



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60024 (13) U  
(51) МПК

C01B 25/16 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ОРТОФОСФАТУ НАТРІЮ-ФЕРУМУ(III)-ТАНТАЛУ(V)

1

(21) u201013379

(22) 10.11.2010

(24) 10.06.2011

(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.

(72) УЩАПІВСЬКА ТЕТЯНА ІВАНІВНА,  
СЛОБОДЯНИК МИКОЛА СЕМЕНОВИЧ,  
ЗАТОВСЬКИЙ ІГОР ВІКТОРОВИЧ, КОПІЛЕВИЧ  
ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ  
УКРАЇНИ

2

(57) Спосіб одержання твердого розчину ортофосфату натрію-феруму(III)-танталу(V) загальної формули  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_2\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ , де  $x=1,0\div 1,2$ , який відрізняється тим, що синхронну кристалізацію фосфатів заданого складу із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами феруму(III) та танталу(V), здійснюють шляхом пониження температури з  $1050^\circ\text{C}$  до  $720^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $50^\circ\text{C}/\text{год.}$  з наступним відмиванням монокристалів від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушуванням їх при кімнатній температурі.

Корисна модель відноситься до нових неорганічних речовин, а саме кристалічних потрійних ортофосфатів, що у твердому монокристалічному стані мають задане стехіометричне співвідношення між йонами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  відповідно до складу середньої солі. Це є важливою ознакою індивідуального речовинного складу монокристалів складних фосфатів зі структурою КТР, лангбейніту та фосфатоніобатних бронз, що в подальшому може бути застосовано для потреб оптики нелінійних середовищ та електроніки, для розробки твердих електродів, каталізаторів, жаростійких композиційних та інших функціональних матеріалів (Преснякова М.В. Новые фосфаты ниобия, тантала и циркония. Синтез, строение, поведение при нагревании // Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. - Н.Новгород, 2004. - 140с; Тарнопольский В.А., Ярославцев А.Б. Твердофазный синтез и протонная проводимость кислого фосфата тантала, легированного катионами олова // Журнал неорганической химии. - 2005. - Т.50. - №8. - С.1221-1224; Орлов В.М. Исследование и разработка материалов на основе тантала и ниобия для электронной техники // Автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.16.03. - Санкт-Петербург, 2000. - 37с.).

Відомі природні кристалічні фосфати, що відносяться до подвійних і потрійних солей натрію і заліза, наприклад, алюодит - фосфат натрію,

заліза і марганцю  $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3[\text{PO}_4]_3$  (uk.wikipedia.org/wiki/Алюодит).

Відомі умови утворення монокристалів ортофосфату натрію-феруму(III), наприклад складу  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , способом спонтанної кристалізації із лужнофосфатних розплавів (Теребіленко К.В. Синтез складнооксидних сполук тривалентних металів з лужнофосфатномолібдатних (вольфраматних) розплавів. Дис. канд. хим. наук: 02.00.01. - К., 2009, С.38-42; Pintard-Screpel M., d'Yvoire F., Remy F. Polymorphisme et conduction ionique du phosphate  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . // C.r Acad. sci. - 1978. - V. C286. - P.381-384.). Розроблено також спосіб одержання високотемпературних протонівмісних подвійних фосфатів кальцію з залізом  $\text{Ca}_9\text{FeH}_x(\text{PO}_4)_7$  та міддю  $\text{Ca}_{9,5}\text{CuH}_x(\text{PO}_4)_7$  (Патент Росії №2229436, СО1В25/32. -Опубл. 27. 05. 2004).

Відомі подвійні ортофосфати лужних металів і танталу складу  $\text{Li}_{0,25}\text{Ta}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$  (М. В. Суханов и др. // Кристаллография. - 2008. - Т. 53, N 6. - С.1031-1037).

Встановлено, що гетеровалентне заміщення  $\text{Fe(III)}$  у фосфаті натрію-феруму на 4а-елементи (Zr, Nb) сприяє утворенню монокристалів з покращеними механічними і фізико-хімічними властивостями (Бабарик А.А. Синтез та властивості складних фосфатів на основі ніобію та танталу. Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01. - К., 2008, 18с.; Огородник І.В. Складні фосфати

(13) U

(11) 60024

(19) UA

титану, цирконію та гафнію. Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.01. - К., 2008, 20с.).

