

УДК 546.(786+87)

К.В.Теребіленко, М.Ю.Мірошніченко, М.С.Слободяник

ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ СПОЛУК У РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ K-Na-Bi-P-W-O

Досліджено особливості фазоформування індивідуальних сполук у розплавах системи Na-K-Bi-P-W-O та встановлено області кристалізації $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, Bi_2WO_6 і $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Показано ефективність використання суміші фосфатів, вольфраматів натрію та калію для вирощування оксидних сполук з розплавів.

ВСТУП. При вирощуванні монокристалів тугоплавких оксидних сполук методом кристалізації з розчинів у розплавах одним із найважливіших питань є правильний вибір розплаву-розчинника, що забезпечує сприятливі умови для розчинення компонентів за відносно низьких температур. Одним з таких універсальних розплавів-розчинників є молібдати (вольфраматні) лужних металів [1, 2], що мають ряд переваг — порівняно низькі температури синтезу, широкі концентраційні і температурні межі кристалізації [3].

Поряд з наведеними перевагами існує ряд недоліків, серед яких помітна леткість MoO_3 і WO_3 (відповідно вище 950 і 1100 °C) та небажане легування сполук компонентами розчинника. Для подолання цих недоліків використовуються бінарні розчини-розплави, що містять одночасно як молібдатну (вольфраматну) компоненту, так і інші кислотні оксиди (B_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5) [4].

Серед відомих двокомпонентних високо-температурних розчинників особливе місце посідають фосфатно-молібдатні (вольфраматні) розплави. Незважаючи на епізодичність досліджень у цих системах [5] вважається, що фосфатна складова є “безпосереднім реагентом”, а молібдатна (вольфраматна) — інертний розчинник або середовище синтезу.

У даній роботі розглядаються особливості взаємодії у розплавленій багатокомпонентній системі K-Na-Bi-P-W-O з метою встановлення взаємовпливу природи лужного елемента та фосфатної чи вольфраматної компоненти на склад отриманих під час кристалізації фаз.

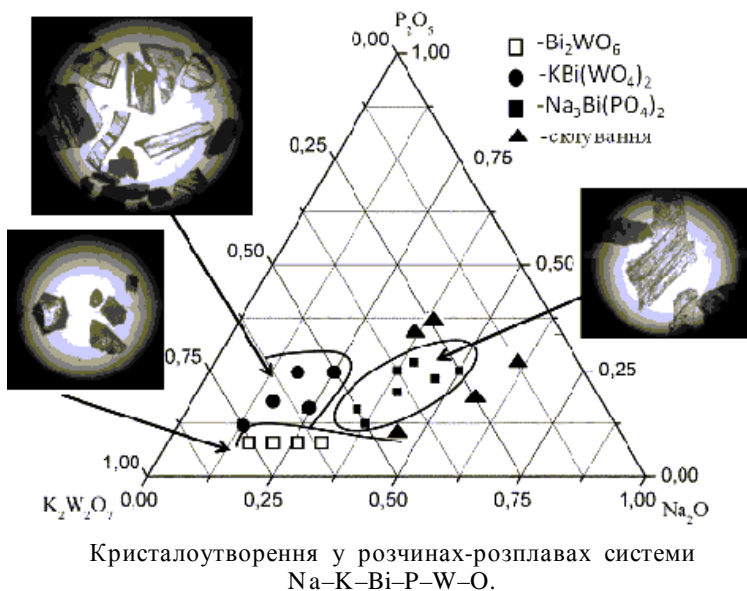
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Процеси кристалізації у розчинах-розплавах системи Na-K-Bi-P-W-O вивчалися для розрізу, що відповідає вмісту Bi_2O_3 — 15 % мол. та співвідношенню K/W = 1. При цьому вміст інших компо-

нентів системи обмежувався діаграмою складу $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{W}_2\text{O}_7$. В якості вихідних компонентів використовувалися WO_3 (ч.д.а.), K_2WO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) та Bi_2O_3 (ч.д.а.), Na_2HPO_4 та NaH_2PO_4 (х.ч.). Відповідні кількості реагентів нагрівали у платинових тиглях до 850 °C. Одержані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 30 °C/год до 670—620 °C залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти відділяли від плаву шляхом декантації та промивання гарячою дистильованою водою закристиалізованого продукту.

Інфрачервоні спектри одержаних сполук записані на спектрометрі Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR у діапазоні частот 400—4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлено за результатами рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α -випромінювання з $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, використовуючи графітовий монохроматор перед лічильником, θ - θ сканування зі швидкістю 0.3 град/хв, кутовий діапазон 2θ від 5.0 до 70.0).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз отриманих результатів показав, що при використанні бінарних сольових систем, які містять натрій та калій, гомогенність досягається при значно нижчих температурах (560—660 °C) і за менший проміжок часу (30 хв). У загальному випадку розчинність Bi_2O_3 досягає 40 % мол. При детальному розгляді особливостей кристалізації у системі Na-K-Bi-P-W-O було обрано вміст даного оксиду 15 % мол. При кристалізації розплавів у межах наведених концентрацій виявлено формування фосфатів або вольфраматів, а також відмічені області склування. Поля кристалізації, що відповідали формуванню одного типу сполук, об'єднано на діаграмі складу вихідних розчинів-розплавів у спільну область кристалізації (рису-



нок). Таким чином, виділено три поля кристалізації: вольфраматів — Bi_2WO_6 , $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ та подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

Раніше [6] було показано, що у розчин-розплавах системи Na-Bi-W-P-O спостерігається кристалізація Bi_2WO_6 та $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, причому утворення подвійних вольфраматів не виявлено. На противагу, в аналогічних калійвмісних розплавах спостерігається співкристалізація $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ та Bi_2WO_6 у широких межах [7, 8]. Слід відмітити, що подвійний вольфрамат $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ можна отримати лише у вузькому діапазоні співвідношень компонентів розчину-розплаву системи $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [6], а основним продуктом є вольфрамат Bi_2WO_6 [8]. Далі наведено характеристики отриманих сполук.

