



УДК 546.776'33+64

К. В. Тереміленко, Д. В. Кисельов, Є. В. Одинець,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Синтез монокристалів $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ з молібдат-фторидних розплавів

Досліджено особливості кристалізації в розплавах системи Na-Y-Mo-O-F та знайдено два поля кристалізації сполуки $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ та суміші $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ з $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$. Вперше синтезовано $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ з молібдат-фторидних розплавів при мольному вмісті YF_3 10% та співвідношеннях $\text{Na/F} = 1,0-1,2$ та $\text{Na/Mo} = 0,5-0,7$. Встановлено конгруентний характер її плавлення при 549°C . Інтерпретацію отриманих результатів проведено за допомогою ІЧ спектроскопії, рентгенофазового та диференційно-термогравіметричного аналізу.

Ключові слова: подвійний молібдат, розплав, конгруентне плавлення, фторид.

Області застосування матеріалів на основі простих і складних молібдатів постійно розширюються завдяки спектру корисних властивостей, а саме: люмінесценції [1, 2], нелінійно-оптичних [2], каталітичних [3] та сегнетоелектричних [4, 5] властивостей. Крім того, використання молібдатів тісно пов'язане з проходженням різноманітних процесів хімічної, металургійної та машинобудівної промисловостей, де вони використовуються як абсорбенти, каталізатори та носії. Синтез та дослідження характеристик каркасних молібдатів, встановлення кореляцій між їх будовою, термічною поведінкою та люмінесценцією є основою для створення нових перспективних матеріалів для забезпечення швидко зростаючих потреб матеріалознавства. Саме тому дослідження в області подвійних молібдатів динамічно розширюються, що потребує пошуку нових та вдосконалення вже існуючих підходів до їх синтезу.

Відомо два ряди каркасних молібдатів на основі лужних металів та рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Представники $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{Me}^{\text{III}} = \text{La} \dots \text{Lu}; \text{Sc}, \text{Y}$) мають шеелітоподібну структуру типу CaMoO_4 , а $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_4$ кристалізуються в структурному типі пальмієриту [6, 7]. Каркас останніх характеризується значною віддаленістю між ізольованими поліедрами РЗЕ (відстань $\text{Ln} \dots \text{Ln}$ близько $7,4 \text{ \AA}$), що надає сполукам складу $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{Me}^{\text{III}} - \text{La} \dots \text{Lu}; \text{Sc}, \text{Y}$) особливу оптичну властивість — аномально низьке концентраційне гасіння люмінес-

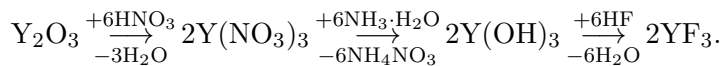
© К. В. Тереміленко, Д. В. Кисельов, Є. В. Одинець, М. С. Слободяник, 2015

ценції [8]. Використання цих сполук обумовлене їх високою хімічною стійкістю на повітрі та високим квантовим виходом люмінесценції легованих матриць [7–12].

Зважаючи на перспективність вказаного класу сполук, на сьогодні є кілька підходів до їх синтезу. Так, подвійні молібдати $Me^I Me^{III}(MoO_4)_2$ у вигляді кераміки отримують твердофазовою взаємодією [9], монокристали, як правило, — в гідротермальних умовах або методом Чохральського [10]. При цьому молібдатні розплави не набули широкого використання в зв'язку з їх високою в'язкістю, леткістю (понад 800 °С помітна сублімація MoO_3) та схильністю до переохолодження [10].

Відомо, що монокристали сцинтиляційного матеріалу $NaY(MoO_4)_2$ утворюються в натрій тримолібдатному розплаві [6], а область його кристалотворення межує з широким полем формування $Na_5Y(MoO_4)_4$ як домішки. Однак проведені дослідження несистематичні, а отримані дотепер дані щодо термічних перетворень $NaY(MoO_4)_2$ є суперечливими. Мета нашої роботи — синтез монокристалів $NaY(MoO_4)_2$ з молібдат-фторидних розчинів-розплавів, дослідження їх термічної поведінки та вивчення ролі фториду в процесах формування оксидних сполук у комбінованих молібдат-фторидних розплавах.