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є спосіб отримання керамік сегнетоелектричних подвійних калійних фосфатів танталу-ніобію складу  $K_yTa_{2-x}Nb_xPO_8$  ( $x=0,157-1,960$ ,  $y=0,10-0,33$ ), який передбачає змішування калієвмісного, фосфоровмісного, ніобій- та танталовмісного компонентів у розчиненому стані, відділенні осаду і просушуванні його на повітрі при температурі  $180-220^\circ\text{C}$  з наступним нагріванням до температур  $350-1000^\circ\text{C}$  протягом 10-15 хвилин з одночасною дією на нього тиском  $2,0-2,5\text{ ГПа}$  (Деклараційний патент на винахід №62237А, С01G33/00 Спосіб отримання керамік сегнетоелектричних подвійних калійних фосфатів танталу-ніобію ( $K_yTa_{2-x}Nb_xPO_8$  ( $x=0,157-1,960$ ,  $y=0,10-0,33$ )) / В.В.Лісняк, Д.А.Стратійчук, Н.В.Стусь, Т.І.Смірнова - Опубл. 15.12.2003, бюл. №12).

Недоліком найближчого аналогу стосовно об'єкту, що заявляється, є неможливість одержання твердого розчину ортофосфату натрію-феруму(III)-танталу(V) за вказаною процедурою внаслідок ряду причин:

- неможливість одержання продукту потрібного компонентного складу;
- складність технології синтезу внаслідок одночасного використання високих температури і тиску;
- можливість забруднення цільового продукту домішками початкових реагентів, які використовуються для осадження складних фосфатів та відсутність умов досягнення високої хімічної чистоти синтезованих сполук;
- недостатня величина монокристалів, що утворюються за способом найближчим аналогом.

Корисною моделлю ставиться завдання одержати у монокристалічному стані твердий розчин ортофосфату натрію-феруму(III)-танталу(V) із заданим співвідношенням катіонів металів та окремими монокристалами.

Поставлене завдання досягається тим, що кристалічний твердий розчин  $Na_{3-2x}Fe_{2-x}Ta_x(PO_4)_3$  ( $1,0 < x < 1,2$ ) одержують синхронною його кристалізацією із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами феруму(III) та танталу(V). Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмиваються від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушуються при кімнатній температурі.

Синтез виконують в наступному порядку: наважки  $NaPO_3$  та  $NH_4H_2PO_4$ , (взяті для досягнення мольного співвідношення  $Na/P=0,8-1,0$ ), перемішують в агатовій ступці до однорідного стану, одержану механічну суміш попередньо нагрівають до видалення із системи амоніаку, після чого прожарюють в платиновому тиглі годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичують розплав оксидами феруму (III) та танталу (V). Розплави витримують п'ять годин до повної гомогенізації у системі при температурі  $1050^\circ\text{C}$ , періодично перемішуючи. Кристалізують розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ\text{C}$  до  $720^\circ\text{C}$  зі

швидкістю  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Отримують тверді розчини складу  $Na_{3-2x}Fe_{2-x}Ta_x(PO_4)_3$ , де  $x=1,0-4,2$ .

Приклад 1.

Наважки  $NaPO_3$  (9,05г) та  $NH_4H_2PO_4$  (2,5г), взяті для досягнення пропорції  $Na/P=0,8$  моль/моль, перемішували в агатовій ступці до однорідного стану. Одержану механічну суміш нагрівали до видалення із системи амоніаку, після чого прожарювали в платиновому тиглі годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичували розплав оксидами феруму (III) (1,12г) та танталу (V) (2,25г), взятих для досягнення пропорції  $Fe/Ta=1,0$  моль/моль. Розплав витримували п'ять годин до повної гомогенізації системи при температурі  $1050^\circ\text{C}$ , періодично перемішуючи. Кристалізували розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ\text{C}$  до  $720^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивали від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушували при кімнатній температурі. Отримали монокристали потрібного фосфату складу  $Na_{0,6}Fe_{0,8}Ta_{1,2}(PO_4)_3$ .

Приклад 2.

Наважку  $NaPO_3$  (11,6г), взятую з розрахунку мольного співвідношення  $Na/P=1,0$ , перемішували в агатовій ступці до однорідного стану, а потім прожарювали в платиновому тиглі годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичували розплав оксидами феруму (III) (1,12г) та танталу (V) (2,27г), взятих для досягнення пропорції  $Fe/Ta=1,0$  моль/моль. Розплав витримували п'ять годин до повної гомогенізації у системі при температурі  $1050^\circ\text{C}$ , періодично перемішуючи. Кристалізували розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ\text{C}$  до  $720^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивали від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушували при кімнатній температурі. Отримали подвійний фосфат складу  $Na_{0,6}Fe_{0,8}Ta_{1,2}(PO_4)_3$ .

