

*На правах рукописи*



ПАВЛОВА НАДЕЖДА НИКОЛАЕВНА

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ  
И СВОЙСТВА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ  
 $A\text{MoO}_4\text{-}R(\text{MoO}_4)_2$  и  $M_2\text{MoO}_4\text{-}A\text{MoO}_4\text{-}R(\text{MoO}_4)_2$   
( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $A$  – двухвалентный металл;  $R = \text{Zr}, \text{Hf}$ )**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Байкальском институте природопользования  
Сибирского отделения РАН (БИП СО РАН)

- Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Цыренова Галина Дашиевна**
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Таусон Владимир Львович**
- кандидат химических наук, доцент  
**Батуева Ирина Сыдыповна**
- Ведущая организация: **ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет  
им. первого Президента России  
Б.Н. Ельцина»**

Защита состоится «5» октября 2011 г. в 10.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1. ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «3» сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор



Л. Б. Белых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Современное развитие техники и высоких технологий предъявляет новые требования к материаловедению, основами которого являются теоретическая и экспериментальная разработка и создание веществ, а также материалов, проявляющих определенные (или заданные) свойства.

В последние годы особое внимание уделяется сложнооксидным соединениям молибдена, вольфрама, циркония и гафния в связи с широким спектром физических свойств, которые эти фазы проявляют.

Значительное место среди рассматриваемых материалов принадлежит двойным молибдатам одно- и двухвалентных, а также одно- и четырехвалентных элементов, описанных в литературе достаточно полно. В то же время сведения о двойных молибдатах с двухвалентными металлами и цирконием/гафнием ограничены публикациями [1, 2], где, в частности, описаны способы получения соединений  $MgZr(MoO_4)_3$  и  $MgHf(MoO_4)_3$  золь-гель методом.

Отсутствие информации о фазообразовании в системах  $A^{II}MoO_4-Zr(Hf)(MoO_4)_2$  затрудняет выработку целостного представления о характере фазовых равновесий в сложнооксидных системах, влиянии природы двух- и четырехзарядного катиона на состав, структуру и свойства образующихся в них соединений. Кроме того, это препятствует изучению систем большей мерности и получению новых молибдатов и материалов на их основе.

Создание более сложных по составу соединений является традиционным подходом при разработке новых материалов и носит прикладной характер, а установление генетических связей между двойными и тройными молибдатами представляет теоретический интерес.

В настоящее время внимание исследователей приковано к молибдатным фазам с тетраэдрическим анионом, содержащим различные сочетания разновалентных катионов. К началу выполнения данной работы лишь одна из систем типа  $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $M = Rb, Cs$ ;  $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ) была изучена в полном концентрационном диапазоне [3]. Данные о фазовых равновесиях в аналогичных цезиевых системах отсутствовали полностью.

**Цель работы** заключалась в выявлении, синтезе и исследовании двойных и тройных молибдатов, содержащих тяжелые щелочные элементы, двухвалентные металлы и цирконий/гафний.

В соответствии с целью были поставлены следующие **основные задачи**:

- 1) изучение фазовых равновесий в субсолидусной области двойных  $AMoO_4-R(MoO_4)_2$  и тройных  $M_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $M = Rb, Cs$ ;  $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ) систем;

- 2) синтез образующихся сложнооксидных соединений молибдена (VI), определение кристаллографических, термических и физических характеристик некоторых фаз;
- 3) выявление влияния природы одно-, двух- и четырехвалентных элементов на характер взаимодействия в изученных системах и свойства образующихся соединений.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН по темам «Получение, структура и свойства сложнооксидных соединений молибдена (VI), вольфрама (VI) с ионопроводящими и сегнетоактивными свойствами и материалы на их основе» (2004–2006 гг., № ГР 01200406608) и «Разработка физико-химических основ создания новых оксидных фаз полифункционального назначения на основе Mo (VI), W (VI) и В» (2007–2009 гг., № ГР 01.2.007 04261).

**Научная новизна работы.** В результате исследования двойных солевых систем  $AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $A = Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu, Cd; R = Zr, Hf$ ) впервые выявлены и выделены в индивидуальном состоянии два новых молибдата  $MnR(MoO_4)_3$ , принадлежащих к структурному типу  $M_2(MoO_4)_3$  ( $M = Al, Sc, Fe, Cr$ ). Из раствора в расплаве выращены монокристаллы  $MnZr(MoO_4)_3$  и расшифровано кристаллическое строение этого соединения (пр. гр.  $P2_1/c, Z = 4$ ). Рассчитаны показатели термического расширения  $MgZr(MoO_4)_3$  и  $MnHf(MoO_4)_3$ .

Для  $Cs_2Cd_2(MoO_4)_3$  впервые определен коэффициент термического расширения и исследованы акустические свойства в зависимости от кристаллографического направления.

Впервые изучено фазообразование в тройных солевых системах  $M_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $M = Rb, Cs, A = Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Ca, Pb, Sr, Ba, R = Zr, Hf$ ) и для 8 из них с участием цезия построены субсолидусные фазовые диаграммы. В результате исследования рубидиевых систем скорректированы литературные данные по составам ряда существующих в них соединений и характеру фазовых соотношений в системе  $Rb_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ . Впервые построены субсолидусные фазовые диаграммы 5 систем типа  $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $A = Mn, Zn, Cd, Pb, R = Zr, Hf$ ).

Выявлено новое семейство глазеритоподобных тройных молибдатов состава  $M_2AR(MoO_4)_4$ , включающее 8 представителей с цезием ( $A = Mg, Mn, Zn, Co; R = Zr, Hf$ ) и 10 – с рубидием ( $Mg, Mn, Zn, Co, Ni; R = Zr, Hf$ ). Впервые установлено существование новой группы тройных молибдатов с общей формулой  $M_2AR_2(MoO_4)_6$  ( $M = Rb, Cs; A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ), кристаллизующихся в тригональной сингонии.