Експериментальна частина. Синтез $NaY(MoO_4)_2$ проводили в розчинах-розплавах системи Na–Y–Mo–O–F. Вихідними компонентами слугували MoO_3 (“х. ч.”), NaF (“х. ч.”), Na_2CO_3 (“х. ч.”) та YF_3 , отриманий за такою схемою:



На проміжних стадіях синтезу YF_3 використовували такі реактиви: Y_2O_3 (“ч. д. а”), розбавлені розчини фторидної кислоти, HNO_3 (“х. ч.”) та $NH_3 \cdot H_2O$ (“х. ч.”).

Для отримання розплавів стехіометричні кількості реагентів нагрівали в платинових тиглях до температури 850 °С. Синтезовані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 100 град/год до температури 670–520 °С залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні фази отримували після відмивання від залишків плавлення в гарячій воді.

Інфрачервоні спектри сполук записували на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот від 400 до 4000 cm^{-1} для запресованих з калій бромідом зразків. Фазовий склад полікристалічних фаз встановлювали за даними порошкової рентгенографії. Дифрактограми реєстрували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра “Shimadzu XRD-6000” у режимі відбиття від плоских зразків ($CuK\alpha$ -випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 2 град/хв; діапазон кутів 2θ від 5,0 до 60,0°; графітовий монохроматор перед лічильником).

Термограми записували на дериватографі “Shimadzu DTG 60H” при вільній конвекції повітря в інтервалі 20–820 °С зі швидкістю нагріву 10 град/хв у платиновому тиглі для зразка $NaY(MoO_4)_2$ масою 38 мг.

Результати та їхнє обговорення. Систематичними дослідженнями розплавлених молібдатних систем виявлено широкі межі гомогенності та низькі температури їх застигання, що дозволяє розглядати такі розплави як перспективні високотемпературні розчинники. Одним із основних недоліків вказаних систем є помітна леткість MoO_3 [12] для ди- й тримолібдатних солей при температурі понад 800 °С. Раніше [5] було показано успішне використання розплавів Na_2O – MoO_3 , що відповідають складу $Na_2Mo_2O_7$ й $Na_2Mo_3O_{10}$, для направлено синтезу складнооксидних сполук. У той же час кристалізація в розплавлених системах Na_2O – MoO_3 – NaF дотепер не розглядалася.

Для бінарної системи $\text{NaPO}_3\text{--NaF}$ показано високу розчинну здатність щодо оксидів полівалентних елементів та розширення областей кристалізації каркасних фосфатів за рахунок деполімеризуючої дії фторидної компоненти [11]. Тому слід очікувати зміну чергування областей формування молібдатів у системі Na--Y--Mo--O при введенні фториду з подальшою можливістю синтезу однофазових полікристалів. Взаємодія та кристалоутворення в таких мультикомпонентних системах потребує систематичного та детального вивчення з метою виявлення впливу як фторидної, так і молібдатної складової системи на закономірності формування складнооксидних каркасів. Дане коло питань визначило подальшу необхідність досліджень в цьому напрямі.

Вивчення кристалоутворення у системі Na--Y--Mo--O--F досліджувалося при співвідношеннях $\text{Na/Mo} = 0,50\text{--}1,50$. При цьому виявлено два поля формування кристалічних фаз. У межах співвідношення $\text{Na/F} = 1,4\text{--}1,5$ та $\text{Na/Mo} = 1,0\text{--}1,2$ відбувається співкристалізація молібдатів $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$ й $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ (табл. 1), оскільки це спостерігалось для ди- і тримолібдатних розплавів. При зменшенні значень Na/F й Na/Mo до $1,0\text{--}1,2$ й $0,5\text{--}0,7$ відповідно спостерігається утворення $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ без домішок у вигляді голчастих кристалів за таким рівнянням:



Варто відзначити, що спроба синтезувати однофазовий зразок $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ твердофазовим методом з використанням Y_2O_3 , Na_2CO_3 й MoO_3 не вдається, що пов'язано з низькою хімічною активністю оксиду ітрію при температурі спікання 500°C .

