chem. Commun. -2000. -P. 1959—1960.
8. *Yahia H. B., Gaudin E., Darriet J.* // J. Alloys Compd. -2007. -**442**. -P. 74—76.
9. *Elouadi B., Elammari L., Ravez J.* // Ferroelectrics. -1984. -**56**. -P. 1021—1024.
10. *Blum D., Peuzin J.C., Henry J.Y.* // Ibid. -1984. -**61**. -P. 265—279.
11. *Sawada A., Azumi T., Ono T. et al.* // Ibid. -2003. -**291**. -P. 3—10.
12. *Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.* // Доп. НАНУ. -2011. -№ 5. -С. 150—154.
13. *Newnham R.E.* // Amer. Mineral. -1967. -**52**. -P. 1515—1518.