



УДК 546.87:881

К. Л. Бичков, К. В. Тереміленко,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Кристалотворення BiVO_4 з розплавів системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$

Оптимізовано умови синтезу BiVO_4 у процесі кристалізації з розплавів системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$ при співвідношеннях вихідних компонентів $\text{V}/\text{Mo} = 0,50-6,00$ і $\text{K}/(\text{V} + \text{Mo}) = 0,55-2,00$ при мольному вмісті Bi_2O_3 10%. Сполука належить до моноклінної сингонії, пр. гр. $I2/a$, параметри елементарної комірки: $a = 0,5195(2)$; $b = 1,1701(1)$; $c = 0,5092(3)$ нм; $\beta = 90,38(1)^\circ$; $Z = 4$, має каркасну структуру типу шееліту. Виявлено умови утворення полів кристалізації $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. Показано перспективність використання молібдатних розплавів для оптимізації умов синтезу та контролю морфології моноклінної модифікації BiVO_4 .

Створення ефективних фотоелектрохімічних систем для отримання і акумулювання водню потребує розробки нових оксидних матеріалів. Останні характеризуються високою хімічною стабільністю, низькою собівартістю та фотохімічною активністю в гетерогенних системах. Серед новітніх матеріалів, які вважаються перспективними для фотоелектрохімічного окиснення води, виділяють подвійні оксиди системи $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ [1–3], наприклад BiVO_4 [1, 2], $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{3,5}\text{V}_{1,2}\text{O}_{8,25}$, $\text{Bi}_{23}\text{V}_2\text{O}_{44,5}$ та $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ [4].

Вказані сполуки володіють комплексом цінних властивостей, в першу чергу іонною провідністю [5], а для ортованадат бісмуту виявлено фероелектричність [6], іонну провідність [7] та фотокаталітичну активність [1]. На сьогодні відомо три поліморфні модифікації BiVO_4 : дві з них кристалізуються в тетрагональній (структурні типи циркон і шееліт) та одна в моноклінній сингонії (тип шееліт). Для останньої було показано найвищу активність у фотохімічних реакціях розкладу води, а також виявлено залежність зазначених властивостей від методу синтезу та морфології відповідних кристалітів [1–2, 8]. Як правило, методом співосадження та гідротермальним підходом вдається отримати полікристалічний матеріал типу циркон, який при тривалому відпалі (діапазон 673–873 К) перетворюється на моноклінну форму. Синтез низькосиметричної моноклінної модифікації ускладнюється оборотним фазовим переходом при 528 К [5].

© К. Л. Бичков, К. В. Тереміленко, М. С. Слободяник, 2014

У даному повідомленні запропоновано новий підхід до отримання моноклінної модифікації BiVO_4 в умовах розчин-розплавної кристалізації, використовуючи калій молібдат та димолібдат як високотемпературний розчинник.

Експериментальна частина. Синтез полікристалічного BiVO_4 здійснювався у розчинах-розплавах системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$. Як вихідні компоненти використовували MoO_3 (“х. ч.”), V_2O_5 (“о. с. ч.”), K_2CO_3 (“х. ч.”) та Bi_2O_3 (“х. ч.”). Стехіометричні кількості реагентів повільно нагрівали в платинових тиглях до температури 700 К, далі швидко — до 1040 К. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 20–40 К/год до температури 740–780 К залежно від співвідношення компонентів та в’язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після промивання закристалізованого продукту від залишків плаву в гарячій воді. Вказані зразки досліджувалися ІЧ спектроскопією та порошковою рентгенографією.

ІЧ-спектри цих сполук записували на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$ для зразків, що були запресовані в диски з КВг. Рентгенограми отримували за допомогою порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2 град/хв; $2\theta = 5,0-70,0^\circ$).