Встановлено, що у молібдат-фторидних розплавах, на відміну від тримолібдатних, кристалізація $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ відбувається у ширшому діапазоні температур від 580 до 520°C .

Полікристалічний подвійний молібдат нерозчинний у воді, у розчині трилону Б та розбавленій (1 : 2) ортофосфатній, нітратній й сульфатній кислотах. Повне розчинення кристалічної фази спостерігається лише при тривалому кип'ятінні у концентрованій нітратній кислоті.

В ІЧ-спектрах отриманих молібдатів виявлено деформаційні та валентні коливання молібдатного тетраедра в інтервалі частот $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Так, у випадку подвійного молібдату $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ (рис. 1) низькочастотне коливання при 440 см^{-1} віднесено до деформаційного коливання молібдатного тетраедра, а ряд смуг при 700 (с.), 784 (с.), 833 см^{-1} (пл.) та 908 см^{-1} (сл.) схарактеризували як валентні симетричні й асиметричні коливання групи MoO_4^{2-} (див. криву 1 на рис. 1).

Обидві кристалічні фази ідентифіковані рентгенографією порошку (рис. 2). Як еталон для порівняння використовували дані з бази PDF2, № 52–1802. Рентгенограма подвійно-

Таблиця 1. Склад розплавів системи Na--Y--Mo--O--F при мольному вмісті YF_3 10% та продуктів кристалізації

| № | Мольний склад розплаву, % | | | Мольне співвідношення у вихідному розплаві | | | | Кристалічна фаза |
|---|---------------------------|-------------------|------------------|--|------|------|------|--|
| | NaF | Na ₂ O | MoO ₃ | Na/Mo | Mo/F | Na/F | Mo/Y | |
| 1 | 25,0 | 55,0 | 50,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 5,7 | $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4 + \text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ |
| 2 | 27,8 | 7,8 | 44,4 | 1,2 | 0,7 | 1,4 | 4,0 | |
| 3 | 26,1 | 9,1 | 54,8 | 0,7 | 1,0 | 1,2 | 6,3 | $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ |
| 4 | 27,8 | 6,7 | 55,5 | 0,6 | 0,9 | 1,0 | 5,0 | |
| 5 | 38,0 | 2,0 | 50,0 | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 4,5 | |

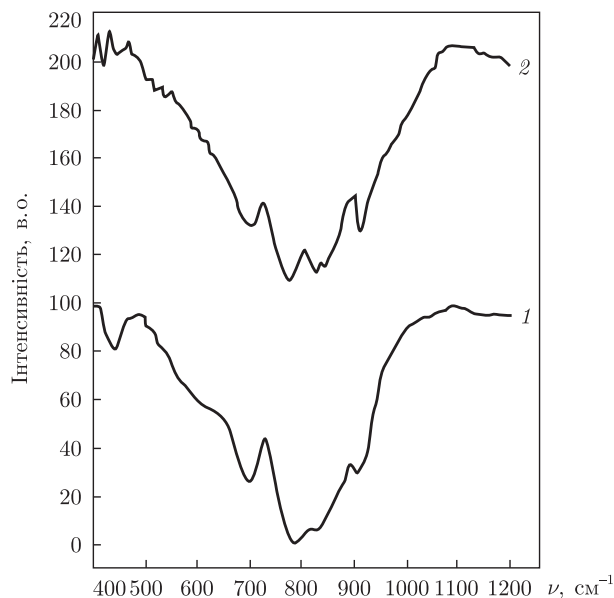


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 — $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$; 2 — суміші $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$

