



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60025 (13) U  
(51) МПК  
C01B 25/16 (2006.01)  
C01B 25/45 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

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

1

2

(21) u201013380

(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

(57) Спосіб одержання твердого розчину ортофосфату натрію-феруму(III)-ніобію(V) загальної фор-

мули  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ , де  $x=0,8-1,0$ , який відрізняється тим, що синхронну кристалізацію фосфатів заданого складу із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами феруму(III) та ніобію(V), здійснюють шляхом пониження температури з 1050 °C до 720 °C зі швидкістю 50 °C/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 іонами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  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 фосфатніобатних бронз, що в подальшому може бути застосовано для потреб оптики нелінійних середовищ та електроніки.

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. хім. 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.).

Встановлено, що гетеровалентне заміщення Fe(III) у фосфаті натрію-феруму на 4f-елементи (Zr, Nb) сприяє утворенню монокристалів з покращеними механічними і фізико-хімічними властивостями (Бабарик А.А. Синтез та властивості склад-

них фосфатів на основі ніобію та танталу. Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.01. - К., 2008, 18 с.; Огородник І.В. Складні фосфати титану, цирконію та гафнію. Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.01. - К., 2008, 20 с.).

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є спосіб отримання монокристалів ортофосфату натрію-цирконію  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , який передбачає нагрівання суміші реагентів, що містить флюс -  $\text{NaVO}_3$  та еквімолярну кількість гексаметафосфату натрію і діоксиду цирконію, до стану розплаву і витримуванням при температурі 850-1100 °C 3-4 години з наступним охолодженням розплаву зі швидкістю 10-50 °C/год до 600-750 °C та відмиванням монокристалів від шихти (Деклараційний патент на винахід № 68177 А, C01G25/00 - Опубл. 15.07.2004, бюл. № 7. - Спосіб отримання монокристалів ортофосфату натрію-цирконію  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  / Н.В. Стусь, В.В. Лісняк, Д.А. Стратічук, Т.І. Смірнова, М.С. Слободяник.).

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

- неможливість одержання продукту потрібного компонентного складу;

- можливість забруднення цільового продукту домішками флюсу та відсутність умов досягнення високої хімічної чистоти синтезованих сполук;

(19) UA (11) 60025 (13) U

- недостатня величина монокристалів, що утворюються із розплаву за способом-найближчим аналогом.

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

Поставлене завдання досягається тим, що кристалічний твердий розчин  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0,8 < x < 1,0$ ) одержують синхронною його кристалізацією із лужнофосфатного розплаву, насиченого оксидами феруму(III) та ніобію(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  $\text{NaPO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , (взяті для досягнення пропорції  $\text{Na/P}=0,7-1,0$  моль/моль), перемішували в агатовій ступці до однорідного стану, одержану механічну суміш попередньо 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) та ніобію(V) ( $\text{Fe/Nb}=0,90-1,15$  моль/моль). Розплави 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  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Отримують тверді розчини складу  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0,8 < x < 1,0$ ).

Експериментально встановлено, що для мольних співвідношень  $\text{Na/P}=1,1-1,2$  та  $\text{Fe/Nb}=1,0$  при температурах нижче  $750^\circ\text{C}$  кристалізація взагалі не спостерігається. При мольному співвідношенні  $\text{Fe/Nb}=1,2-2,5$  у системі зафіксовано утворення суміші двох фаз:  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ .

#### Приклад 1.

Наважки  $\text{NaPO}_3$  (10,78 г) та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (1,21 г), взяті для досягнення пропорції  $\text{Na/P}=0,9$  моль/моль, перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Одержану механічну суміш нагрівають до видалення із системи амоніаку, після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичують розплав оксидами феруму(III) (1,12 г) та ніобію(V) (1,85 г), взятих для досягнення пропорції  $\text{Fe/Nb}=1,0$  моль/моль. Розплав витримують 5 год. до повної гомогенізації системи 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  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивають від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушують при кімнатній температурі. Отримують монокристали потрібного фосфату складу  $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ .

