

## СИНТЕЗ ТА МОРФОЛОГІЯ КРИСТАЛІВ $MFeP_2O_7$ ( $M$ – Na, K), ОТРИМАНИХ З ФОСФАТО-МОЛІБДАТНИХ РОЗЧИН-РОЗПЛАВІВ

М.С. Слободяник\*, член-кореспондент НАН України  
К.В. Терещенко\*\*, кандидат хімічних наук  
І.П. Ворона\*\*, кандидат фізико-математичних наук

\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
\*\*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Досліджено умови синтезу та морфологію кристалів  $MFeP_2O_7$  ( $M$  – Na, K), вирошених у процесі кристалізації з розчин-розплавів систем  $M^I-Fe-P-Mo-O$  ( $M^I$  – Na, K). Встановлено області формування  $MFeP_2O_7$ ,  $M_2Fe_2(PO_4)_2$ ,  $K_2Fe_2(PO_4)_2(MoO_4)$  та  $Fe_2O_3$  залежно від співвідношення  $M^I/Mo$  та  $M^I/P$  у розплаві. Виявлено зміну морфології кристалів  $KFeP_2O_7$  при зростанні вмісту  $MoO_3$  у вихідній суміші, а входження молибдену до кристалічного каркасу підтверджено ЕПР спектроскопією.

Вступ. Систематичні дослідження розплавлених систем, що містять одночасно як фосфати, так і молібдати лужних елементів, являють значний інтерес для оптимізації умов синтезу та властивостей неорганічних матеріалів оксидної природи. Широю межу гомогенності та порівняно низькі температури застигання (в межах 340–690°C) утвореного скла [1] дозволяють розглядати дані розчин-розплави як оптимальне середовище для направлено синтезу оксидних сполук. При взаємодії оксидів polyvalentних металів у фосфатно-молібдатних розплавах синтезовано ряд молібдатів та фосфатів [2–4]. Взаємодія та кристалізація в таких мультикомпонентних системах вимагає систематичного та детального дослідження з метою виявлення взаємодії та ролі як фосфатної, так і молібдатної складової системи на

закономірності формування складнооксидних фаз. Наведене коло питань визначило подальшу необхідність досліджень у цьому напрямку. У даній роботі розглянуто особливості кристалізації  $MFeP_2O_7$  з розчин-розплавів багатокомпонентних систем  $M^I-Fe-P-Mo-O$  ( $M^I$  – Na, K).

Методика експерименту. Для експериментів використовували реактиви кваліфікації не нижче "х.ч.". Розраховані кількості  $M_2MoO_4$ ,  $MoO_3$ ,  $M^IPO_3$  та  $Fe_2O_3$  ( $M^I$  – Na, K) нагрівали у платиновому посуді до 1000°C, витримували в ізотермічних умовах протягом 1–2 год та охолоджували зі швидкістю 30/год до 370–630°C. Кристалічні продукти відмивали від залишків плавля гарячою водою.

Для кінцевих продуктів встановлювали склад рентгенофазовим аналізом. Дифрактограми одержано на дифракто-

метрі "ДРОН-3", метод 2 $\theta$  безперервного сканування зі швидкістю 2°/хв; діапазон 2 $\theta$  – від 5,0 до 70,0.

ЕПР-спектроскопічні дослідження проводилися для полікристалічних зразків за допомогою ЕПР-хеспетрометра "Radioran" (Х-діапазон, 9,488 ПГц за кімнатної температури та 9,249 ПГц при 77К).

Результати та їх обговорення. На першому етапі дослідження проводилися в межах квазібінарного розрізу  $M_2MoO_4-M^IPO_3-Fe_2O_3$  ( $M^I$  – Na, K). Вміст  $Fe_2O_3$  задавали фіксовано: 5, 10 та 15% мол. відносно складу розплаву – розчинника. Для визначення оптимального вмісту феруму (III) було вивчено три серії розплавів:

0,95 $M^I_2Mo_2O_4$ –0,95(1–x) $M^IPO_3$ –0,05 $Fe_2O_3$  (1);  
0,90 $M^I_2Mo_2O_4$ –0,90(1–x) $M^IPO_3$ –0,10 $Fe_2O_3$  (2);  
0,85 $M^I_2Mo_2O_4$ –0,85(1–x) $M^IPO_3$ –0,15 $Fe_2O_3$  (3);  
(x = 0; 1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0).