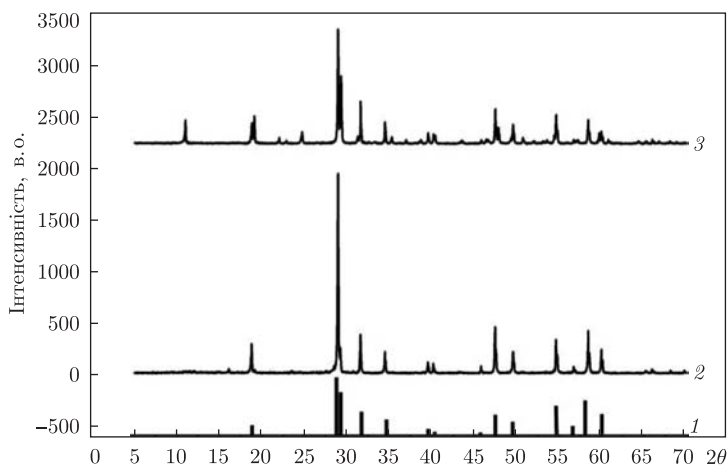
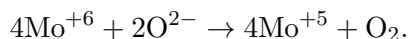


Рис. 2. Рентгенограми утворених кристалічних фаз: 1 — реферативні дані для $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$; 2 — експериментальна рентгенограма $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$; 3 — суміші $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ й $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$

го молібдату індексована у тетрагональній сингонії, пр. гр. $I4/a$, параметри елементарної комірки: $a = 0,5199(1)$, $c = 1,1330(1)$ нм, $Z = 2$.

Досить несподіваною виявилася термічна поведінка полікристалічного зразка (рис. 3). Згідно з опублікованими даними [6], $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ плавиться при температурі вище 800°C і має ряд фазових переходів. Нами встановлено, що температура плавлення отриманого зразка дорівнює 549°C . При поступовому нагріванні полікристалічного молібдату до 104°C втрата маси $0,16\%$ відповідає абсорбованій воді, а при конгруентному плавленні втрачається ще $0,46\%$, що, мабуть, пов'язано з незначною втратою кисню на поверхні полікристалічного зразка за схемою:



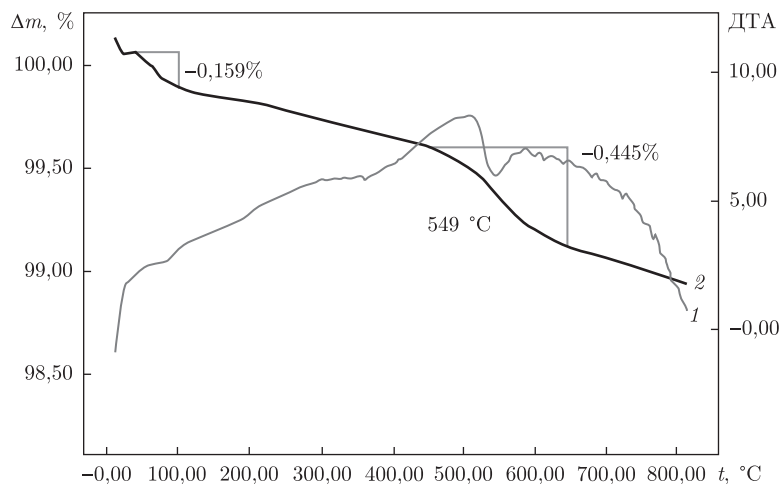


Рис. 3. Результати диференційно-термічного аналізу полікристалічного молібдату $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$: 1 — ДТА; 2 — зміни маси, %

Часткове відновлення атома молібдену зі ступенем окиснення від +6 до +5 раніше було виявлене для сполук у системі K-Fe-Mo-P-O [13], де на поверхні кристала KFeP_2O_7 методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) виявили Mo^{+5} після термообробки монокристала.

Конгруентний характер плавлення був підтверджений даними рентгенофазового аналізу розплавленого і витриманого при $600\text{ }^\circ\text{C}$ зразка. Незважаючи на дещо уширені дифракційні піки, масив експериментальних даних дифрактограми повністю збігається з даними для полікристалів (див. криву 2 на рис. 2).

Аналогічні результати було отримано для ізоструктурних молібдатів $\text{AgEu}(\text{MoO}_4)_2$ [14] й $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ [15]. Так, на кривій диференційно-термічного аналізу (ДТА) для $\text{AgEu}(\text{MoO}_4)_2$ встановлено точку кристалізації близько $580\text{ }^\circ\text{C}$ та інконгруентний характер плавлення, а для $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ — близько $862\text{ }^\circ\text{C}$. Значно вищі температури плавлення літєвмісних молібдатів, імовірно, пов'язані з впливом літію як кристалоформувального іона.