#### Приклад 2.

Наважки  $\text{NaPO}_3$  (9,59 г) та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (2,70 г), взяті для досягнення пропорції  $\text{Na/P}=0,8$  моль/моль, перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Одержану механічну суміш нагрівають до видалення із системи амоніаку, після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 год. при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичують розплав оксидами феруму(III) (1,10 г) та ніобію(V) (1,66 г), взятих для досягнення мольного співвідношення  $\text{Fe/Nb}=1,15$ . Розплав витримують 5 год. 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  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивають від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушують при кімнатній температурі. Отримують подвійний фосфат складу  $\text{Na}_{1,2}\text{Fe}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$ .

#### Приклад 3.

Наважки  $\text{NaPO}_3$  (8,22 г) та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (3,96 г), взяті для досягнення пропорції  $\text{Na/P}=0,7$  моль/моль, перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Одержану механічну суміш нагрівають до видалення із системи амоніаку, після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 год. при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичують розплав оксидами феруму(III) (1,13 г) та ніобію(V) (1,66 г), взятих для досягнення пропорції  $\text{Fe/Nb}=1,15$  моль/моль. Розплав витримують 5 год. 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 подвійний фосфат складу  $\text{Na}_{1,4}\text{Fe}_{1,2}\text{Nb}_{0,8}(\text{PO}_4)_3$ .

#### Приклад 4.

Наважки  $\text{NaPO}_3$  (10,78 г) та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (1,21 г), взяті для досягнення мольного співвідношення  $\text{Na/P}=0,9$ , перемішують в агатовій ступці до однорідного стану. Одержану механічну суміш нагрівають до видалення із системи амоніаку, після чого прожарюють в платиновому тиглі 1 годину при температурі  $950^\circ\text{C}$  та насичують розплав оксидами феруму(III) (1,28 г) та ніобію(V) (1,71 г), взятих для досягнення пропорції  $\text{Fe/Nb}=1,25$  моль/моль. Розплав витримують 5 год. до повної гомогенізації системи 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  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Одержані в результаті хімічної взаємодії кристали відмивають від залишків розплаву розбавленими розчинами мінеральних кислот та висушують при кімнатній температурі. Отримують суміш двох фаз:  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ .

В ІЧ-спектрах потрійних ортофосфатів  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0,8 < x < 1,0$ ) присутній набір ліній поглинання, що є типовими для ортофосфатів з кристалічним каркасом  $\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$  (табл. 1).

Таблиця 1

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

Склад ортофосфату	$\nu_{\text{as}}$ P-O	$\nu_{\text{s}}$ P-O	$\delta_{\text{as}}$ O-P-O, $\delta_{\text{as}}$ $\text{MO}_2$	$\delta_{\text{s}}$ O-P-O, $\delta_{\text{s}}$ $\text{MO}_2$
$\text{Na}_{1,4}\text{Fe}_{1,2}\text{Nb}_{0,8}(\text{PO}_4)_3$	1170, 1010	950	640, 560	465, 455
$\text{Na}_{1,2}\text{Fe}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$	1170, 1010	950	635, 545	470, 445
$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	1165, 1005	950	635, 550	460, 445

За даними рентгенографії синтезованих моно-кристалів потрібних фосфатів проведено розраху-

нок параметрів кристалічних ґраток для отримано-го ряду  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0,8 < x < 1,0$ ) (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри кристалічної ґратки отриманих ортофосфатів

Склад ортофосфату	a, нм	b, нм	c, нм	$\beta$ , град	Об'єм елементарної комірки, $\text{нм}^3$
$\text{Na}_{1,4}\text{Fe}_{1,2}\text{Nb}_{0,8}(\text{PO}_4)_3$	1,52(0)	0,86(9)	0,88(7)	125,3	0,957(1)
$\text{Na}_{1,2}\text{Fe}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$	1,53(3)	0,86(3)	0,88(6)	125,6	0,953(8)
$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	1,54(5)	0,86(4)	0,88(5)	125,4	0,963(7)

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

Результати досліджень залежності електропровідності - температура показали, що отримані потрібні ортофосфати  $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0,8 < x < 1,0$ ) можуть використовуватись в якості іонних провідників.