Як для натрій, так і для калійвмісної системи виявлено високу розчинну здатність зазначених розплавів щодо оксиду феруму (III) вже за температур 850–900°C, а формування кристалічних фаз спостерігалися в інтервалах 680–560°C та 750–580°C, відповідно. Розчин-розплав з найменшим вмістом  $Fe_2O_3$  характеризується широким діапазоном склування, лише при надлишку фосфату лужного металу (більш як 82% (натрійвмісна) та 75% (калійвмісна)) спостерігається формування  $MFeP_2O_7$ . Зважаючи на значні області співкристалізації за максимального вмісту  $Fe_2O_3$ , саме серія (2) була обрана для більш детального дослідження.

На другому етапі дослідження процеси спонтанної кристалізації вивчалися в межах складу розчин-розплавів  $M_2MoO_4-MoO_3-M^IPO_3$  ( $M^I$  – Na, K) за фіксованого вмісту  $Fe_2O_3$ . Одержані результати наведено на трикутник складу

розплавів  $M_2MoO_4-MoO_3-M^IPO_3$  за  $Fe_2O_3 = 10\%$  мол., таким чином, що будь-яка точка всередині трикутника з координатою ( $xM_2MoO_4$ ;  $yMoO_3$ ;  $zM^IPO_3$ ) відповідає такому складу вихідного розплаву:  $0,9xM_2MoO_4+0,9yMoO_3+0,9zM^IPO_3+0,1Fe_2O_3$ .

Склад кожної експериментальної точки наносили на трикутниках вихідного складу розплав-розчинника (рис. 1, 2) у вигляді проєкції області кристалізації індивідуальних сполук та їх співкристалізмів, а саме:  $MFeP_2O_7$ ,  $M_2Fe_2(PO_4)_2$ ,  $K_2Fe_2(PO_4)_2(MoO_4)$  та  $Fe_2O_3$ .

Утворення подвійних дифосфатів  $MFeP_2O_7$  ( $M^I$  – Na, K) за максимального вмісту фосфату лужного металу є характерним для обох систем (моноклінна сингонія, пр. гр.  $P2_1/c$ ;  $NaFeP_2O_7$ : a = 7,3244(13), b = 7,9045(7), c = 9,5745(15);  $\beta = 111,858(13)^\circ$  [5];  $KFeP_2O_7$ : a = 7,352(1), b = 9,988(1), c = 8,187(2);  $\beta = 106,5(1)^\circ$  [6]) і відповідає схемі:  $6M^IPO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2MFeP_2O_7 + M^I_2P_2O_7$ .

Таким чином, молібдатна частина розплаву в даних концентраційних межах виступає в ролі інертного розчинника, який впливає на розмір та форму одержаних кристалів, що буде розглянуто в подальшому.

Області утворення цих сполук суттєво різняться для обох систем (рис. 1):  $NaFeP_2O_7$  кристалізується у порівняно вузькому діапазоні концентрації 75–100%  $NaPO_3$ , тоді як  $KFeP_2O_7$  утворюється вже при 82%  $KPO_3$ .

У випадку максимального вмісту  $K_2MoO_4$  (56–87,5%) спостерігається перекристалізація оксиду  $Fe_2O_3$  у температурних межах 890–780°C (табл. 1), на противагу, в димолібдатному розчині утворення з'єднання змінноокисної сполуки не виявлено. Натомість виникає широка область кристалізації  $Na_2Fe_2(PO_4)_2$

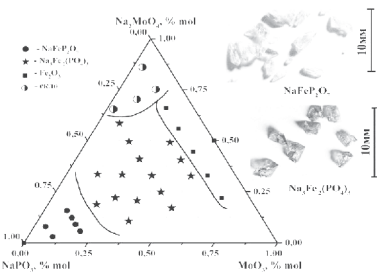


Рис. 1. Кристалічні фази в системі  $Na_2MoO_4-MoO_3-NaPO_3$  за  $Fe_2O_3=10\%$  мол.

