

## РЕДОКС-ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КАРКАСНЫХ МАТРИЦ ФОСФАТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Затовский И.В. (хим. ф-т КНУ), Слободяник Н.С. (хим. ф-т КНУ), Остапенко Г.Т. (ИМаг НАНУ), Ущипивская Т.И. (хим. ф-т КНУ), Б.М. Мицюк (ИМаг НАНУ)

Zvigo@yandex.ru тел.(38044)239-32-88

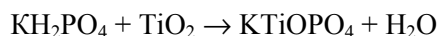
Ключевые слова: фосфаты, гидротермальный синтез, КТР

Использование методов гидротермального взаимодействия позволяет синтезировать и выращивать монокристаллы сложных фосфатов, имеющие прикладное значение. В частности, двойной фосфат калия-титана  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) обладает уникальными нелинейно-оптическими свойствами и представляет интерес для лазерной техники. Частичное замещение позиций титана в  $\text{KTiOPO}_4$  другими четырехвалентными металлами или легированием РЗЭ значительно изменяют нелинейно-оптические характеристики КТР [1,2]. В то же время, остаются открытыми вопросы легирования  $\text{KTiOPO}_4$  различными ионами в условиях его гидротермального синтеза.

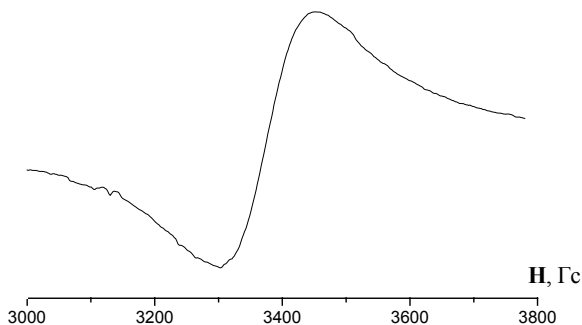
Нами исследованы процессы фазообразования сложных фосфатов для систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{M}^{3+}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}^{3+}=\text{Al}, \text{Fe}$ ) в условиях изотермического гидротермального взаимодействия – температура  $450-460^\circ\text{C}$ , давления  $1000-1100$  атм, время взаимодействия  $120-140$  час. Эксперименты проводили с использованием ампульного метода (медные ампулы) в стальных автоклавах. В качестве исходных компонентов использовали  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Автоклав заполняли насыщенным раствором  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Полученные фазы отмывали водой или 5%-ным раствором  $\text{HCl}$ .

Фазовый состав синтезированных фосфатов установлен методом рентгенографии порошков (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Соединения также исследовали спектральными методами – инфракрасная спектроскопия (диапазон частот  $1500-400$   $\text{cm}^{-1}$ ), электронный парамагнитный резонанс (спектрометр “PS 100.X”), электронная спектроскопия (спектрометр UV-VIS “Specord” М-40, частоты  $12000-30000$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Мольные соотношения  $(\text{Ti}+\text{M}^{\text{III}})/\text{P}$  в системах варьировали от 0,1 до 1,0 для фиксированного значения  $\text{K}/\text{P} = 1$ . При этом соотношение  $\text{M}^{\text{III}}/\text{Ti}$  задавали в пределах от 0 до 0,20. Для исходной системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  ( $\text{M}^{\text{III}}/\text{Ti} = 0$ ) во всем диапазоне соотношений  $\text{Ti}/\text{P}$  зафиксировано образование  $\text{KTiOPO}_4$ :



Внесение в систему оксидов алюминия или железа приводит к получению поликристаллических окрашенных фаз. При этом, с ростом в системе исходного соотношения  $\text{M}^{\text{III}}/\text{Ti}$  от 0,05 до 0,15 наблюдается переход от светло-голубого до интенсивно синего цвета. В то же время, расчет рентгенограмм показал изоструктурность синтезированных соединений. Для всех полученных фосфатов параметры кристаллических ячеек близки и незначительно отличаются от параметров ячейки  $\text{KTiOPO}_4$  (пространственная группа  $\text{Pna}2_1$ ;  $a = 1,281$ ,  $b = 1,062$ ,  $c = 0,604$  нм,  $V = 0,8217$  нм<sup>3</sup>).



(см. рисунок). Он обусловлен присутствием в образцах ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в искаженном кислородном октаэдрическом окружении. В свою очередь, о наличии трехвалентного титана свидетельствует

Исследование синтезированных соединений методами ЭПР и электронной спектроскопии позволило однозначно установить наличие в их составе трехвалентного титана. Следует отметить, что хромофор  $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$  не зафиксирован в образцах, для которых фазоформирование проходило в отсутствии в системе алюминия или железа.