Результати та їх обговорення. Аналіз даних літературних джерел показує, що кристалізація оксидних сполук з розпавленої системи $\text{Bi}-\text{V}-\text{O}$ не може бути використана для отримання чистого ортованадат бісмуту, у зв’язку із появою ряду нестехіометричних подвійних оксидів [4] та леткістю відповідних компонентів. Для зниження температури кристалізації нами вперше запропоновано введення до розплаву додаткового компонента у вигляді $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ або K_2MoO_4 . Для детального дослідження процесів спонтанної кристалізації мольний вміст Bi_2O_3 дорівнював 10%, а співвідношення V/Mo і K/Mo відповідно 0,40–5,70 і 3,40–6,19. Для дослідження ролі молібдатної компоненти кристалоутворення розглядалося при фіксованому мольному вмісті MoO_3 — 10%, при цьому співвідношення K/V варіювалося від розрізу мета- до ортованадату.

Експериментально встановлено, що гомогенність у таких розплавах досягається за 15–20 хв в ізотермічних умовах при 1040 К. При цьому температура початку кристалізації змінюється в широких межах від 740 К у випадку BiVO_4 до 980 К у випадку $\text{K}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$.

Встановлено формування трьох типів кристалічних фаз для обраного розрізу: BiVO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ (табл. 1).

Ортованадат BiVO_4 утворюється у вигляді голкоподібних кристалів (рис. 1) при співвідношенні $\text{K}/\text{V} < 1,00$ у вихідному розчині-розпаві. Максимальний вихід 58% від вмісту бісмуту. Полікристалічний зразок ортованадату нерозчинний у воді, розчині Трилону Б, винній кислоті, а також у розбавленій (1 : 2) ортофосфорній і сульфатній кислотах. Повне

Таблиця 1. Склад початкових розчинів-розплавів та отримані сполуки

Мольний вміст вихідного розплаву, %			Сполука	K/Mo	K/V	V/Mo	K/(V + Mo)
MoO ₃	K ₂ O	V ₂ O ₅					
10,00	61,87	23,13	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	6,19	2,68	0,40	1,87
10,00	56,52	28,48	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	5,65	1,98	3,15	1,47
10,00	50,27	34,73	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	5,03	1,45	3,80	1,12
10,00	45,21	39,79	$\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$	4,52	1,14	4,40	0,91
10,00	40,73	44,27	BiVO_4	4,07	0,92	5,00	0,75
10,00	34,00	51,00	BiVO_4	3,40	0,67	5,70	0,55

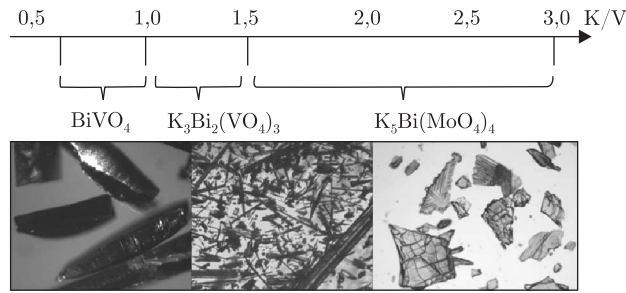


Рис. 1. Особливості кристалотворення сполук у системі К–Ві–V–Мо–О та морфологія відповідних кристалів ($\times 20$)

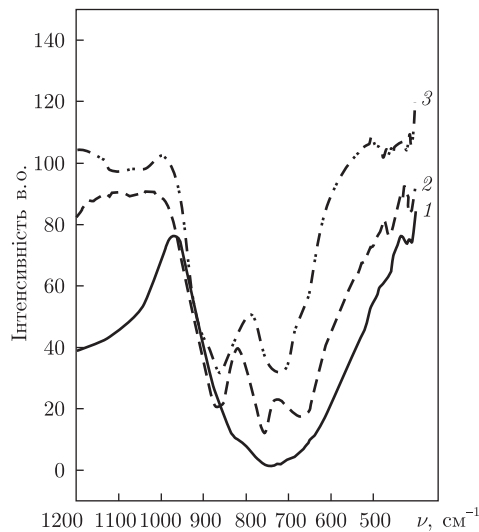


Рис. 2. ІЧ-спектри сполук: 1 – BiVO_4 ; 2 – $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$; 3 – $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$

розчинення кристалічної фази спостерігається лише при тривалому кип'ятінні у концентрованій нітратній кислоті. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 409 (сл.), 420 (сл.), 746 (с.), 832 (пл.). Рентгенограма індексована у моноклінній сингонії (пр. гр. $I2/a$, параметри елементарної комірки: $a = 0,5195(2)$, $b = 1,1701(1)$, $c = 0,5092(3)$ нм, $\beta = 90,38(1)^\circ$, $Z = 4$).

