

УДК 546.881:548.32

**АНАЛИЗ ПАРНЫХ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ
В МОЛИБДАТАХ И ВОЛЬФРАМАТАХ ТИПА ШЕЕЛИТА**

© 2012 В.Д. Журавлев*, О.Г. Резницких

*Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 27 декабря 2010 г.*

Выполнен анализ образования твердых растворов в системах $MЭО_4-(Me_{0,5}Ln_{0,5})ЭО_4$, где $Me = Li, Na, K$; $M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$; $Ln = La-Gd, Y, Bi$; $Э = Mo, W$, в приближении регулярных растворов. Получены уравнения, позволяющие определить температуры перехода ограниченных твердых растворов в неограниченные при гетеровалентных замещениях $M^{2+} \leftrightarrow (Me_{0,5}Ln_{0,5})^{3+}$.

Ключевые слова: шеелит, молибдаты, вольфраматы, гетеровалентные замещения.

Соединения $MЭО_4$ и $Me_{0,5}Ln_{0,5}ЭО_4$, где $Me = Li, Na, K$; $M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$; $Ln = La-Gd, Y, Bi$; $Э = Mo, W$, представляют интерес как матрицы лазерных материалов и фотолуминофоры [1–8]. Изменение качественного состава их катионной подрешетки в результате изоморфных замещений по типу $M^{2+} \leftrightarrow 0,5M^{+} + 0,5Ln^{3+}$ дает возможность изменять спектральные характеристики материалов [8–10]. Например, в [10] получен высокоэффективный красный люминофор состава $K_{0,25}Sr_{0,50}Eu_{0,25}MoO_4$. Вследствие эффективной зарядовой компенсации в таких сложных матрицах как $Ca_{1-2x}Eu_xM_xWO_4$ ($x = 0,24$; $M = Li, Na, K$) повышается качество свечения [9]. Значительное количество бинарных систем данного типа делает весьма трудоемким исчерпывающее экспериментальное исследование взаимной растворимости. Однако теоретический анализ такого взаимодействия возможен на основе энергетической теории изоморфной смесимости В.С. Урусова [12]. В настоящей статье проведен расчет и рассмотрены общие тенденции взаимной растворимости между молибдатами (вольфраматами) $MЭО_4$ и $Me_{0,5}Ln_{0,5}ЭО_4$, с "разупорядоченной" [13] кристаллической структурой шеелита.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Парное замещение $M^{2+} \leftrightarrow (Me_{0,5}Ln_{0,5})^{2+}$ можно рассматривать как взаимодействие изовалентных катионов. Расчет энтальпии смешения $\Delta H_{см}$, необходимый для теоретического анализа изовалентных взаимозамещений катионов изоструктурных соединений, достаточно просто осуществим, если образующийся твердый раствор отвечает критериям регулярного раствора [12]. Далее через набор известных кристаллохимических характеристик соединений можно рассчитать максимальную температуру распада твердых растворов T_{max} [12]:

$$T_{max} = \frac{\Delta H_{см}}{4x_1x_2}, \quad (1)$$

где x_1, x_2 — мольные доли первого и второго катиона.

* E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Параметры кристаллических ячеек и расстояния в кислородных полиэдрах MO_8 молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита [15]