Спектр ЭПР при  $20^\circ\text{C}$  представлен как симметричный синглет с  $g = 2,001$  и  $\Delta H = 110$  Гс

и уширенная линия поглощения в электронных спектрах в области  $17200\text{--}18200\text{ см}^{-1}$ , что соотносится с одноэлектронным переходом  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  в хромофоре  $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$ . Для железосодержащих соединений фиксируются также две полосы поглощения при  $23600$  и  $19000\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены наличием хромофора  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ . Это указывает на одновременное присутствие в составе полученных фосфатов как разновалентного титана, так и трехвалентного металла.

ИК-спектры полученных соединений состава  $\text{K}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_{x-y}\text{Ti}^{\text{III}}_y\text{Ti}^{\text{IV}}_{1-x}\text{OPO}_4$  ( $0 < x < 0,2$ ;  $0 < y < 0,1$ ) идентичны к ИК-спектру  $\text{KTiOPO}_4$  и характеризуются следующим набором полос поглощения: валентные асимметричные колебания фосфатной группы соотносятся с тремя дублетами  $1125$ ,  $1105$ ,  $1050$ ,  $1035$ ,  $1015$ ,  $1000\text{ см}^{-1}$ . Валентному симметричному колебанию связи P-O отвечает интенсивная полоса поглощения при  $980\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания фосфатной группы и колебания в октаэдрах связей Ti-O,  $\text{M}^{\text{III}}$ -O расположены в области  $640\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, фазообразование кристаллической матрицы КТР сопровождается частичным восстановлением  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ . При этом, общий состав полученных соединений описывает формула  $\text{K}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_{x-y}\text{Ti}^{\text{III}}_y\text{Ti}^{\text{IV}}_{1-x}\text{OPO}_4$  ( $0 < x < 0,2$ ;  $0 < y < 0,1$ ). Синтезированные сложные фосфаты могут быть представлены как твердые растворы с кристаллическим каркасом типа  $\text{KTiOPO}_4$ , для которых позиции атомов четырехвалентного титана частично замещены алюминием или железом и титаном  $3+$ . При этом суммарный заряд кристаллического каркаса  $[\text{TiOPO}_4]^-$  возрастает. Его компенсация происходит за счет дополнительных ионов калия, которые входят в вакантные позиции полостей каркаса.

Наблюдаемый редокс-эффект при образовании двойных фосфатов в гидротермальных условиях зафиксирован впервые. Ранее частичное восстановление  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  отмечалось при раствор-расплавной кристаллизации в системах  $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Fe, Cr, Sc, In}$ ) с фазоформированием фосфатов общего состава  $\text{K}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_{x-y}\text{Ti}^{\text{III}}_y\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x \leq 1$ ) [3-5]. В работе [3], на примере изоструктурных лангбейниту фаз  $\text{K}_{1+x}\text{Al}_{x-y}\text{Ti}^{\text{III}}_y\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x \leq 1$ ), детально изучен процесс легирования исходного фосфата  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  трехвалентными элементами. Основываясь на результатах исследований электронной структуры ряда соединений методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновского флуоресцентного анализа и ЭПР-спектроскопии, авторами предложен механизм фазоформирования фосфатного каркаса и рассмотрены редокс-эффекты. Было показано, что на первом этапе алюминий входит в кристаллографические позиции не титана, а калия согласно принципа  $\text{Al}^{3+} \rightarrow 3\text{K}^+$ . Как результат, возникает значительная локализация положительного заряда в катионной подрешетке. Возникающие в структуре напряжения приводят к гомолитическому разрыву связи Ti-O и понижению заряда катионной и анионной подрешеток. В дальнейшем происходит вхождение алюминия в структурообразующие октаэдры титана с одновременным заполнением катионных вакансий атомами калия.

Для гидротермальных условий синтеза реализация указанного механизма проходит с фазообразованием кристаллического каркаса  $[\text{TiOPO}_4]^-$ . Таким образом, при формировании сложных оксидных каркасов в гидротермальных условиях, в том числе и при минералообразовании, необходимо учитывать взаимовлияние поливалентных металлов и возможности протекания окислительно-восстановительных процессов.

#### Литература

1. Бутащин А.В., Милль Б.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. //Журн. неорган. химии – 1994 - т.39, №9 - С.1433-1437.
2. Sole R., Nikonov V., Koseva I., Peshev P. //Chem. Mater. – 1997 - 9, №12 - P.2745-2749.
3. Шнак А.П., Кордубан А.М., Трачевский В.В., Слободяник Н.С. //Теоретическая и экспериментальная химия. – 2000 - т.36, №5 - С.267-280.
4. Капишук А.А., Нагорный П.Г., Слободяник Н.С., Стусь Н.В. //Журн. неорг. хим. – 1991. – Т.38, № 11. – С. 2143-2146.
5. Стусь Н.В., Слободяник Н.С., Ущативская Т.И., Карманов В.И. //Вес. Киев. ун-та. Химия. – 2000 - Вып.36 - С.72-74.

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-2.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-2.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

*© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна*