

УДК 546.3

ИОННЫЕ РАСПЛАВЫ ПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ, – МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дробашева Т.И., Снежков В.И., Расторопов С.Б.

*Ростовский государственный строительный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: rgsu@rgsu.donpac.ru;*

НКТБ «Пьезоприбор», Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Предлагается применять диаграммы плавкости тройных систем для выбора условий роста кристаллов целевого назначения.

Ключевые слова: расплавы, поливольфраматы

IONIC MELTS OF POLYTUNGSTATES AND POLYMOLYBDATES OF ALKALI METALS AND THEIR APPLICATION FOR THE GROWING OF CRYSTALS FOR SPECIAL PURPOSES

Drobashева T.I., Snezhkov V.I., Rastoropov S.B.

*Rostov State University of Civil Engineering, Rostov-on-Don, e-mail: rgsu@rgsu.donpac.ru;
SDTD «Piezopribor», South Federal University, Rostov-on-Don*

The diagrams are offered for melting of ternary systems for choosing the conditions for purpose crystals growth.

Keywords: melt, polytungstates

В настоящее время твердые кристаллические соединения привлекают большой интерес в науке и технике как в связи с исследованиями их внутренней структуры, механизма образования зародышей в жидкой фазе, так и при решении задач получения новых неорганических материалов различного целевого назначения [1]. Ионные расплавы щелочных поливольфраматов и – молибдатов весьма важны и интересны с общих точек зрения. Здесь следует отметить многообразие видов полисолей $M_2'EO_4 \cdot n EO_3$ (M – щелочной элемент, E – W , Mo , $n = 1-6$), широкий диапазон температур их плавления (700–958 °C, высокую активность взаимодействия с оксидами, солями других p - и d -элементов, образования наноструктур в виде нитей, стержней, трубок и т.п. Изученные нами фазовые диаграммы плавкости тройных систем $M_2'EO_4$ – $M_2''EO_4$ – EO_3 позволяют значительно расширить и модифицировать область использования расплавов для синтеза многих монокристаллов, их изучения и применения [2, 3]. Дальнейшее развитие получил метод электрохимического осаждения много щелочных оксидных бронз вольфрама, молибдена [2]. Установлено, что выбор составов электролитов, пригодных для по-

лучения бронз, необходимо рационально осуществлять на основе применения таких диаграмм.

Эмпирически было найдено, что хорошими растворителями соединений свинца, висмута, гафния, бария и других являются расплавы неорганических полимеров, имеющих каркасные, цепочечные типы структур, в которые входят ионы растворенного вещества, например $Na_2B_4O_7$, Li_3PO_4 , B_2O_3 и другие. Наличие в растворителях соединений щелочных металлов снижают вязкость и в совокупности с комплексообразованием улучшают растворимость соединений.

Требования, которым должны удовлетворять растворители, сводятся к следующему: невысокие (800–1000 °C) температуры плавления, вязкость, активная растворяющая способность, образование с растворяемыми компонентами простых эвтектических смесей, по возможности, наличие у кристаллов и растворителя общих катионов, хорошая отмываемость в воде при отделении кристаллов [1, 3, 4].

Следует отметить нетехнологичность многих используемых растворителей, в частности, токсичность (соединения свинца), летучесть (PbF_2), вязкость (B_2O_3 , $Na_4P_2O_7$), труднодоступность. В этом отношении

применение щелочных молибдатов и вольфраматов весьма перспективно. Так, полимолибдаты натрия, калия используют для выращивания ферритов никеля, кобальта и других металлов со структурой шпинели. В качестве таких растворителей, образующих системы эвтектического типа с ферритом, можно указать составы $0,55\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 0,45\text{MoO}_3$; $0,48\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 0,52\text{MoO}_3$; $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$; $0,73\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot 0,27\text{MoO}_3$, температуры плавления которых $477\text{--}546^\circ\text{C}$, а растворимость ферритов 3–34 масс. % при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, причем растворение их происходит за несколько минут. Подобные растворители практически нелетучи, могут использоваться для получения кристаллов методами спонтанного зародышеобразования, а также в высокотемпературной калориметрии [1, 3]. Возможен рост кристаллов NiFe_2O_4 из расплава $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, образующего эвтектики с NiFe_2O_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Синтез и кристаллизация двойных молибдатов $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)(\text{MoO}_4)_3$ проведены при использовании в качестве растворителей тримолибдатов щелочных металлов, которые являются продуктами их разложения.

В Институте неорганической химии СО РАН, Новосибирск, проведены систематические исследования фазообразования в системах поливольфраматов калия, рубидия и цезия, полученных в условиях

спонтанного образования их зародышей при медленном ($2\text{--}5$ град/час) понижении температуры расплавов систем в интервале $1100\text{--}700^\circ\text{C}$. Для снижения температуры кристаллизации использовали добавки флюсов KCl , RbCl , CsCl [5]. Метод получения образцов спонтанной кристаллизацией расплавов системы литиевых полимолибдатов использован авторами [6] и в ряде других работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. – М.: МГУ, 1991. – №22. – С. 2.
2. Дробашева Т.И., Спицын В.И. Вольфрамовые и молибденовые бронзы с двумя щелочными элементами // Оксидные бронзы: Сб. – М.: Наука, 1982. – С. 40–75.
3. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. – М.: Наука, 1990. – 256 с.
4. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. – М.: Наука, 1978. – 286 с.
5. Синтез и рентгенографическое исследование поливольфраматов калия, рубидия и цезия с дефектными структурами пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы / С.Ф. Солодовников, Н.В. Иванникова, З.А. Солодовникова и др. // Неорг. материалы. – 1998. – Т. 34, № 8. – С. 1011–1019.
6. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$ и кристаллическая структура $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ / С.Ф. Солодовников, Б.Г. Базаров, Н.А. Пыльнева и др. // Ж. неорг. химии. – 1999. – Т.44, № 6. – С. 1016–1023.