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$D(M-O)_{\text{cp}}, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$D(M-O)_{\text{cp}}, \text{Å}$				
$CaMoO_4$	5,226	11,430	2,4665	$(Me_{0,5}Ln_{0,5})MoO_4$							
$CdMoO_4$	5,155	11,194	2,4265					$LiLa(MoO_4)_2$	5,335	11,758	2,5359
$SrMoO_4$	5,394	12,020	2,5179					$LiGd(MoO_4)_2$	5,190	11,300	2,4558
$PbMoO_4$	5,433	12,110	2,6208					$LiY(MoO_4)_2$	5,148	11,176	2,4333
$BaMoO_4$	5,580	12,821	2,7230					$NaLa(MoO_4)_2$	5,343	11,743	2,5370
$CaWO_4$	5,243	11,373	2,4584					$NaGd(MoO_4)_2$	5,244	11,487	2,4869
$SrWO_4$	5,417	11,951	2,5561					$NaY(MoO_4)_2$	5,1984	11,332	2,4609
$PbWO_4$	5,462	12,049	2,5772					$NaBi(MoO_4)_2$	5,2707	11,580	2,4925
$BaWO_4$	5,612	12,706	2,6745					$KLa(MoO_4)_2$	5,450	12,190	2,6049
								$KCe(MoO_4)_2$	5,413	12,082	2,5853
	$(Me_{0,5}Ln_{0,5})WO_4$										
$NaLa(WO_4)_2$	5,349	11,628	2,5101								
$NaGd(WO_4)_2$	5,243	11,368	2,4580								
$NaY(WO_4)_2$	5,205	11,251	2,4375								
$NaBi(WO_4)_2$	5,285	11,508	2,4815								

В [14] было показано, что замещения в сложнооксидных соединениях необходимо рассматривать как акты обмена центральными катионами кислородных координационных полиэдров MO_n , следовательно, для расчетов необходимо использовать кристаллохимические характеристики координационных полиэдров (КП), а не соединений. Поэтому базовое уравнение энергетической теории изоморфной смесимости (T_{max} , К) приобретает следующий вид:

$$T_{\text{max}} = 0,25nmCZ_M^*Z_O^*(\Delta D / D_{\text{min}})^2, \quad (2)$$

где $n = 8$ — координационное число катионов M^{2+} и $(Me_{0,5}Ln_{0,5})^{2+}$ в КП; $m = 2$ — количество типов ионов, составляющих КП; C — коэффициент, характеризующий КП MO_8 ; $\Delta D / D_{\text{min}}$ — относительная разница расстояний катион—кислород $D(M-O)$ для двух соединений; D_{min} — меньшая величина $D(M-O)$ (табл. 1). В предлагаемой "полиэдрической" модели замещений Z_M^* и Z_O^* — эффективные заряды катионов M^{2+} и $(Me_{0,5}Ln_{0,5})^{2+}$ и аниона кислорода O^{2-} . Эффективные заряды находят как $Z_M^* = Z_M \epsilon_{M-O}$ и $Z_O^* = Z_O \{ (2\epsilon_{M-O} + \epsilon_{\Delta-O}) / 3 \}$, где Z_M и Z_O — степени окисления металла и кислорода соответственно, так как в кристаллической структуре шеелита атом кислорода связан с двумя атомами М ($Me_{0,5}Ln_{0,5}$) и одним атомом Мо (W). Здесь ϵ_{M-O} , $\epsilon_{\Delta-O}$ — степени ионности связи в кислородных полиэдрах MO_8 и ΔO_4 соответственно, и они равны: $\epsilon_{M-O} = 0,76$, где $M = Ca, Sr, Ba, Pb$, $\epsilon_{Cd-O} = 0,72$, $\epsilon_{\Delta-O} = 0,35$ [16]. В большинстве соединений $Me_{0,5}Ln_{0,5}\Delta O_4$ одновалентные и трехвалентные катионы "статистически" расположены по Ca-позициям кристаллической решетки шеелита [13], поэтому для такого "статистического" полиэдра $\epsilon_{Me_{0,5}Ln_{0,5}-O_8} = 0,5 \{ \epsilon_{Ln-O_8} + \epsilon_{Me-O_8} \}$. Так как $\epsilon_{Ln-O_8} = 0,73$, $\epsilon_{Bi-O_8} = 0,70$, $\epsilon_{Me-O_8} = 0,86 \pm 0,01$, то $\epsilon_{Me_{0,5}Ln_{0,5}-O_8} = 0,79 \pm 0,01$. Из средних значений ϵ были рассчитаны эффективные заряды замещающихся катионов: $Z_M^* = 1,52$, $M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $Z_{Cd}^* = 1,44$; $Z_{Me_{0,5}Ln_{0,5}}^* = 1,58$.