Разработаны оптимальные режимы твердофазного синтеза новых двойных и тройных молибдатов, определены термические и кристаллографические характеристики большинства синтезированных фаз, в ряде случаев изучены физические свойства. Прослежено влияние природы одно-, двух- и четырехвалентных

катионов на характер взаимодействия в исследуемых системах и свойства существующих в них соединений.

**Прикладная значимость работы.** Новые семейства двойных и тройных молибдатов расширяют возможности теоретического подхода к установлению общих закономерностей формирования структур с тетраэдрическими оксоанионами.

Установлено, что  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  может быть отнесен к пьезоэлектрическим материалам. Кроме того, показано, что это соединение обладает изотропным низким термическим расширением.

Новые молибдаты  $A^{\text{II}}R^{\text{IV}}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  создают возможности для получения активных диэлектриков с нулевым коэффициентом термического расширения.

Данные о фазовых равновесиях в двойных и тройных солевых системах и образующихся в них соединениях могут быть использованы в справочниках или монографиях по кристаллохимии и физико-химическому анализу.

Рентгенографические характеристики по 6 новым соединениям типа  $\text{Cs}_2AR(\text{MoO}_4)_4$  включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком качества и найдут применение при исследовании фазовых соотношений в сложнокислотных системах.

Синтез новых соединений, а также их структурные данные и физические свойства более полно раскрывают возможности использования двойных и тройных молибдатов в современном материаловедении.

#### **На защиту выносятся:**

- результаты изучения фазообразования в системах:
  - а)  $A\text{MoO}_4-R(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Cd}$ ;  $R = \text{Zr, Hf}$ );
  - б)  $M_2\text{MoO}_4-A\text{MoO}_4-R(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Rb, Cs}$ ;  $A = \text{Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Ca, Pb, Sr, Ba}$ ;  $R = \text{Zr, Hf}$ );
- физико-химические аспекты синтеза новых соединений, кристаллографические, термические и физические характеристики некоторых полученных двойных и тройных молибдатов;
- результаты установления влияния природы одно-, двух- и четырехзарядных катионов на характер взаимодействия в исследуемых системах и свойства образующихся фаз.

**Личный вклад автора.** Эксперименты по исследованию фазообразования в системах, определению условий твердофазного синтеза индивидуальных соединений и получению монокристаллов раствор-расплавной кристаллизацией проведены лично автором. Расшировка кристаллических структур выполнена совместно с сотрудниками Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН и Института химии ДВО РАН.

Разработка плана исследования, интерпретация и обобщение полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации обсуждены на Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева (2007 г., Улан-

Удэ); IV школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития» (2007, Улан-Удэ); II молодежном научном семинаре «Основные направления научных исследований Байкальского института природопользования СО РАН: место и роль молодых ученых и аспирантов» (2007, Улан-Удэ); научной конференции преподавателей, сотрудников и аспирантов ВСГТУ (2009 г., Улан-Удэ); научно-практической конференции преподавателей, студентов и аспирантов Бурятского государственного университета (2010 г., Улан-Удэ); XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» (2010 г., Москва); ежегодной научно-практической конференции преподавателей, студентов и аспирантов Бурятского государственного университета (2011 г., Улан-Удэ); XVIII Украинской конференции по неорганической химии с участием зарубежных ученых (2011 г., Харьков).

Основное содержание работы изложено в 16 публикациях, в том числе в пяти статьях, четыре из которых представлены в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания методик исследования (гл. 2) и характеристики исходных соединений (гл. 3), изложения основных результатов исследования (гл. 4–6), обсуждения результатов, общих выводов, списка цитированной литературы (162 наименований) и Приложения. Работа изложена на 180 страницах печатного текста, включает 66 рисунков и 45 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** дается обоснование актуальности работы и выбора объектов изучения, формулировка цели и задачи исследования; показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов; представлены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит систематический обзор литературных данных о синтезе, кристаллохимии и свойствах двойных молибдатов одно-, двухвалентных и двух-, четырехвалентных металлов, а также сведения о фазообразовании в системах  $M_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $M = K, Ag, Tl, Rb$ ;  $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ), структурных особенностях и физико-химических свойствах тройных молибдатов.

На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Во **второй и третьей главах** изложены методики синтеза и исследования полученных соединений, характеристики исходных веществ и технические данные используемых приборов.

В качестве исходных веществ для получения средних молибдатов одно-, двух- и четырехвалентных металлов в работе применяли карбонаты цезия (рубидия), диоксиды циркония и гафния, оксиды или карбонаты двухвалентных элементов и триоксид молибдена (квалификации «х. ч.», «ос. ч.», «ч. д. а.»). Рентгенографические характеристики синтезированных фаз согласуются с литературными источниками и данными ICDD PDF-2.

Синтез индивидуальных соединений и приготовление образцов для исследования осуществляли по обычной керамической технологии. Прокаливание реакционных смесей проводили в фарфоровых или алундовых тиглях на воздухе в муфельных печах. Достижение равновесия контролировалось рентгенографически.

Субсолидусное строение тройных солевых систем  $M_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$  ( $M = Rb, Cs; A = Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Ca, Pb, Sr, Ba; R = Zr, Hf$ ) устанавливали методом «пересекающихся разрезов».

Монокристаллы новых соединений получали **раствор-расплавной кристаллизацией** в условиях спонтанного зародышеобразования.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** образцов проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ( $\lambda$   $CuK_{\alpha}$ , вторичный монохроматор, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC). Первичную обработку рентгенограмм выполняли помощью программы PROFAN. Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ CSD.

Для уточнения кристаллических структур по порошковым данным образцы снимали при комнатной температуре на автодифрактометре Siemens D500 ( $\lambda$   $CuK_{\alpha 1}$ ,  $SiO_2$ -монохроматор, позиционно-чувствительный детектор Braun) в ИФТТ РАН. Уточнение проводили методом полнопрофильного анализа по комплексу программ RIETAN-97. Для описания профиля пиков применяли модифицированную функцию псевдо-Войта (Mod-TCH pV). Фон описывали полиномом  $n$ -ной ( $n = 6-11$ ) степени\*.