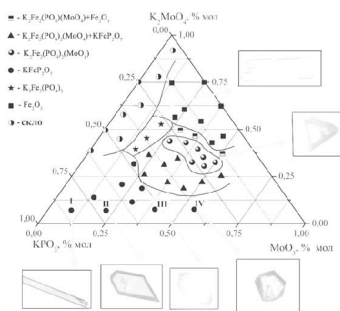


Рис. 2. Проекція областей кристалізації сполук у системах  $K_2MoO_4-MoO_3-KPO_3$  за вмісту  $Fe_2O_3$  10% мол. на трикутник складу вихідного розплаву

Таблиця 1. Області та умови кристалізації в системах  $M^I_2MoO_4-MoO_3-M^IPO_3$  ( $M^I$  – Na, K) за вмісту  $Fe_2O_3$  10% мол.

| Склад розчин-розплаву, % мол.   | $MoO_3$ | $M^IPO_3$ | $\Delta T$ , °C | Отримані продукти                    |
|---|---------|-----------|-----------------|--------------------------------------|
| <b><math>Na_2MoO_4-MoO_3-NaPO_3</math>, 10% мол. <math>Fe_2O_3</math></b> |         |           |                 |                                      |
| 0–5   | 0–18    | 75–100    | 720–680         | $NaFeP_2O_7$                         |
| 10–60   | 10–50   | 15–82     | 700–620         | $Na_2Fe_2(PO_4)_2$                   |
| 20–70   | 0–12,5  | 0–12,5    | 800–780         | $Fe_2O_3$                            |
| <b><math>K_2MoO_4-MoO_3-KPO_3</math>, 10% мол. <math>Fe_2O_3</math></b>   |         |           |                 |                                      |
| 8–35  | 10–55   | 15–83     | 760–500         | $KFeP_2O_7$                          |
| 18–37   | 8–55    | 15–48     | 740–600         | $KFeP_2O_7 + K_2Fe_2(PO_4)_2(MoO_4)$ |
| 31–47   | 27–30   | 15–28     | 630–600         | $K_2Fe_2(PO_4)_2(MoO_4)$             |
| 37,5–50   | 28–50   | 12,5–20   | 720–620         | $K_2Fe_2(PO_4)_2(MoO_4) + Fe_2O_3$   |
| 58–57   | 13–18   | 28–43     | 760–630         | $K_2Fe_2(PO_4)_2$                    |
| 50–87,5   | 12,5–45 | 0–20      | 900–820         | $Fe_2O_3$                            |

(моноклінна сингонія, пр. гр.  $C2/c$ , a = 15,127(2), b = 8,722(1), c = 8,793(2)Å;  $\beta = 125,15(3)^\circ$  [8]).

Фосфат  $K_2Fe_2(PO_4)_2$  (моноклінна сингонія, пр. гр.  $C2/c$ , a = 16,303(2), b = 9,463(1), c = 16,601(2)Å;  $\beta = 118,39(1)^\circ$  [9]) у системі  $K_2MoO_4-MoO_3-KPO_3-Fe_2O_3$  має вузький концентраційний діапазон формування і пластичний габітус (рис. 2).

Результати дослідження кристалізації у системі  $Na_2MoO_4-MoO_3-NaPO_3$  вказують на роль молібдатного компонента розплаву виключно як інертного розчинника – середовища, що не вступає у безпосередню взаємодію. Завдяки цьому значно розширюється діапазон кристалізації подвійного фосфату  $Na_2Fe_2(PO_4)_2$ . З іншого боку, калієвмісна система ілюструє значний вплив молібдату навіть за незначних кількостей, наслідками якого є морфологічні відмінності кристалів  $KFeP_2O_7$ , та лише входження молибдену до цієї кристалічної матриці.

