

І. В. Затовський, К. В. Тереміленко,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

## Кристалізація у розчинах-розплавах систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$ ( $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo}, \text{W}$ )

*Досліджено процеси кристалізації у розчинах-розплавах систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo}, \text{W}$ ) при мольному вмісті  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  у розплавах від 5 до 30%. Визначено області та умови утворення  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  у молібдатних розплавах і  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$  у вольфраматних. Показано перспективи використання розплавів типу  $\text{LiPO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Bi}_2\text{O}_3$  для вирощування монокристалів іонного провідника  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ .*

Розплави молібдатів та вольфраматів лужних металів широко використовуються як середовища для вирощування кристалів оксидних сполук з цінними скінтіляційними, нелінійно-оптичними, люмінесцентними властивостями [1]. При цьому зазначені сольові розплави можуть виконувати як функцію “інертного” розчинника, так і безпосереднього реагенту для утворення та кристалізації молібдатів (вольфраматів) сполук різновалентних металів. У випадку багатокомпонентних систем питання взаємовпливу співвідношень та природи вихідних компонентів на склад та будову утворених сполук, зокрема для фосфатно-молібдатних (вольфраматних) систем, залишаються дослідженими лише епізодично. Для систем  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo}, \text{W}$ ) [2–5] за останній час було показано, що склад та будова бісмутовмісних сполук, які утворюються в результаті кристалізації відповідних гомогенних розплавів, залежить як від співвідношень вихідних компонентів, так і від природи лужного й шестивалентного металів. Дана робота є продовженням систематичних досліджень закономірностей кристалізації у розчинах-розплавах зазначеного типу, в яких розглядаються системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo}, \text{W}$ ).

За вихідні реагенти було використано сполуки таких кваліфікацій чистоти:  $\text{MoO}_3$  (“ч.”),  $\text{WO}_3$  (“х. ч.”),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (“х. ч.”),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (“ч. д. а.”),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (“ч. д. а.”). Необхідні співвідношення молібдатів або вольфраматів у розплавах також досягалися при використанні  $\text{Li}_2\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4$  та  $\text{Li}_2\text{M}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo}, \text{W}$ ), які синтезували шляхом поступового нагрівання ретельно перетертих сумішей  $\text{MoO}_3$  (або  $\text{WO}_3$ ) та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  у стехіометричних співвідношеннях до 700–900 °С. Отримані розплави витримували при максимальній температурі 2–3 год та виливали на мідний лист, а після охолодження перетирали. Метафосфат літію синтезували взаємодією  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (точну концентрацію попередньо визначали титруванням з лугом) з подальшим випарюванням залишкової води та повним зневодненням у платиновій чашці при 800 °С.

Попередній вибір співвідношень компонентів у вихідних розплавах-розчинниках для проведення дослідження базувався на аналізі основи діаграм плавкості двокомпонентних систем. Наприклад, діаграма стану системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  характеризується утворенням п’яти сполук, що плавляться інконгруентно:  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  (720 °С),  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (698 °С),  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (535 °С),  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  (547 °С),  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  (570 °С) [6].  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  має найнижчу в’язкість та температуру плавлення, що зумовлює його успішне застосування як розплав для вирощування кристалів високоплавких сполук [1].