**Рентгеноструктурный анализ (РСтА)** кристаллов выполнен в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) и в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН (г. Владивосток). Сбор данных и уточнение параметров элементарных ячеек соединений сделаны при комнатной температуре на четырехкружных автодифрактометрах Enraf-Nonius CAD4 ( $\lambda$   $MoK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор, тип сканирования  $\omega/2\theta$ ), Bruker-Nonius X8 Apex ( $\lambda$   $MoK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор, двумерный CCD детектор,  $\varphi$ -сканирование с интервалом  $0.5^\circ$ ) и Bruker Каппа Apex II ( $\lambda$   $MoK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор, двумерный CCD детектор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование с интервалом  $0.5^\circ$ ). Поглощение учитывали экспериментально по четырем кривым азимутального сканирования (CAD4) или усреднением по эквивалентным отражениям (X8 Apex и Apex II). Расчеты по расшифровке и уточнению структур осуществляли в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELX97, SHELXL97.

Для **изучения термического расширения** проводили рентгенографические исследования с использованием высокотемпературной камеры НТК16 с адаптером Anton Paar на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS GmbH с геометрией по Бреггу-Брентано ( $\lambda$   $CuK_{\alpha}$ ). Профиль экспериментального рефлекса отражения фазы корректировался с помощью программы Diffra<sup>plus</sup> Evaluation Package. Калибровка температурной ячейки осуществлялась с использованием эталона MgO.

Для некоторых образцов проведены высокотемпературные рентгенографические исследования в вакууме от 20 до 300 °С на порошковом автодифрактометре

---

\* Расчеты проведены канд. хим. наук Э.Т. Павловой, БГУ.

D8 Advance фирмы Bruker (энергодисперсионный детектор Sol-X, температурная камера ТКК-450,  $\lambda$  CuK $\alpha$ ). Цифровой массив дифрактограмм, полученных при соответствующих температурах, обрабатывали с использованием пакета прикладных программ CSD.

**Электронная микроскопия** выполнена в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (г. Владивосток). Для изучения локального элементного состава синтезированных фаз использовался сканирующий (растровый) электронный микроскоп LEO14 XX (VP), оснащенный энергодисперсионной системой INCA-350.

**Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы** осуществляли на дериватографах OD-102 и OD-103 фирмы MOM. Величина навески составляла 0.3–0.7 г, скорость подъема температуры 10 град/мин, максимальная температура нагрева 1000 °C ( $\pm 10$  °C). В некоторых случаях термический анализ выполняли на термоанализаторе NETZSCH STA 449C в области температур от 25 до 900 °C (атмосфера – аргон, скорость нагрева – 10 град/мин).

**Электрофизические свойства** синтезированных фаз изучены на поликристаллических образцах диаметром ~10 мм и толщиной ~2 мм, приготовленных прессованием при давлении 90 МПа. Далее таблетки отжигали при максимально возможной температуре, которая ограничивалась температурой плавления вещества.

Для исследования на переменном токе использовали мост Е8-4 ( $f = 1$  кГц) и магазин емкости P5025, на постоянном токе – прибор Е6-13А при  $U_{\text{вых}} = -60$  и  $-30$  мВ. Температуру образцов контролировали хромель-алюмелевой термопарой в комплекте с вольтметром В7-21А с точностью  $\pm 2$  °C.

Электрофизические измерения некоторых фаз были выполнены в температурном интервале 80–600 °C,  $f = 1$  кГц при помощи импеданс-анализатора Novocontrol Beta-N в измерительной ячейке ProboStat двухконтактным методом, при нагревании и охлаждении со скоростью 2 град/мин\*.

**Кристаллооптический метод анализа** (микроскоп МБС-9, поляризационный микроскоп ПОЛАМ С-111) применялся для отбора и исследования полученных монокристаллов в поляризованном свете.

**Колесательные спектры (КР и ИК)** сняты в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). **Инфракрасные спектры поглощения** записаны в области частот 4000–250 см<sup>-1</sup> на Фурье ИК-спектрометре BOMEM MB-102 (Канада). Образцы для съемки готовились прессованием с бромидом калия. **Спектры комбинационного рассеивания** в области частот 3600–100 см<sup>-1</sup> получены на Фурье КР-спектрометре Bruker RFS 100/S. В качестве источника возбуждения спектра использовался Nd-YAG лазер с длиной волны 1064 нм.

Для соединения Cs<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ИК-спектры поглощения снимали на спектрометре Specord IR-75 (1200–400 см<sup>-1</sup>) прессованием с KBr. Спектры КР поликристаллического образца записывали на спектрометре ДФС-24. Для возбуждения использовали линию гелий-неонового ОКГ ( $\lambda = 6328$  Å).

---

\* Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра химической технологии и новых материалов.

В четвертой главе представлены результаты исследований двойных солевых систем  $A\text{MoO}_4-R(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Cd; R = Zr, Hf}$ ) и данные по изучению свойств  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Ранее сообщалось о выявлении в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4$  соединения состава 1:2 и определении его кристаллического строения [4]. В настоящей работе продолжено исследование свойств двойного молибдата цезия-кадмия.

По методике [5] проведен синтез  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , приготовлены керамические таблетки и изучены электрофизические свойства этого соединения. Температурные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости на переменном токе ( $f = 1 \text{ кГц}$ ) изображены на рис. 1. Результаты исследований показывают, что с повышением температуры диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и удельное сопротивление ( $\ln \rho$ ) увеличиваются. Тип проводимости в  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  – электронный ( $\beta$ -вкладка).