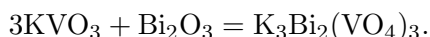
Утворення подвійного ванадату $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ у вигляді жовтуватих призматичних кристалів виявлено у випадку початкового вмісту 45,21% K_2O та 39,79% V_2O_5 . Вихід 72% від вмісту бісмуту в розплаві. Полікристалічний зразок не розчинний у воді та розбавлених розчинах кислот. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 415 (сл.), 461 (сл.), 670 (с.), 756 (с.), 859 (с.), 904 (пл.) (рис. 2). Рентгенограма індексована в моноклінній сингонії (пр. гр. $C2/c$), параметри елементарної комірки: $a = 1,3957(1)$, $b = 1,3858(1)$, $c = 0,7095(1)$ нм; $\beta = 112,8(2)^\circ$; $Z = 4$.

Подвійний молібдат $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ кристалізується у вигляді світло-жовтих зростків, область утворення яких відповідає співвідношенням $\text{K}/\text{Mo} > 5,03$, $\text{K}/(\text{V} + \text{Mo}) > 1,12$ та мольному вмісту V_2O_5 23–35% у початковій шихті. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 656 (пл.), 726 (с.), 860 (с.), 917 (пл.). Рентгенограма індексована в гексагональній сингонії, параметри елементарної комірки $a = 0,6024(1)$, $c = 2,083(2)$ нм, $Z = 1,5$.

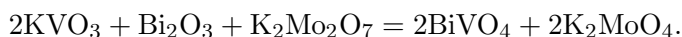
В ІЧ-спектрах ванадатів та молібдату (див. рис. 2) виявлено широку смугу коливань у області 650–850 cm^{-1} , що відповідає валентним симетричним і асиметричним коливанням

в ізолюваних $\text{VO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ поліедрах. Уширення відповідних смуг зумовлене низькою симетрією відповідних груп та їх нееквівалентністю.

Отримані результати частково корелюють з даними дослідження процесів кристалізації системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{P}-\text{V}-\text{O}$. Так, при найменших співвідношеннях $\text{K}/\text{V} = 0,5-2,0$ у такій системі виявлено формування твердих розчинів на основі $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$, де частина фосфору заміщена на ванадій [9]. На відміну від даних літературних джерел, у досліджуваній системі $\text{K}-\text{Bi}-\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$ при цих співвідношеннях формування змішано-аніонних сполук не виявлено. Область формування подвійного ванадату в такому випадку виявляється значно вужчою, що може бути представлено схемою:



Участь молібдатної компоненти в складі розплаву зводиться до ролі інертного розчину-розплаву, а тому можна зробити висновок, що формальна кислотність комбінованих молібдатних розплавів нижча у порівнянні з даними статті [9]. З іншого боку, відносно низький вміст лужного компонента вдало регулюється за рахунок зміщення співвідношення $\text{K}/\text{Mo} = 2-1$, що відповідає $\text{K}/\text{V} = 0,5-1,0$, де спостерігається утворення ортованадату:



У порівнянні з фосфатно-ванадатною системою, де обидві солі є безпосередніми учасниками взаємодії, для системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$ при зростанні співвідношення K/Mo зміна полів кристалізації відбувається в послідовності $\text{BiVO}_4-\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3-\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ без утворення твердих розчинів. Однак завдяки присутності молібдатної компоненти вдається значно знизити температурний інтервал кристалізації і стабілізувати моноклінну модифікацію BiVO_4 .

Таким чином, нами досліджено закономірності формування ортованадат бісмуту з розчинів-розплавів системи $\text{K}-\text{Bi}-\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$ при співвідношеннях вихідних компонентів $\text{V}/\text{Mo} = 0,50-6,00$ та $\text{K}/(\text{V} + \text{Mo}) = 0,55-2,00$ при мольному вмісті Bi_2O_3 10%. Було виявлено умови утворення полів кристалізації $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. Показано перспективність використання молібдатних розплавів для оптимізації умов синтезу та контролю морфології моноклінної модифікації BiVO_4 .