Вплив кількості  $MoO_3$  у розплаві на морфологію кристалів  $KFeP_2O_7$  відслідковується для серії зразків, вирошених з розчин-розплавів рівного вмісту молібдатної компоненти: концентрація  $MoO_3$  8, 18, 40 та 55% мол. за фіксованого значення

$K_2MoO_4$  (8% мол.) у вихідній шесті (точки I–IV на рис. 2). Розплави гомогенізували за 1000°C протягом 1 год та кристалізували до 620°C зі швидкістю 30°/год. Одержані продукти відмивали гарячою дистильованою водою. Часткове легування  $KFeP_2O_7$  молібденом підтверджують зафіксовані ЕПР спектри (рис. 3). Єдина лінія (4H=9G), що спостерігається, відповідає природному ізотопу атому Mo(+5) з I = 0 (поширеність 74,62%), який перебуває у деформованому октаедричному оксигеновому оточенні. Спектро описується співмісним гамільтоніаном  $H = g\mu_B H + h\mu_S S_z$ , z g = 1,988, що узгоджується зі значеннями, одержаними для фосфатно-молібдатного скла [10].

Зміна складу розчин-розплаву також значно впливає на морфологію кристалів  $KFeP_2O_7$  (рис. 4). Так, за найменшого вмісту  $MoO_3$  морфологія  $KFeP_2O_7$  визначається шістьма простими формами, причому диграми {001}, {100} та {321} відповідають симетричній парі {001}, {100} та {321}. При кристалізації із розплавів, які містять 18% мол.  $MoO_3$  найбільшого розвитку набувають грані {001} та {0-10}, що відповідає кристалізації призматичних, майже плоских кристалів. Укладення габітусу криста-



Рис. 3. ЕПР-спектри  $KFe_2O_7$  за температури 298K, леговані молібденом із розплавів, що відповідають точкам I-IV на рис. 2

лів зазначеного дифосфату спостерігається за вмісту  $MoO_3$  40% мол.: відоме на псевдогексогональна симетрія кристалів завдяки появі слабозвинутих граней  $\{110\}$  та  $\{-1-10\}$ . Найскладніший набір простих форм виявлено за вмісту молібдену (VI) оксиду 55% мол. Мінімально розвинені грані  $\{110\}$  та  $\{-100\}$ , на противагу парі дієдрів  $\{110\}$  та  $\{-1-10\}$ .

Виявлена зміна у формі кристалів перш за все пов'язана зі зменшенням в'язкості розплавів за рахунок збільшення кількості  $MoO_3$ . Як наслідок, з одного боку покращується дифузія компонентів рідкої фази до поверхні поділу твердого та рідкого фази в процесі росту, а з іншого — зростає ймовірність захоплення домішок на поверхні кристалів. Таким чином, під

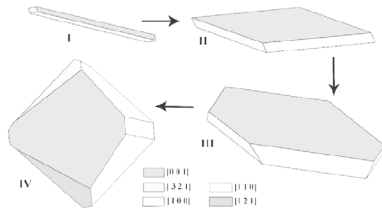


Рис. 4. Зміна морфології кристалів  $KFe_2O_7$  при зростанні вмісту  $MoO_3$  (I – 8, II – 18, III – 40, IV – 55% мол.) у вихідному розплаві

час синтезу  $KFe_2O_7$  з фосфатно-молібдатних розплавів спостерігається покращення дифузії певних елементів та фрагментів до поверхні кристалу та загальне зменшення в'язкості розплавів при максимальній вмісті  $MoO_3$ , що зумовлює появу граней  $\{121\}$  (рис. 4). Розглянутий вплив компонентів розплавів на морфологію кристалів підкреслює роль фосфатної

та молібдатної складових розплавів як бепосередніх учасників взаємодії.

#### Висновок

Використання біфункціональних розплав-розчинників дає змогу контролювати впливати на морфологію кристалів, що є важливим чинником одержання монокристалічних матеріалів з анізотропними властивостями.