Приклад 3.

Наважку  $NaPO_3$  (12,0г) взятую з розрахунку мольного співвідношення  $Na/P=1,0$ , перемішували в агатовій ступці до однорідного стану, а потім прожарювали в платиновому тиглі годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичували розплав оксидами феруму (III) (1,12г) та танталу (V) (1,97г), взятих для досягнення пропорції  $Fe/Ta=1,15$  моль/моль. Розплав витримували п'ять годин до повної гомогенізації у системі при температурі  $1050^\circ\text{C}$ , періодично перемішуючи. Кристалізували розплав шляхом пониження температури з  $1050^\circ\text{C}$  до  $720^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Отримали подвійний фосфат складу  $Na_{0,8}Fe_{0,9}Ta_{1,1}(PO_4)_3$ .

Приклад 4.

Наважку  $NaPO_3$  (12,0г) взятую з розрахунку мольного співвідношення  $Na/P=1,0$ , перемішували в агатовій ступці до однорідного стану, а потім прожарювали в платиновому тиглі годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичували розплав оксидами феруму (III) (1,12 г) та танталу (V) (1,81), взятих для досягнення пропорції  $Fe/Ta=1,25$  моль/моль. Розплав витримували п'ять

годин до повної гомогенізації у системі при температурі 1050°C, періодично перемішуючи. Кристалізували розплав шляхом пониження температури з 1050°C до 720°C зі швидкістю 50°C/год. Отримали подвійний фосфат складу  $\text{Na}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{Ta}_{1,0}(\text{PO}_4)_3$ .

В ІЧ-спектрах потрійних ортофосфатів  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $1,0 \leq x \leq 1,2$ ) присутній набір ліній поглинання, що є типовими для ортофосфатів з кристалічним каркасом  $\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}<x>$  (табл. 1).

Таблиця 1

Віднесення частот в ІЧ-спектрах синтезованих ортофосфатів,  $\text{cm}^{-1}$

Склад ортофосфату	Вихідні мольні співвідношення		$\nu_{\text{as}}\text{P-O}$	$\nu_{\text{s}}\text{P-O}$	$\delta_{\text{as}}\text{O-P-O}, \delta_{\text{as}}\text{MO}_2$	$\delta_{\text{s}}\text{O-P-O}, \delta_{\text{s}}\text{MO}_2$
	Na/P	Fe/Ta				
$\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Ta}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	0,8	1,0	1170, 1015	950	635,555	460, 450
$\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Ta}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	1,0	1,0	1165, 1020	950	645, 545	465,445
$\text{Na}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Ta}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$	1,0	1,15	1170, 1010	955	635, 550	460, 445
$\text{Na}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{Ta}_{1,0}(\text{PO}_4)_3$	1,0	1,25	1175, 1025	960	645, 550	465,455

За даними рентгенографії синтезованих монокристалів потрійних фосфатів проведено розрахунок параметрів кристалічних ґраток для отриманого ряду зразків ортофосфату натрію-феруму(III)-танталу(V) складу  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ , де  $x=1,0 \div 1,2$  (табл. 2).

Дані, наведені в табл. 2, свідчать про те, що зразки ортофосфату натрію-феруму(III)-танталу(V) в діапазоні заявленої корисної моделі відносяться до однієї сингонії, а закономірності змін параметрів кристалічної ґратки відповідають твердому розчину.

Таблиця 2

Параметри кристалічної ґратки отриманих ортофосфатів

Склад ортофосфату	Вихідні мольні Співвідношення		a, нм	b, нм	c, нм	$\beta$ , град.	Об'єм елементарної комірки, $\text{nm}^3$
	Na/P	Fe/Ta					
$\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Ta}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	0,8	1,0	1,51(5)	0,85(7)	0,88(7)	125,32	0,940(4)
$\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Ta}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	1,0	1,0	1,51(5)	0,85(8)	0,88(7)	125,32	0,941(4)
$\text{Na}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Ta}_{1,1}(\text{PO}_4)_3$	1,0	1,15	1,51(7)	0,85(8)	0,88(7)	125,42	0,941(9)
$\text{NaFeTa}(\text{PO}_4)_3$	1,0	1,25	1,50(5)	0,86(4)	0,88(6)	124,83	0,946(5)

Результати досліджень залежності електропровідності - температура показали, що отримані потрійні ортофосфати  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $1,0 < x < 1,2$ ) можуть використовуватись в якості сонних провідників.