Вычисленный коэффициент теплового расширения  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  имеет небольшое значение  $\alpha_a = 1.4 \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$  ( $\alpha_a = \Delta a/a \Delta T$ ) в интервале  $20 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это связано с тем, что каркас  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  расширяется незначительно изотропно в указанной температурной области и связи  $\langle \text{Cd-O} \rangle$ ,  $\langle \text{Mo-O} \rangle$  с ростом температуры практически не удлиняются.

Впервые в работе [6] сообщалось о пьезоэлектрических свойствах  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и определении резонансным методом его пьезомодуля  $d_{14} = 5 \times 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ , который оказался сравнимым с пьезомодулем ниобата лития. На основании экспериментальных данных пьезомодуля  $d_{14} = 5 \times 10^{-12} \text{ Кл/Н}$  нами построено сечение указательной поверхности продольного пьезоэлектрического эффекта для кристалла  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  в зависимости от кристаллографического направления (рис. 2). Как видно из рисунка, максимальное значение пьезоэлектрический модуль  $d'_{333} = 5.8 \times 10^{-12} \text{ Кл/Н}$  принимает вдоль направления диагональной оси третьего порядка кубической ячейки. Здесь радиус-вектор  $r$  совпадает с нормально соответствующей плоскости кристалла (111), а его длина пропорциональна интересующему нас отношению заряда к прилагаемой силе.

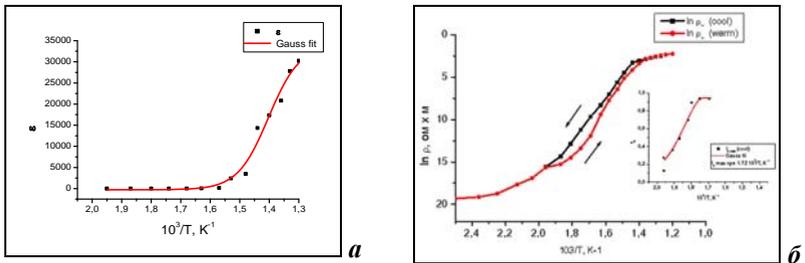


Рис. 1. Температурные зависимости: *a* – диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ); *б* – удельного сопротивления ( $\rho$ ), ( $\beta$ -вкладка) чисел переносов носителей заряда ( $t_e$ )  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

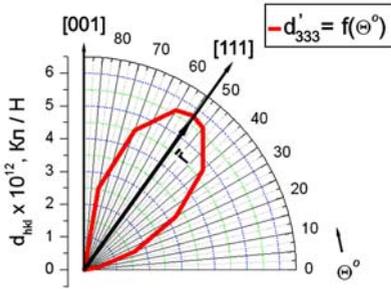


Рис. 2. Сечение указательной поверхности продольного пьезоэлектрического эффекта для  $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$  плоскостью, содержащей диагональную кристаллографическую тройную ось.

Исследование двойных солевых систем  $A\text{MoO}_4-R(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $R = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) в интервале от 400 до 750 °С позволило подтвердить существование  $\text{MgR}(\text{MoO}_4)_3$  и выявить новые двойные молибдаты  $\text{MnR}(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Образование фаз с другими двухвалентными металлами на разрезах  $A\text{MoO}_4-R(\text{MoO}_4)_2$  в этой температурной области не обнаружено. В поликристаллическом однофазном состоянии соединения  $AR(\text{MoO}_4)_3$  получены

80-часовым прокаливанием стехиометрических смесей средних молибдатов при температуре 750 °С. Изоструктурность синтезированных фаз  $AR(\text{MoO}_4)_3$  между собой подтверждена методами РФА и ИК-спектроскопии.

Из раствора в расплаве впервые получены монокристаллы  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$ . Установлена принадлежность к структурному типу  $M_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}$ ) [7] со статистическим характером заселения октаэдрических позиций  $M^{3+}$  катионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  в соотношении 0.5:0.5.

Кристаллическая структура  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  представляет собой трехмерный каркас из октаэдров марганца, циркония  $[(\text{Zr}, \text{Mn})\text{O}_6]$  и тетраэдров молибдена  $[\text{MoO}_4]$ , соединяющихся между собой через общие кислородные вершины (рис. 3).

В табл. 1 представлены кристаллографические и термические характеристики синтезированных порошкообразных фаз  $AR(\text{MoO}_4)_3$ . По данным ДСК,  $\text{MnHf}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  претерпевают фазовый переход первого рода при 78.8 и 86.1 °С, соответственно (рис. 4 а, б).

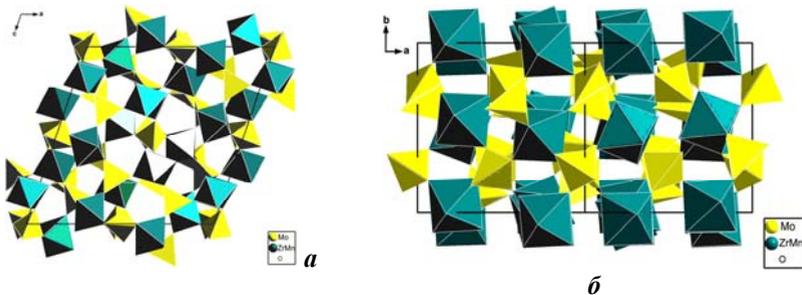


Рис. 3. Кристаллическая структура двойного молибдата  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  в проекциях на плоскости  $ac$  (а) и  $ab$  (б).

Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики двойных молибдатов  $AR(\text{MoO}_4)_3$  ( $A = \text{Mn, Mg; R = Zr, Hf; пр.гр. } P2_1/c, Z = 4$ )

AR	Параметры элементарной ячейки				V, Å <sup>3</sup>	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>п/п.</sub> , °C
	a, Å	b, Å	c, Å	β, град			
MnZr	9.6219(1)	13.3045(2)	9.5178(1)	90.120(1)	1219.34	1000	86.1
MnHf	9.6069(1)	13.2644(2)	9.4568(1)	89.896(1)	1205.08	1000	78.8
MgZr	9.5902(1)	13.1946(1)	9.5043(1)	90.050(1)	1202.66	1050	–
MgHf	9.5808(3)	13.1716(3)	9.4951(3)	89.982(2)	1198.24	1050	71.6

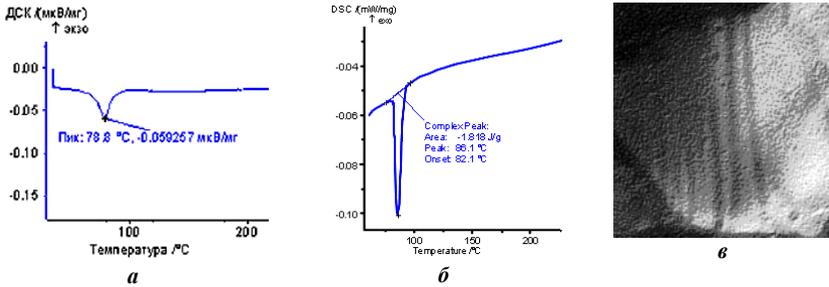


Рис. 4. Фрагменты ДСК: *a* – MnHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и *б* – MnZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; *в* – доменная структура на поверхности кристалла MnZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Проведенное кристаллооптическое изучение MnZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> также подтвердило наличие полиморфного превращения и показало, что доменная структура кристалла моноклинной модификации, обнаруженная на его поверхности, исчезает при переходе в ромбическую фазу (рис. 4 *в*).

Высокотемпературные исследования термического расширения MnHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и MgZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> проводили при температурах 20, 100, 200 и 300 °C. Резкий скачок объема элементарной ячейки (рис. 5) обусловлен фазовым переходом соединений из моноклинной сингонии ( $P2_1/c$ ) в ромбическую ( $Pnca$ ). Расчеты коэффициентов объемного термического расширения двойных молибдатов проводили согласно формулам, приведенным в [8]. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что исследованные соединения до 200 °C имеют положительные значения  $\alpha_v$  и отрицательные – при более высокой температуре.

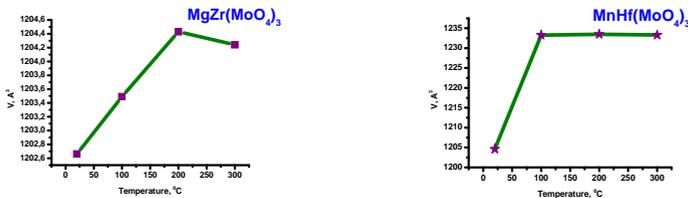


Рис. 5. Зависимости объема элементарной ячейки ( $V, \text{Å}^3$ ) соединений MnHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и MgZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> от температуры ( $T, \text{°C}$ ).

Коэффициенты термического расширения  
двойных молибдатов  $MgZr(MoO_4)_3$  и  $MnHf(MoO_4)_3$

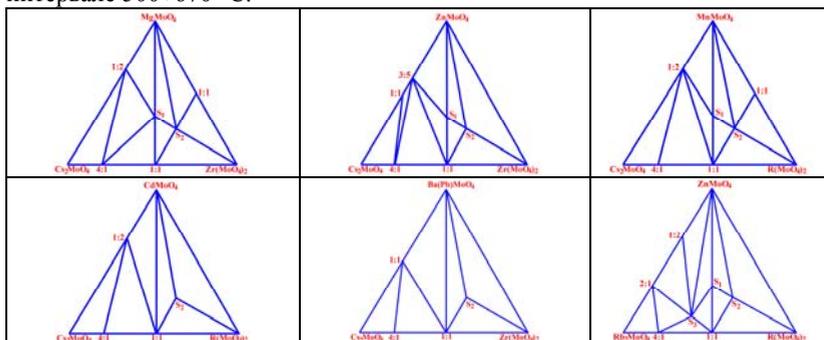
$T_n - T_k, ^\circ C$	Коэффициенты объемного термического расширения ( $\alpha_v, K^{-1}$ )	
	$MgZr(MoO_4)_3$	$MnHf(MoO_4)_3$
20–100	$9.20 \times 10^{-6}$	$2.34 \times 10^{-4}$
100–200	$7.82 \times 10^{-6}$	$1.74 \times 10^{-6}$
200–300	$-1.58 \times 10^{-6}$	$-1.66 \times 10^{-6}$

**В пятой главе** приведены результаты исследования фазовых равновесий в системах  $Cs(Rb)_2MoO_4 - AMoO_4 - R(MoO_4)_2$  ( $A = Mn, Mg, Zn, Co, Cd, Pb, Ba$ ;  $R = Zr, Hf$ ). Такой выбор двухвалентных металлов позволил учесть практически все стехиометрическое и структурное многообразие существующих в данных системах двойных молибдатов и проследить за изменением вида триангуляции изучаемых тройных солевых систем в зависимости от химической природы одно-, двух- и четырехвалентных катионов.

Фазовые соотношения цезийсодержащих систем характеризуются образованием тройных молибдатов составов  $Cs_2AR(MoO_4)_4$  ( $A = Mg, Mn, Zn, Co$ ),  $Cs_2AR_2(MoO_4)_6$  ( $A$  – двухвалентный металл). В системах  $Rb_2MoO_4 - AMoO_4 - R(MoO_4)_2$  обнаружены две группы соединений  $Rb_2AR(MoO_4)_4$  ( $A = Ni, Mg, Mn, Zn, Co$ ),  $Rb_2AR_2(MoO_4)_6$  ( $A = Ni, Mg, Mn, Zn, Co, Cu, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb$ ), изоструктурных цезиевым аналогам, и новые фазы состава  $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$  ( $A$  – двухвалентный металл,  $R = Zr, Hf$ ). Наиболее типичные варианты триангуляций изображены на рис. 6. Как видно, характер фазовых равновесий в тройных солевых системах и количество фаз, образующихся в них, зависят от радиуса как одно-, так и двухвалентного металла и остаются неизменными при замене циркония на гафний.