#### Література

1. В.А. Тимофеева. Рост кристаллов из растворов расплавов. — М.: Наука, 1978. — 267с.
2. M. Hidouri, N. Serrdi, A. Waitiaux, M. B. Amira Structural study by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of a new synthetic iron phosphate:  $K_2MgFe_2(PO_4)_3$  // *J. Phys. Chem. Solids* — 2008. — 69. — P. 2555–2558.
3. M. Feczka, A. Ważkowska, J. Hanuza Crystal structure and vibrational properties of  $Rb_2MgWO_4(PO_4)_2$  A new framework phosphate // *J. Solid State Chem.* — 2006. — 179, № 1. — P.103–110.
4. C.V. Kannan, S. Ganesamoorthy, C. Subramanian, P. Ramasamy Investigation of the nucleation dynamics of  $RbHfO_4$  ( $X=P$  or  $As$ ) crystal growth from high temperature solutions // *Cryst. Res. Technol.* — 2002. — 37, №11. — P. 1189–1187.
5. Mössbauer effect, magnetic, and neutron diffraction study of  $NaFe_2O_7$  // R. C. Mercader, L. Terminiello et al. // *Phys. Rev. B Cond. Mat.* — 1990. — 42. — P. 25–32.
6. D. Riou, P. Labbe, M. Gonaud. The diphosphate  $KFeP_2O_7$ : structure and possibilities for insertion in the host framework // *Eur. J. Solid State Chem.* — 1988. — 25. — P. 215–226.
7. KSM321(MVIO4)(PO4)2 (M=Fe, Sr, MVI=Mo, W), novel members of the lagbeinite-related family: synthesis, structure, and magnetic properties // N. S. Slobodyanik, K.V. Tereshchenko // *Inorg. Chem.* — 2012. — 51. — P. 1380–1385.
8. Kravchenko V. Structural features of the superionic phase transitions in  $Na_2Fe_2(PO_4)_3$  // *Solid State Com.* — 1992. — 85. — P. 149–152.
9. Pintard-Schepel M., d'Yvoire E., Durand J. Structure de l'orthophosphate de difer(III) et tripotassium,  $K_3Fe_2(PO_4)_3$  // *Acta Crystallogr., Sect. C.* — 1983. — C39. — P.9–12.
10. Batail F. H. Gamma ray interaction with sodium phosphate glasses containing  $MoO_3$  // *Nucl. Instr. and Meth. B.* — 2007. — 265, № 2. — P.521–535.

#### АННОТАЦІЯ

Слободяник Н.С., Терещенко К.В., Ворона І.П. Синтез і морфологія кристалів  $MFe_2O_7$  ( $M = Na, K$ ), получених із фосфатно-молібдатних розплавів // *Біоресурси і природокористування.* — 2012. — 4, № 5-6. — С. 32-37.

Виводимо, якими параметрами і морфологією кристалів  $MFe_2O_7$  ( $M = Na, K$ ), сформованих в результаті кристалізації из розплавів фосфатно-молібдатних розплавів  $MFe_2O_7$  ( $M = Na, K$ ), отриманих об'ємним методом  $MFe_2O_7$ ,  $M_2Fe_2(PO_4)_3$ ,  $K_2Fe_2(PO_4)_3$  та  $Fe_2O_3$  в залежності від вмісту  $MoO_3$  в розплаві. Спостерігаються зміни морфології кристалів  $KFe_2O_7$  при підвищенні концентрації  $MoO_3$  в вихідному розплаві, а відоме молібдену в кристалізаційній матриці підтверджено ЕПР-спектроскопією.

#### SUMMARY

N. Slobodyanik, K. Tereshchenko, I. Vorona. Synthesis and morphology of  $MFe_2O_7$  ( $M = Na, K$ ), crystals obtained from molibdate-phosphate molten salts // *Biological Resources and Nature Management.* — 2012. — 4, № 5-6. — P. 32-37.

The synthesis conditions and morphology of  $MFe_2O_7$  ( $M = Na, K$ ), crystals obtained by high-temperature solution method in the  $MFe_2O_7$ - $MoO_3$  ( $M = Na, K$ ) molten system have been investigated. The crystallization fields of  $MFe_2O_7$ ,  $M_2Fe_2(PO_4)_3$ ,  $K_2Fe_2(PO_4)_3$  and  $Fe_2O_3$  have been found depending on the  $Na/Mo$  and  $Na/K$  ratio in the melt. The morphology changes of  $KFe_2O_7$  при crystals have been observed to be driven by  $MoO_3$  concentration in the initial composition. The crystalline matrix's doping by molybdenum has been proved by EPR spectroscopy.