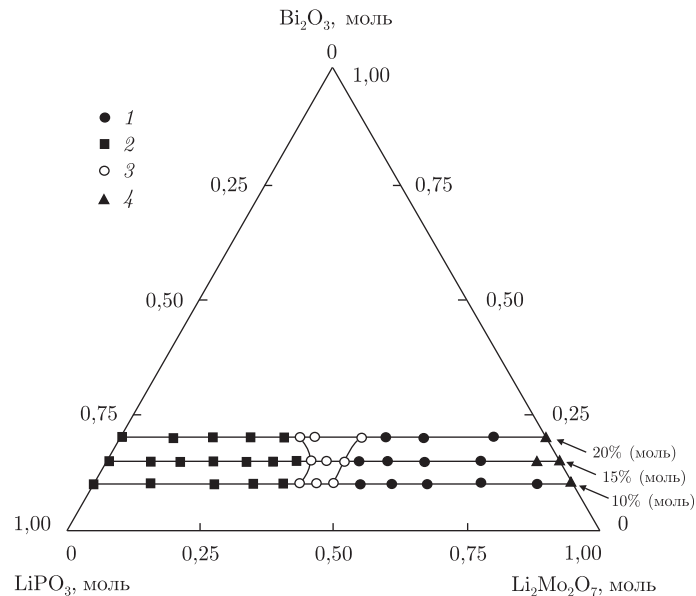


Рис. 1. Области утворення сполук для розрізу  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{--Bi}_2\text{O}_3$ . Тут і на рис 2: 1 –  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ; 2 –  $\text{BiPO}_4$ ; 3 –  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \text{BiPO}_4$ ; 4 –  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$

Враховуючи літературні дані, для системи  $\text{Li}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$  на першому етапі досліджували кристалізацію у межах бінарного розрізу  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{--LiPO}_3$  при дискретній зміні вмісту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (10, 15 та 20% (моль)) у розчині-розплаві. Розраховані наважки вихідних компонентів поміщали у платинові тиглі та нагрівали до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . У всіх випадках гомогенність розплавів досягалася менш ніж за одну годину. Подальше охолодження проводили зі швидкістю  $30\text{--}50$  град/год до  $880\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  (залежно від співвідношення компонентів). Контроль за процесом кристалізації здійснювався шляхом відбору проб та їх аналізу методом оптичної мікроскопії. При температурах понад  $30\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$  від точки застигання розплаву, їх відливали на мідний лист, а отримані кристалічні продукти відмивалися від плаву гарячим розчином  $0,01$  моль/л  $\text{HNO}_3$ . Ідентифікацію отриманих фаз проводили, базуючись на результатах елементного аналізу та порошкової рентгенографії (дифрактометр Shimadzu XRD-6000: відбиття від плоских зразків,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0,154178$  нм) з використанням дугового графітового монохроматора на штанзі лічильника; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкістю  $1$  град/хв, діапазон кутів  $2\theta$  від  $5,0$  до  $90,0^\circ$ ).

Для зазначеної системи у всьому інтервалі співвідношень компонентів виявлено області кристалізації сполук трьох типів:  $\text{BiPO}_4$ ,  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ . При високому вмісті  $\text{LiPO}_3$  (співвідношення  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{LiPO}_3$  до  $0,41\text{--}0,46$ ) в інтервалі температур  $880\text{--}640\text{ }^\circ\text{C}$  відбувається утворення ортофосфату бісмуту  $\text{BiPO}_4$  у вигляді витягнутих призматичних кристалів (моноклінна сингонія, пр. гр.  $P2_1$ ,  $a = 0,487$ ,  $b = 0,707$ ,  $c = 0,471$  нм,  $\beta = 96,2^\circ$  [7]). Надлишок димолібдату ( $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{LiPO}_3 = 0,60\text{--}0,90$ ) відповідає появі на поверхні розплаву при  $710\text{--}565\text{ }^\circ\text{C}$  гексагональних плоских кристалів  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  з лінійними розмірами до  $30 \times 50 \times 0,1$  мм. Область сумісної кристалізації наведених сполук є найбільш широкою при максимальному вмісті  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 20% (моль) (рис. 1). У прилеглий до розрізу  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  зоні спостерігається утворення подвійного молібдату  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ , який ідентифіковано за даними порошкової рентгенографії (тетрагональна сингонія, пр. гр.  $I\text{--}4$ ,  $a = 2,1130$ ,  $c = 0,5287$  нм, що відповідає результатам, наведеним у роботі [8]).