Результаты изучения условий синтеза, кристаллического строения и свойств этих соединений изложены **в шестой главе**.

В однофазном поликристаллическом виде  $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ,  $M_2AR(MoO_4)_4$ ,  $M_2AR_2(MoO_4)_6$  получены 50–100-часовым прокаливанием соответствующих стехиометрических смесей средних молибдатов в температурном интервале  $500 \div 670 ^\circ C$ .



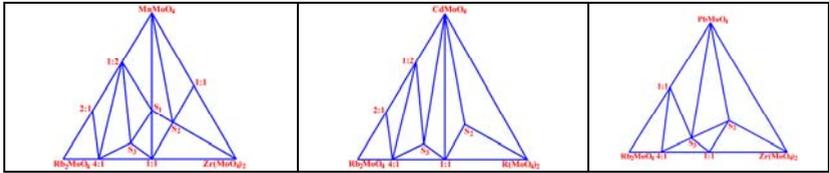


Рис. 6. Схемы фазовых соотношений  $M_2\text{MoO}_4\text{-}A\text{MoO}_4\text{-}R(\text{MoO}_4)_2$   
 ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $A = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ;  $R = \text{Zr}, \text{Hf}$ )  
 $S_1 - 1:1:1, S_2 - 1:1:2, S_3 - 5:1:3$ .

$\text{Rb}_5A_{0.5}R_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  кристаллизуются в структурных типах  $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  (пр.гр.  $R3c$ ,  $Z = 6$ ) [9] и  $\text{Ti}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  (пр.гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$ ) [10], последний из которых характерен только для крупных двухвалентных катионов. Метрические характеристики этих фаз приведены в табл. 3. Следует отметить, что замена  $\text{Zr}$  ( $0,72\text{\AA}$ ) на  $\text{Hf}$  ( $0,71\text{\AA}$ ) сопровождается незначительным уменьшением объема элементарной ячейки при неизменном катионе  $A^{2+}$  (за исключением  $\text{Ni}$ ).

Таблица 3

Кристаллографические и термические характеристики соединений  
 $\text{Rb}_5A_{0.5}R_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$

Соединение	Параметры решетки, $\text{\AA}$		$V, \text{\AA}^3$	$d_{\text{выч.}}^3, \text{г/см}^3$	Пр.гр.	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
	$a$	$c$				
$\text{Rb}_5\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6537(3)	38.2309(2)	3656.06	4.23	$R3c$	670
$\text{Rb}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.7572(1)	38.8738(4)	3888.56	3.93	$R3c$	640
$\text{Rb}_5\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6619(6)	38.2896(5)	3755.43	4.13	$R3c$	560
$\text{Rb}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6612(4)	38.3012(2)	3773.09	4.11	$R3c$	650
$\text{Rb}_5\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6404(1)	38.1817(3)	3787.23	4.09	$R3c$	660
$\text{Rb}_5\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6869(1)	38.3647(1)	3794.75	4.07	$R3c$	670
$\text{Rb}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.7231(3)	38.5536(2)	3787.23	4.16	$R3c$	690
$\text{Rb}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.7319(1)	38.6155(5)	3851.66	3.92	$R\bar{3}$	647*
$\text{Rb}_5\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6607(5)	38.2565(3)	3765.34	4.16	$R\bar{3}$	670
$\text{Rb}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.7644(6)	38.9021(3)	3864.79	4.19	$R\bar{3}$	690
$\text{Rb}_5\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.7773(1)	39.1699(6)	3895.96	4.07	$R\bar{3}$	680
$\text{Rb}_5\text{Ni}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6349(1)	38.1968(1)	3708.76	4.52	$R3c$	660
$\text{Rb}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6436(3)	38.2295(1)	3769.50	4.41	$R3c$	670
$\text{Rb}_5\text{Cu}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6468(4)	38.2405(2)	3722.56	3.66	$R3c$	560
$\text{Rb}_5\text{Co}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6417(3)	38.2218(2)	3730.05	4.50	$R3c$	670
$\text{Rb}_5\text{Mn}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.6702(1)	38.3332(6)	3771.63	4.44	$R3c$	680
$\text{Rb}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	10.7070(1)	38.5165(4)	3787.23	4.50	$R3c$	690

\* данные ДСК.

Колебательная спектроскопия подтверждает наличие центра симметрии в структурах  $\text{Rb}_5A_{0.5}R_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  с крупными двухзарядными катионами и отсутствие его в структурах остальных изоформульных фаз, что согласуется с результатами рентгеновских исследований.

Для  $\text{Rb}_5\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  решалась задача определения структурных параметров на порошке по известному структурному прототипу

$K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ . Уточнение кристаллического строения осуществляли методом полнопрофильного анализа (методом Ритвелда).

Соединение имеет каркасное строение, состоящее из последовательно чередующихся двух сортов  $MoO_4$ -тетраэдров и  $(Cu,Zr)O_6$ -октаэдров, соединенных друг с другом через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются три сорта катионов  $Rb^+$  (рис. 7).

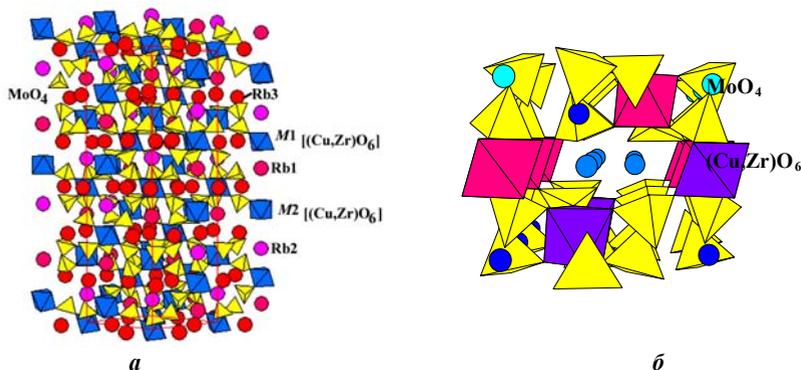


Рис. 7. Структура  $Rb_5Cu_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (а); проекция на плоскость  $ab$  (б).