В классической теории коэффициент C характеризует тип соединения [12], в "полиэдрической" — КП, в котором реализуется замещение. Коэффициент (C , кал/моль) любого КП соединения связан с кристаллической ионной связью "центральный катион—кислород" [12, 16] следующим уравнением:

$$C = f(\varepsilon_{\text{крист}}) = 2,28 \cdot 10^4 \cdot \varepsilon^2 + 1,07 \cdot 10^4 \cdot \varepsilon + 6130. \quad (3)$$

Коэффициент $C = 27430$ кал/моль для шеелитов $M\text{ЭO}_4$, $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; для CdMoO_4 $C = 25650$ кал/моль, для $(\text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5})\text{ЭO}_4$ усредненное значение $C = 28470$ кал/моль. В расчетах T_{max} бинарных твердых растворов должно соблюдаться условие $X_1 = X_2 = 0,5$, поэтому используют среднее значение $C_{\text{cp}} = 0,5(C_1 + C_2)$.

Для пар соединений, у которых различия в степени ионности $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ в полиэдрах замещения не превышают $0,05$ [12], расчет максимальной температуры распада твердых растворов (T_{max} , °C) сводится к решению уравнения

$$T_{\text{max}} = 221400(\Delta D / D_{\text{min}})^2 - 273. \quad (4)$$

Но для систем $\text{CdMoO}_4 - (\text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5})\text{MoO}_4$ значение $\Delta\varepsilon = 0,07$, поэтому расчет T_{max} проведен по двучленному уравнению [12]:

$$T_{\text{max}} = 201370(\Delta D / D_{\text{min}})^2 + 254870(\Delta\varepsilon)^2 / D - 273. \quad (5)$$

Изменения границ твердых растворов в зависимости от температуры рассчитаны по номограммам, приведенным в работе [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения, выбранные для анализа (см. табл. 1), представляют весь диапазон межатомных расстояний в КП, поэтому уравнения (4) и (5) позволяют вести расчет и для других подобных систем, если они отвечают "статистической" модели строения шеелитов. На рис. 1 представлены зависимости (T_{max} , °C) от относительных размеров полиэдров двух соединений, которые могут быть описаны уравнением

$$T_{\text{max}} = 22,25(\Delta D / D_{\text{min}})^2 - 3,246\Delta D / D_{\text{min}} - 260,1 \quad (6)$$

для систем без молибдата кадмия или уравнением

$$T_{\text{max}} = 20,14(\Delta D / D_{\text{min}})^2 + 0,013\Delta D / D_{\text{min}} + 240,7 \quad (7)$$

для бинарных систем с участием молибдата кадмия.

Известные экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах $M\text{ЭO}_4$ и $\text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}\text{ЭO}_4$ приведены в табл. 2 [17]. В пяти из семи исследованных систем получены устойчивые непрерывные твердые растворы (НТР), что хорошо совпадает с расчетом, для этих

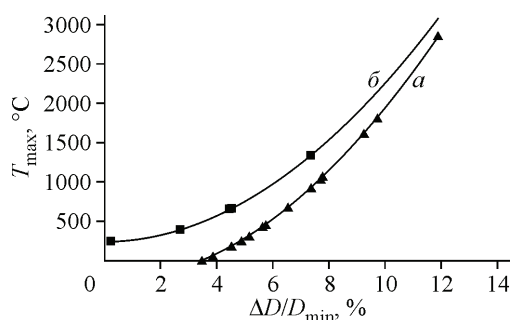


Рис. 1. Зависимость T_{max} , °C, от $\Delta D / D_{\text{min}}$ в системах: $M\text{ЭO}_4 - \text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}(\text{ЭO}_4)_2$ (a) и $\text{Cd}\text{ЭO}_4 - \text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}(\text{ЭO}_4)_2$ (б), $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{PЗЭ}, \text{Y}, \text{Bi}$; $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$