1. *Abdi F. F., Han L., Smets A. H. M. et al.* Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode // *Nature Commun.* – 2013. – No 4. – P. 1–7. Електронне видання, <http://www.nature.com/ncomms/2013/130729/ncomms3195/full/ncomms3195.html>.
2. *Saito R., Miseki Y., Sayama K.* Highly efficient photoelectrochemical water splitting using a thin film photoanode of $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2/\text{WO}_3$ multi-composite in a carbonate electrolyte // *Chem. Commun.* – 2012. – 48. – P. 3833–3835.
3. *Zhong D. K., Choi S., Gamelin D. R.* Near-complete suppression of surface recombination in solar photoelectrolysis by “Co-Pi” catalyst-modified W: BiVO_4 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – 133. – P. 18370–18377.
4. *Wrobel W., Krok F., Abrahams I. et al.* $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ – a stable phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ system // *Mater. Sci. – Poland.* – 2006. – 24, No 1. – P. 23–30.
5. *Beg S., Haneef S., Al-Areqi N. A. S.* Study of electrical conductivity and phase transition in $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ system // *Phase Transitions.* – 2010. – 83. – P. 1114–1125.
6. *Bierlein J. D., Sleight A. W. F.* Ferroelasticity in BiVO_4 // *Solid State Commun.* – 1975. – 16. – P. 69–70.
7. *Hoffart L., Heider U., Huggins R. A. et al.* Crystal growth and conductivity investigations on BiVO_4 single crystals // *Ionics.* – 1996. – 2. – P. 34–38.
8. *Zhang K., Shi X. J., Kim J. K., Park J. H.* Photoelectrochemical cells with tungsten trioxide/Mo-doped BiVO_4 bilayers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – 14. – P. 11119–11124.

9. Городилова Н. А., Баумер В. Н., Затовский И. В. и др. Кристаллизация растворов-расплавов системы $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-Bi_2O_3$ // Неорган. материалы. – 2011. – 47. – С. 198–204.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 01.11.2013

К. Л. Бычков, К. В. Теребиленко,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник**

Кристаллообразование $BiVO_4$ с расплавов системы $K-Bi-V-Mo-O$

Оптимизированные условия синтеза $BiVO_4$ в процессе кристаллизации из расплавов системы $K-Bi-V-Mo-O$ при соотношениях исходных компонентов $V/Mo = 0,50-6,00$ и $K/(V + Mo) = 0,55-2,00$ при мольном содержании Bi_2O_3 10%. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $I2/a$, параметры элементарной ячейки: $a = 0,5195(2)$, $b = 1,1701(1)$, $c = 0,5092(3)$ нм, $\beta = 90,38(1)^\circ$; $Z = 4$, имеет каркасную структуру типа шеллита. Выявлены условия образования полей кристаллизации $K_3Bi_2(VO_4)_3$ и $K_5Bi(MoO_4)_4$. Показана перспективность использования молибдатных расплавов для оптимизации условий синтеза и контроля морфологии моноклинной модификации $BiVO_4$.

K. L. Bychkov, K. V. Terebilenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik**

Crystal growth of $BiVO_4$ from the $K-Bi-V-Mo-O$ molten system

The synthetic conditions of $BiVO_4$ under the crystallization from the molten system of $K-Bi-V-Mo-O$ at the ratios of the starting components $V/Mo = 0.50-6.00$ and $K/(V + Mo) = 0.55-2.00$ with fixed to 10% (mol.) content of Bi_2O_3 are optimized. The compound crystallizes in the monoclinic system, space group $I2/a$, with unit cell parameters: $a = 0.5195(2)$, $b = 1.1701(1)$, $c = 0.5092(3)$ nm; $\beta = 90.38(1)^\circ$; $Z = 4$, possessing the scheelite-related structure. The crystallization fields of $K_3Bi_2(VO_4)_3$ and $K_5Bi(MoO_4)_4$ under these conditions of synthesis have been determined. It is shown that the application of molybdate melts can be successfully used for the control over the morphology and the structure of monoclinic $BiVO_4$.