Локальный элементный состав рубидиевых соединений 5:1:3 и 1:1:1 определяли методом электронной микроскопии на порошкообразных образцах  $Rb_5Cu_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  и  $Rb_2MnZr(MoO_4)_4$ , а кристаллическое строение цезийсодержащих тройных молибдатов  $M_2AR(MoO_4)_4$  – на монокристаллах  $Cs_2MnZr(MoO_4)_4$ .

Проекция структуры  $Cs_2MnZr(MoO_4)_4$  на плоскость (001) (рис. 8 а) показывает ее полное сходство с прототипом –  $KAl(MoO_4)_2$  [11], фактически отличаюсь только масштабом и заселением октаэдрических позиций катионов  $Al^{3+}$  статистической смесью  $0.5M^{2+}+0.5Zr^{4+}$ . Основу структуры составляют хорошо просматриваемые на рис. 8 а слои из связанных общими кислородными вершинами чередующихся  $MoO_4$ -тетраэдров и  $(Mn, Zr)O_6$ -октаэдров. Трансляционно-идентичные полиэдрические слои разделены прослойками из катионов цезия, причем последние располагаются между  $(Mn, Zr)O_6$ -октаэдрами в икосаэдрических пустотах, образованных шестью  $MoO_4$ -тетраэдрами: по три тетраэдра из верхнего и нижнего примыкающих  $Cs^+$  слоев. Эти тетраэдры имеют общие ребра с  $CsO_{12}$ -икосаэдрами, которые, в свою очередь, объединяются через шестерки общих экваториальных ребер  $O(1)-O(1)$  в сплошной гексагональный сотообразный слой (рис. 8 б).

Колебательные спектры фаз  $M_2ZnZr(MoO_4)_4$  ( $M = Rb, Cs$ ) также подтверждают их принадлежность к структурному ряду  $KAl(MoO_4)_2$  [12].

Соединения  $M_2AR_2(MoO_4)_6$  ( $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ), обнаруженные в цезиевых и рубидиевых системах, составляют другую серию структурных фаз. По данным РСТА, структура  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$  представляет

собой новый структурный тип, где чередующиеся тетраэдры молибдена и (Mn, Zr)-октаэдры соединяются через общие кислородные вершины в оригинальный трехмерный смешанный каркас, в котором задействованы все вершины октаэдров и три из четырех вершин тетраэдров (рис. 9 а). В параллельных оси  $c$  широких каналах каркаса как бы попарно размещаются катионы  $\text{Cs}^+$ , что обусловлено разбиением внутриканального пространства на цепь больших полостей, в каждой из которых содержатся два катиона цезия с расстоянием Cs–Cs 4.087(3) Å (рис. 9 б). Именно сложная конфигурация такой полости и задает, видимо, неопределенную координацию цезия.

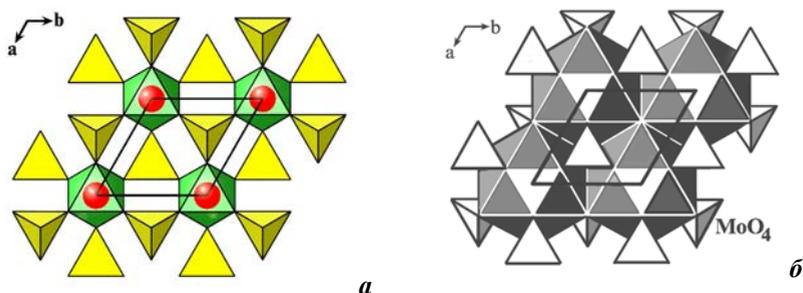


Рис. 8. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_4$ : а – проекция слоя из  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_6$ -октаэдров на  $(001)$ , атомы цезия показаны шарами;

б – сплошной слой из  $\text{CsO}_{12}$ -икосаэдров в проекции на  $(001)$ .

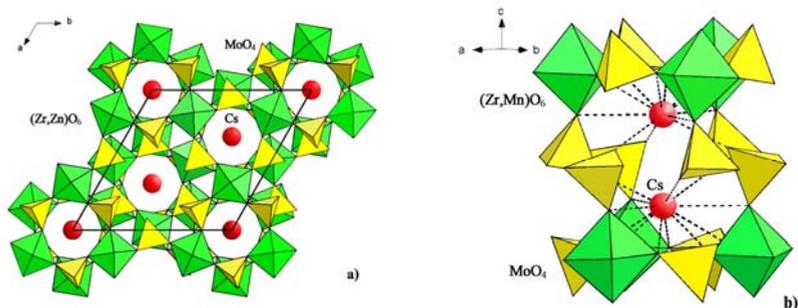


Рис. 9. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{MnZr}_2(\text{MoO}_4)_6$ : а – проекция на  $(001)$ ; б – полиэдрическая полость вокруг атомов цезия.

**Седьмая глава** посвящена обсуждению результатов.

В ходе настоящих исследований получены новые данные по двойным молибдатам  $M^I_2A^{II}_2(\text{MoO}_4)_3$  и выявлены новые соединения  $A^{II}R^{IV}(\text{MoO}_4)_3$ , что позволило дополнить класс солей, содержащих два разновалентных катиона, и расширить области их практического применения. Кроме того, обнаружение двойных молибдатов  $A^{II}R^{IV}(\text{MoO}_4)_3$  дало возможность провести корректное

исследование тройных систем  $M_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ , а также показало необходимость некоторой корректировки построенных ранее субсолидусных фазовых диаграмм тройных солевых систем, в которых системы  $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Mn$ ;  $R = Zr, Hf$ ) выступают в качестве одного из элементов ограничения.