Таким чином, при дослідженні взаємодії у розплавах системи Na-Y-Mo-O-F визначено область монофазної кристалізації $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ при співвідношенні Na/F й Na/Mo як 1,0–1,2 й 0,5–0,7 відповідно та встановлено конгруентний характер його плавлення при $549\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, що комбіновані молібдат-фторидні системи є перспективними розплавами для ціленаправленого отримання складнооксидних сполук.

Цитована література

1. Phuruangrata A., Thongtemb T., Thongtema S. Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate // *J. Alloys Comp.* – 2009. – **481**. – P. 568–572.
2. Spassky D., Ivanov S., Kitaeva I., Kolobanov V., Mikhailin V., Iuleva L., Voronina I. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure // *Phys. Stat. Sol. (C)*. – 2005. – **2**. – P. 65–72.
3. Mazzocchia C., Aboumrad C., Diagne C., Tempesti E., Herrmann J. M., Thomas G. On the NiMoO_4 oxidative dehydrogenation of propane to propene: some physical correlations with the catalytic activity // *Catal. Lett.* – 1991. – **10**. – P. 181–187.
4. Cross L. E., Fouskova A., Cummins S. E. Gadolinium molybdate, a new type of ferroelectric crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – **21**. – P. 812–813.

5. Keve E. T., Abrahams S. C., Nassau K., Glass A. M. Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate β -Tb₂(MoO₄)₃ // Sol. State Commun. – 1970. – **8**, No 19. – P. 1517–1520.
6. Stedman N. J., Cheetham A. K., Battle P. D. Crystal structures of two sodium yttrium molybdates: NaY(MoO₄)₂ and Na₅Y(MoO₄)₄ // J. Mater. Chem. – 1994. – **4**. – P. 707–711.
7. Deng Y., Yi Sh., Wang Y., Xian J. Synthesis and photoluminescence characteristics of Ln³⁺ (Ln = Sm, Er and Dy)-doped BaGd₂(MoO₄)₄ phosphors // Opt. Mater. – 2014. – **36**, No 8. – P. 1378–1383.
8. Hu Y., Zhuang W., Ye H., Wang D., Zhang S., Huang X. A novel red phosphor for white light emitting diodes // J. Alloys Comp. – 2005. – **390**. – P. 226–229.
9. Liu H., Zhang K., Pang L. et al. Photoluminescence properties of solid-state Tb³⁺-doped NaY(MoO₄)₂ // Optoelectron. Lett. – 2014. – **10**, No 6. – P. 451–454.
10. Li X., Lin Zh., Zhang L., Wang G. Study of Er³⁺/Yb³⁺-codoped NaY(MoO₄)₂ crystal, a promising laser host material // Mater. Res. Innov. – 2006. – **10**, No 2. – P. 207–214.
11. Назорний П. Г., Корнієнко З. І., Бойко Р. С., Городилова Н. О., Баумер В. М., Слободяник М. С. Взаємодія оксиду нікелю (II) з фосфато-фторидною системою літію // Доп. НАН України. – 2007. – № 9. – С. 120–125.
12. Ефремов В., Трунов В. О двойных молибдатах щелочных и трехвалентных элементов // Журн. неорганич. химии. – 1971. – **16**, № 7. – С. 2026–2027.
13. Терембіленко К. В., Слободяник М. С., Ворона І. П. Синтез та морфологія кристалів M^IFeP₂O₇ (M^I – Na, K), отриманих з фосфато-молибдатних розчинів-розплавів // Біоресурси і природокористування. – 2012. – **4**, № 5/6. – С. 32–37.
14. Yang H. K., Choi B. C., Jeong J. H. Synthesis and characterization of intense red phosphor AgEu(MoO₄)₂ for blue GaN-based LED chips // Phys. J. Korean Phys. Soc. – 2009. – **54**. – P. 720–724.
15. Volkov V., Cascales C., Kling A., Zaldo C. Growth, structure, and evaluation of laser properties of LiYb(MoO₄)₂ single crystal // Chem. Mater. – 2005. – **17**. – P. 291–300.