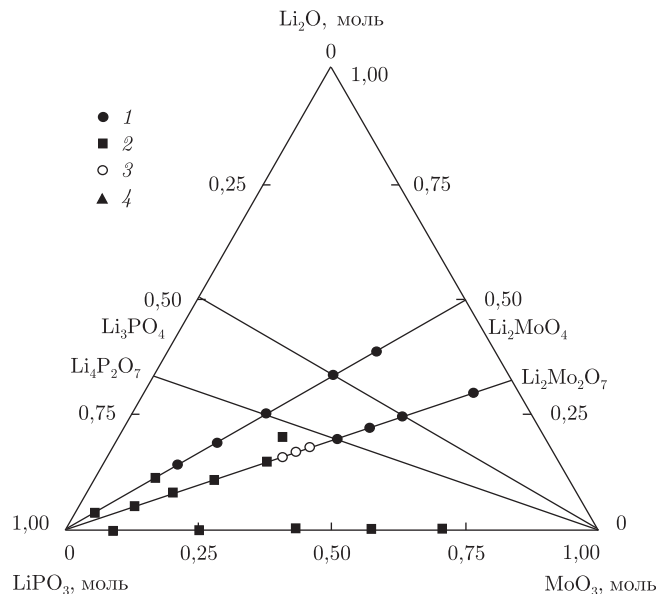
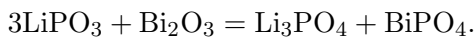


Рис. 2. Склад розплавів-розчинників системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  при мольному вмісті  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  10%

Детальніший розгляд бінарних літієфосфатно-молібдатних розплавів проводився в межах складів  $\text{LiPO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4$  та  $\text{LiPO}_3-\text{MoO}_3$  при фіксованому вмісті  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  10% (моль) (рис. 2). Порівняно з димолібдатом літію, у розрізі  $\text{LiPO}_3-\text{MoO}_3$  відзначено лише утворення  $\text{ViPO}_4$ . Дослідження в даному розрізі обмежувалося концентраціями  $\text{MoO}_3 < 75\%$  (моль), що пов'язано зі значною леткістю оксиду молібдену (VI) при високих температурах та концентраціях. Зростання вмісту літію у розплавах призводить до розширення діапазону кристалізації  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  та звуження області формування  $\text{ViPO}_4$  (див. рис. 2). В даному випадку, очевидно, схема утворення кристалічних продуктів є такою:



Отже, у бінарних літієфосфатно-молібдатних розплавах проходить кристалізація двох фаз:  $\text{ViPO}_4$  формує твердий залишок у переважно фосфатних розплавах, де його розчинність менша, ніж у розплавленому  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , та навпаки, розплави, збагачені  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , мають значну розчинність стосовно  $\text{ViPO}_4$ , що й призводить до утворення  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ . Остання сполука у монокристалічному вигляді представляє особливий інтерес, оскільки є іонним провідником [9].

Для більш детального з'ясування ролі  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  у процесі формування  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  було розглянуто кристалізацію у системі  $\text{LiPO}_3-\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  при відсутності оксиду бісмуту. Виявилось, що ортофосфат літію утворюється лише при переважаючому вмісті димолібдату (50–70% (моль)), але у вигляді значно дрібніших непрозорих кристалів (до  $2 \times 4 \times 0,1$  мм) та при порівняно нижчих температурах 680–470 °С. Отже,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  за даних співвідношень слід розглядати як компонент розплаву розчинника, який сприяє формуванню кристалів значних розмірів. Відповідно, розплави типу  $\text{LiPO}_3-\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-\text{Vi}_2\text{O}_3$  можуть розглядатися як середовище для вирощування кристалів  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ .

При дослідженні спонтанної кристалізації у розчинах-розплавах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ , як і у випадку молібденовмісних систем, кількість  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  у розплавах

$\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  та  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{WO}_4$  змінювали дискретно (5, 15, 20 та 30% (моль)). Гомогенізація зазначених розплавів при 1000 °С спостерігалася вже за 30 хв.