Bi_2WO_6 утворюється у діапазоні температур $560-480^\circ\text{C}$ у вигляді полікристалічних зростків при вмісті $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не менше 60 % мол., а NaPO_3 — не більше 16 % мол. Кристали легко розчиняються при кип'ятінні у розбавлених мінеральних кислотах та нерозчинні у воді. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1024п, 840п, 922п, 833с, 739сл, 605сл, 559сл. Рентгенограма індексована у моноклінній сингонії (пр.гр. $Pca2_1$, структурний тип русел літу, параметри елементарної комірки: $a = 5.470$ (2), $b = 16.43$ (1), $c = 5.461$ (3) Å; $\beta = 91.2$ (1)°).

$\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ кристалізується у вигляді світло-жовтих зростків, що нерозчинні у воді. Область утворення подвійного вольфрамату від-

повідає співвідношенням $\text{KW} = 0.8-1.2$ та вмісті у початковій шихті Bi_2O_3 10—25 % мол. і $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не менше 50 % мол. Максимальний вихід (близько 70 %) спостерігається у випадку вихідного співвідношення $\text{K/W} = 1$ та $\text{W}(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 15$ % мол. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 950с, 894п, 852с, 734с. Рентгенограма індексована у моноклінній сингонії (пр.гр. $C2/c$). Параметри елементарної комірки: $a = 10.8512$ (7), $b = 10.5782$ (5), $c = 7.6147$ (2) Å, $\beta = 130.746$ (4)°.

$\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується у вигляді прозорих зростків та друз, що нерозчинні у воді і розведених мінеральних кислотах (розкладається при тривалому кипінні з концентрованою нітратною кислотою). Вихід знаходиться у межах 76—82 % мас. (за бісмутом). ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1150с, 605сл, 552сл і 540сл.

За результатами РФА, $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ належить до моноклінної сингонії з параметрами ґратки: пр. гр $P2_1/c$; $a = 19.860$ (2), $b = 5.353$ (1), $c = 13.960$ (1) Å, $\beta = 110.6$ (1)°, які близькі (практично співпадають) [9].

Слід відмітити, що при співіснуванні калій- та натрійвмісних солей, формування індивідуальних кристалічних фаз, що мають у складі обидва лужних елементи, не виявлено. Це пов'язано зі значними відмінностями у координаційному оточенні даних катіонів у розплаві та високій стійкості калійвмісних вольфраматів і натрійвмісних фосфатів. Більш того, у присутності солей натрію формування складноаніонних оксидних каркасів бісмуто $\text{K}_{6.5}\text{Bi}_{2.5}\text{W}_4\text{P}_6\text{O}_{34}$ [10] також не спостерігається, що, ймовірно, зумовлено значно нижчими температурами його початку кристалізації порівняно з фосфатом $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ та істотним зниженням в'язкості відповідних розплавів.

Таким чином, для комбінованої системи Na-K-Bi-P-W-O вперше досліджені закономірності кристалотворення в умовах спонтанної кристалізації із розчинів-розплавів при вмісті Bi_2O_3 15 % мол. Окреслені та ідентифіковані поля кристалізації Bi_2WO_6 , $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности фазоформирования индивидуальных соединений в расплавах системы Na-K-Bi-P-W-O и установлены области

кристаллизации $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, Bi_2WO_6 , $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Показана эффективность использования смеси фосфатов, вольфрамов натрия и калия для выращивания оксидных соединений из расплавов.

SUMMARY. The crystallization trends of phosphates and tungstates formation in Na–K–Bi–P–W–O system have been studied. The fields of $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, Bi_2WO_6 and $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ has been established. The efficiency of molten potassium and sodium phosphates and tungstates application for crystal growth of oxide compounds has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bih L., Abbas A., Nadiri H. et al. // J. Molec. Struct.* -2008. -**872**, № 1. -P. 1—9.
2. *Bih L., Omari ElRüau M.J.M., Nadiri A. et al. // Mat. Let.* -2001. -**50**, № 5. -P. 308—317.

3. *Iliev K., Peshev P., Nikolov V., Koseva I. // J. Cryst. Growth.* -1990. -**100**, №1–2. -P. 225—232.
4. *Boudlich D., Bih L., El H.M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc.* -2002. -**85**, № 3. -P. 623—630.
5. *Koseva I., Nikolov V., Peshev P. // J. Alloys Compd.* -2003. -**353**, № 1–2. -P. L1—L4.
6. *Теребиленко К.В., Затовский И.В., Слободяник Н.С. и др. // Неорган. материалы.* -2007. -**43**, №12. -С. 1483—1487.
7. *Berdonosov P.S., Knight K.S., Johnston K.E. et al. // J. Solid State Chem.* -2006. -**179**, № 11. -P. 3437—3444.
8. *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфрамов / Под ред. Ю.И.Смолина.* -Л.: Наука, 1986.
9. *El Arbib H., Chaminade J.-P., Darriet J., Elouadi B. // Solid State Sci.* -2000. -**182**, № 2. -P. 243.
10. *Terebilenko K.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem.* -2008. -**181**, № 9. -P. 2393—2400.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.06.13