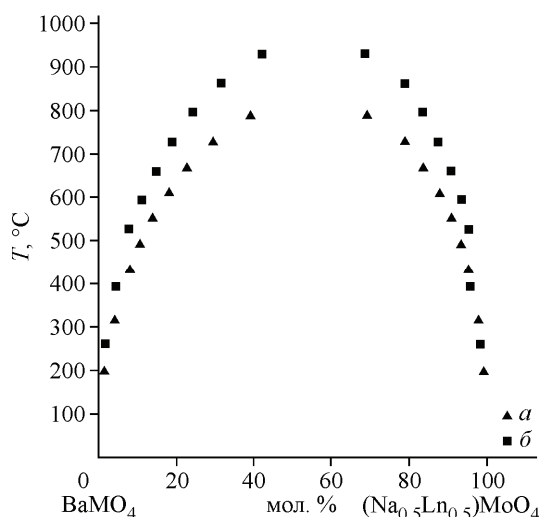


Рис. 2. Расчетные границы твердых растворов в системах: $\text{BaWO}_4 - \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$ (a) и $\text{BaMoO}_4 - \text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ (б)

Экспериментальные данные по растворимости вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита в системах $M\text{O}_4\text{—Na}_{0,5}\text{Bi(La)}_{0,5}\text{O}_4$ [17]

Система	Растворимость
$\text{CaWO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$	100 %
$\text{SrWO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$	100 %
$\text{PbWO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$	100 %
$\text{PbWO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{WO}_4$	100 %
$\text{PbMoO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$	100 %
$\text{BaWO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$	0÷15 % $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$
$\text{BaMoO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$	0÷50 %; 85÷100 % $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ (750 °С) 0÷30 %; 95÷100 % $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ (650 °С)

систем T_{\max} не превышает 330 °С. В системе $\text{BaWO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$ найдена односторонняя узкая область гомогенности на основе BaWO_4 , не превышающая 10—15 мол.% $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{WO}_4$. Теоретически такая растворимость должна быть характерна для температуры 650 ± 100 °С (рис. 2, а). Между BaMoO_4 и $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ образование НТР происходит при температуре выше 900 ± 50 °С. В процессе ступенчатого подъема температуры синтеза экспериментально установлено, что до 650 °С в области концентраций 30—95 мол.% $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ образцы двухфазны, а после повышения температуры синтеза до 750 °С границы первичных твердых растворов расширяются до 50 и 85 мол.% $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ [17]. Действительно, расчеты показывают (см. рис. 2, б), что НТР в системе $\text{BaMoO}_4\text{—Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$ должен распадаться на ограниченные твердые растворы при охлаждении ниже 910 ± 150 °С. Надо отметить, что в полном соответствии с теорией область гомогенности на основе более крупной матрицы BaMoO_4 шире, чем на основе соединения с меньшими полиэдрами замещения $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MoO}_4$.

Для исследованных систем с ограниченной растворимостью расчетные границы отличаются от экспериментальных на $\pm 5\text{—}20$ мол.%. Учитывая погрешность отнесения установленного фазового равновесия к температуре отжига, это можно считать хорошим совпадением. Например, расчеты по модели, в которой в качестве размерного фактора используются расстояния между центрами полиэдров $M(\text{Me}, \text{Ln})\text{O}_8$ и $\text{Mo(W)}\text{O}_4$ [17, 18], дает для них неправдоподобно малые значения T_{\max} , равные 160 и 860 К соответственно, что не коррелирует с экспериментальными данными.