Виявлено значні відмінності у результатах взаємодії та кристалізації для цих систем у порівнянні з описаними вище. Гомогенні розплави характеризуються достатньо високою в'язкістю та схильністю до відновлення W(VI) до W(V), що зумовлює синє забарвлення проб розплавів, відібраних при 1000–800 °С. Таке скло практично не розчинне у розбавлених кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), лугах та розчинах комплексоутворювачів (ЕДТА, тіокарбамід), що свідчить про високий ступінь полімеризації розплавів. У межах бінарних розрізів  $\text{LiPO}_3\text{--WO}_3$ ,  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  та  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{WO}_4$  при вмісті  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  10% (моль) відбувається утворення двох сполук:  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  та  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$  (моноклінна сингонія, пр. гр.  $P2/n$ ,  $a = 1,0026(2)$ ,  $b = 0,6053(8)$ ,  $c = 0,4975(4)$  нм,  $\beta = 92,13(3)^\circ$ ). Температури початку кристалізації у цій системі значно вищі (880–740 °С), ніж у молібденовмісних розплавах, а в області, де відбувався ріст кристалів  $\text{BiPO}_4$ , утворюється скло. Для бінарного розрізу з максимальною “кислотністю”  $\text{LiPO}_3\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$  зафіксовано склування в усьому діапазоні концентрацій, що може бути зумовлено формуванням розгалужених полімерних ланцюжків за участю угруповань  $\text{PO}_4$ ,  $\text{LiO}_4$ ,  $\text{WO}_6$  та  $\text{BiO}_8$ . Для бінарних розплавів  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  з вмістом  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  70–85% (моль) на поверхні розплаву відбувається ріст гексагональних кристалів  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ . При більшому вмісті дивольфрамату утворюються кристали  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$ , які мають голчасту форму. Більш основні розплави (розріз  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{WO}_4$ ) характеризуються меншою схильністю до відновлення вольфраму та склування. Так, в інтервалі 65–80% (моль)  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  кристалізується  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , а при значеннях понад 88% (моль) зафіксовано появу  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$ .

Таким чином, проведені дослідження закономірностей кристалізації у розчинах-розплавах системи  $\text{Li}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$ ) виявили області формування сполук таких складів:  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$ . Показано, що розплави типу  $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$  можна з успіхом використовувати для вирощування монокристалів іонного провідника  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ .

1. Тимофеева В. А. Рост кристаллов из раствор-расплавов. – Москва: Наука, 1978. – 268 с.
2. Теребиленко К. В., Затовский И. В., Слободяник Н. С. и др. Процессы кристаллизации в раствор-расплавных системах  $\text{Na}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$ ) // Неорган. материалы. – 2007. – 43, № 12. – С. 1483–1487.
3. Затовський І. В., Теребиленко К. В., Слободяник М. С., Баумер В. М. Утворення фосфато-молібдатів у розплавах псевдопотрійної системи  $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}\text{--K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{--Bi}_2\text{O}_3$  // Доп. НАН України. – 2006. – № 12. – С. 128–130.
4. Terebilenko K. V., Zatovsky I. V., Slobodyanik N. S. et al. Phase relations in the system  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--KPO}_3\text{--MoO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ : a new phosphate  $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$  // J. Solid State Chem. – 2007. – 180. – P. 3351–3359.
5. Terebilenko K. V., Zatovsky I. V., Baumer V. N. et al. Phase relations in the  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--KPO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$  system and structure of  $\text{K}_{6.5}\text{Bi}_{2.5}\text{W}_4\text{P}_6\text{O}_{34}$  // Ibid. – 2008. – 181. – P. 2393–2400.
6. Moser M., Klimm D., Ganschow S. et al. Re-determination of the pseudobinary system  $\text{Li}_2\text{O--MoO}_3$  // Cryst. Res. Technol. – 2008. – 43, No 4. – P. 350–354.
7. Masse R., Durif A. Etude structurale de la forme haute temperature du monophosphate de bismuth  $\text{BiPO}_4$  // C. R. Hebdomad. des Seances de l'Academie des Sciences. – 1985. – 300. – P. 849–851.
8. Клевцова Р. Ф., Солодовников С. Ф., Глинская Л. А. и др. Синтез и кристаллоструктурное исследование двойного молибдата  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  // Журн. структур. химии. – 1993. – 34, № 5. – С. 152–156.
9. Ivanov-Shitz A. K., Kireev V. V., Mel'nikov O. K., Demianets L. N. Growth and Ionic Conductivity of  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  // Crystallogr. Rep. – 2001. – 46, No 5. – P. 864–867.

**I. V. Zatovsky, K. V. Terebilenko,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik**

**Crystallization in molten systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo, W}$ )**

*Crystallization in molten systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo, W}$ ) with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ranging from 5 to 30% mol. is investigated. The fields of  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$  in the molybdate-containing system and  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$  in the tungstate-containing one are identified. The perspective usage of the systems like  $\text{LiPO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Bi}_2\text{O}_3$  for the crystal growth of ionic conductor  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  is also discussed.*