References

1. Phuruangrata A., Thongtemb T., Thongtema S. J. Alloys Comp., 2009, **481**: 568–572.
2. Spassky D., Ivanov S., Kitaeva I., Kolobanov V., Mikhailin V., Ivleva L., Voronina I. Phys. Stat. Sol. (C), 2005, **2**: 65–72.
3. Mazzocchia C., Aboumrad C., Diagne C., Tempesti E., Herrmann J. M., Thomas G. Catal. Lett., 1991, **10**: 181–187.
4. Cross L. E., Fouskova A., Cummins S. E. Phys. Rev. Lett., 1968, **21**: 812–813.
5. Keve E. T., Abrahams S. C., Nassau K., Glass A. M. Sol. State Commun., 1970, **8**, No 19: 1517–1520.
6. Stedman N. J., Cheetham A. K., Battle P. D. J. Mater. Chem., 1994, **4**: 707–711.
7. Deng Y., Yi Sh., Wang Y., Xian J. Opt. Mater., 2014, **36**, No 8: 1378–1383.
8. Hu Y., Zhuang W., Ye H., Wang D., Zhang S., Huang X. J. Alloys Comp., 2005, **390**: 226–229.
9. Liu H., Zhang K., Pang L. et al. Optoelectron. Lett., 2014, **10**, No 6: 451–454.
10. Li X., Lin Zh., Zhang L., Wang G. Mater. Res. Innov., 2006, **10**, No 2: 207–214.
11. Nazorniy P. G., Korniyenko Z. I., Boyko R. S., Gorodilova N. O., Baumer V. M., Slobodyanik M. S. Dopov. NAN Ukraine, 2007, No. 9: 120–125 (in Ukrainian).
12. Iefremov V., Trunov V. J. Inorgan. Chem., 1971, **16**, No 7: 2026–2027 (in Russian).
13. Terembylenko K. V., Slobodyanik M. S., Vorona I. P. Bioresours. Nat. Res., 2012, **4**, No 5/6: 32–37 (in Ukrainian).
14. Yang H. K., Choi B. C., Jeong J. H. Phys. J. Korean Phys. Soc., 2009, **54**: 720–724.
15. Volkov V., Cascales C., Kling A., Zaldo C. Chem. Mater., 2005, **17**: 291–300.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 29.12.2014

Е. В. Теребиленко, Д. В. Киселев, Е. В. Одинец,
член-корреспондент НАН Украины Н. С. Слободяник

Синтез монокристаллов $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ из молибдат-фторидных расплавов

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Исследованы особенности кристаллизации в расплавах системы $\text{Na}-\text{Y}-\text{Mo}-\text{O}-\text{F}$ и определены два поля кристаллизации соединения $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ и смеси $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ с $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$. Впервые синтезировали $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ из молибдат-фторидных расплавов при мольном содержании YF_3 10% и соотношениях $\text{Na}/\text{F} = 1,0-1,2$ и $\text{Na}/\text{Mo} = 0,5-0,7$. Установлен конгруэнтный характер его плавления при 549°C . Интерпретация полученных результатов проведена с использованием ИК спектроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: двойной молибдат, расплав, конгруэнтное плавление, фторид.

K. V. Terebilenko, D. V. Kyselov, I. V. Odynets,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine M. S. Slobodyanik

Synthesis of $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ single crystals from molybdate-fluoride melts

Taras Shevchenko National University of Kyiv

The crystallization trends in the molten system $\text{Na}-\text{Y}-\text{Mo}-\text{O}-\text{F}$ have been studied, and two crystallization fields of the compound $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2 + \text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$ mixture are defined. The synthesis of $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ in molybdate-fluoride melts at the YF_3 content 10% (mol) and ratios $\text{Na}/\text{F} = 1.0-1.2$; $\text{Na}/\text{Mo} = 0.5-0.7$ was performed for the first time. The congruent melting point was found at 549°C . Interpretation of the results was carried out, by using infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, and DTA analysis.

Keywords: double molybdate, melt, congruent melting, fluoride.