Вышеприведенные факты дают авторам некоторое основание для прогноза фазовых равновесий в еще не исследованных системах. Для более наглядного сопоставления с критерием Гольдшмидта относительная разность межатомных расстояний $\Delta D/D_{\min}$ на рис. 1 выражена в процентах. В результате парных взаимодействий формирование устойчивых при комнатных температурах НТР будет происходить при условии $\Delta D/D_{\min} < 6\%$, в области $6\% < \Delta D/D_{\min} < 8\%$ взаимная растворимость при 500—1000 °С будет ограниченной. Учитывая, что температуры плавления исследуемых соединений составляют 1500—1700 °С, вероятность взаимной растворимости соединений с $\Delta D/D_{\min} > 9\text{—}10\%$ ниже линии солидуса ничтожна. Полученные результаты указывают, что в данном случае нарушается 15%-й критерий Гольдшмидта образования непрерывных твердых растворов.

Условия для парных гетеровалентных изоморфных замещений между CdMoO_4 и $\text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}\text{MoO}_4$ менее благоприятны. Различия в степени ионности связей Cd—O_8 и $\text{Me}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}\text{—O}_8$ приводят к тому, что образование низкотемпературных НТР становится возможным лишь при $\Delta D/D_{\min}$ менее 3 %, а в таких системах, как $\text{CdMoO}_4\text{—K}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}\text{MoO}_4$, образование твердых растворов невозможно.

ВЫВОДЫ

Прогноз парных гетеровалентных взаимозамещений $M^{2+} \leftrightarrow (0,5M^{+} + 0,5Ln^{3+})$ в кристаллических решетках молибдатов и вольфраматов типа шеелита возможен на основе "полиэдрической" модели изовалентных замещений в рамках энергетической теории изоморфной смесимости.

Получены уравнения, позволяющие оценить устойчивость, границы и асимметрию первичных твердых растворов между молибдатами и вольфраматами с "разупорядоченной" тетрагональной структурой шеелита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groenink J.A., Blasse G.J. // J. Sol. State Chem. – 1980. – **32**, N 1. – P. 9.
2. Babin V., Bohachek P., Krasnikov A. et al. // J. Luminescence. – 2007. – **124**, N 1. – P. 113.
3. Zhengliang Wang, Hongbin Liang, Jing Wang et al. // Mater. Res. Bulletin. – 2008. – **43**, N 1. – P. 907.
4. Zhen L., Wang W.S., Xu C.Y. et al. // Scripta Mater. – 2008. – **58**. – P. 461.
5. Mazurak Zb., Blasse G. // J. Solid State Chem. – 1987. – **68**. – P. 181.
6. Zhengliang Wang, Hongbin Liang, Liya Zhou et al. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **412**, N 4-6. – P. 313.
7. Kyoung Ho Lee, Ki-Woong Chae, Chae Il Cheon, Jeong Seog Kim. // J. Europ. Ceram. Soc. – 2010. – **30**, N 2. – P. 243.
8. Longo V.M., Orhan E., Cavallcante L.S. et al. // Chem. Phys. – 2007. – **334**, N 1-3. – P. 180.
9. Shikao Shi, Jing Gao, Ji Zhou // Optical Mater. – 2008. – **30**, N 10. – P. 1616.
10. Liya Zhou, Jianshe Wei, Jingrong Wu et al. // J. Alloys Comp. – 2009. – **476**, N 1-2. – P. 390.
11. Jun Gu, Yongchun Zhu, Haibo Li et al. // J. Solid State Chem. – 2010. – **183**, N 3. – P. 497.
12. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977.
13. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986.
14. Журавлев В.Д., Патрушева Т.А., Резницких О.Г., Корякин Н.Д. // Журн. неорган. химии. – 2009. – **54**, № 9. – С. 1.
15. ICDD PDF2 – База порошковых стандартов (ICDD, USF, Release 2005)
16. Журавлев В.Д. // Изв. РАН. Сер. физич. – 2007. – **71**, № 5. – С. 705.
17. Журавлев В.Д., Ходос М.Я., Великодный Ю.А. // Журн. неорган. химии. – 1992. – **37**, № 3. – С. 535.
18. Гетьман Е.И. Изоморфные замещения в вольфраматных и молибдатных системах. – Новосибирск: Наука, 1985.