Сопоставление литературных и экспериментальных результатов по изоструктурным молибдатам  $M^{III}_2(MoO_4)_3$  и  $A^{II}R^{IV}(MoO_4)_3$  позволило обнаружить несколько общих черт: идентичность их структурных организаций в виде чередующихся  $[MoO_4]$ -тетраэдров и  $[M^{III}O_6]$ -октаэдров или  $[A^{II}, R^{IV}O_6]$ -октаэдров; существование полиморфного перехода из моноклинной сингонии в ромбическую; сходный характер термического расширения. Во всех случаях наблюдается положительный коэффициент термического расширения для моноклинной формы и отрицательный – для ромбической фазы. При этом, показатели отрицательного термического расширения для  $MgZr(MoO_4)_3$  и  $MnHf(MoO_4)_3$  несколько ниже значений, чем у их структурных прототипов ( $-6.5 \times 10^{-6} K^{-1} Sc_2W_3O_{12}$  [13] и  $-6.3 \times 10^{-7} K^{-1} Sc_2Mo_3O_{12}$  [7]). Вероятнее всего, причина этого кроется в более прочных связях, существующих между  $Mn(Mg)^{II}-O$  и  $Zr(Hf)^{IV}-O$  в структурах  $A^{II}R^{IV}(MoO_4)_3$ , по сравнению со связями  $Sc-O$  в  $Sc_2\mathcal{E}_3O_{12}$  ( $\mathcal{E} = Mo, W$ ).

В результате изучения тройных солевых систем  $M_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$  ( $M = Rb, Cs$ ;  $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ) выявлено три серии изоструктурных соединений составов  $M_2AR(MoO_4)_4$ ,  $M_2AR_2(MoO_4)_6$ ,  $M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ . В табл. 4. приведены литературные и наши данные по фазообразованию в системах  $M_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$  ( $M = Ag, K, Tl, Rb, Cs$ ;  $A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$ ;  $R = Zr, Hf$ ) и кристаллохимии тройных молибдатов, в них образующихся.

Как видно, тройные молибдаты со стехиометрией 1:1:1 (1:2:1 в случае серебра), обнаруженные на квазибинарном разрезе  $AMoO_4$ – $M_2R(MoO_4)_3$ , не формируются в системах с участием крупных двухзарядных катионов.

Соединения  $M_2AR(MoO_4)_4$  с калием, рубидием, цезием кристаллизуются в структуре глазеритоподобного слоистого двойного молибдата  $KAl(MoO_4)_3$ , где октаэдрические позиции  $Al^{3+}$  заселены статистической смесью  $0.5A^{II}+0.5R^{IV}$ . По данным РСТА  $Cs_2AZr(MoO_4)_4$  ( $A = Zn, Mn$ ), с увеличением радиуса двухвалентного металла возрастает расстояние между  $Cs-O$ ,  $M-O(2)$  и уменьшается длина связи  $Mo-O$ . Аналогичная тенденция наблюдается в изоструктурных и изоформульных калиевых тройных молибдатах [15]. В ряду  $M_2AR(MoO_4)_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) при неизменных двух- и четырехвалентных металлах параметры элементарных ячеек тройных молибдатов закономерно возрастают с увеличением размера однозарядного катиона.

Замена щелочных катионов на таллий сопровождается сменой структурного типа: структурным прототипом  $Tl_2AR(MoO_4)_4$  является каркасный  $KIn(MoO_4)_3$  [14], при этом атомы  $A^{II}$  и  $R^{IV}$  также статистически заселяют позиции с октаэдрической координацией.

В калий-, таллий- и рубидийсодержащих системах тройные молибдаты состава  $M_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  образуются практически со всеми двухвалентными

металлами. Существование подобных фаз в системах с участием наиболее крупного щелочного металла цезия не обнаружено.

Таблица 4.

Составы и структурные типы тройных молибдатов одно-,  
двухвалентных металлов и циркония/гафния

$A^{2+}/$ $M^{+}-Zr(Hf)^{4+}$	Ni	Mg	Cu	Zn	Co	Mn	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
Ag [17]	2:2:1 1:2:1	2:2:1 1:2:1	2:2:1 1:2:1	2:2:1 1:2:1	2:2:1 1:2:1	2:2:1 1:2:1	НЕ ИЗУЧЕНО				
K [15]	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3*	5:1:3	5:1:3
		1:1:1		1:1:1	1:1:1	1:1:1					
						13:47:45**					
Tl [14]	5:1:3 1:1:1	5:1:3 1:1:1	5:1:3	5:1:3 1:1:1	5:1:3 1:1:1	5:1:3 1:1:1	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3
<b>Результаты настоящей работы</b>											
Rb	5:1:3 1:1:1	5:1:3 1:1:1	5:1:3	5:1:3 1:1:1	5:1:3 1:1:1	5:1:3 1:1:1	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3	5:1:3
	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2
Cs	1:1:1 1:1:2	1:1:1 1:1:2	1:1:2	1:1:1 1:1:2	1:1:1 1:1:2	1:1:1 1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2
*Тройные молибдаты образуются только в системах с гафнием.											
** Соединение состава $K_{0.52}(Mn_{0.47}Zr_{0.45})_2(MoO_4)_3$ ; обнаружено только в системе $K_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ .											
$KAl(MoO_4)_2$ NASICON	$KIn(MoO_4)_2$	$M_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$			$Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$		$Ag_4Mn_2Zr(MoO_4)_6$		Стр-ра не определена		

Тройные молибдаты  $M_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  с крупными двухвалентными металлами ( $A = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) кристаллизуются в структурном типе  $Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$  (пр.гр.  $R\bar{3}$ ), для всех остальных  $A^{2+}$  прототипом выступает  $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (пр.гр.  $R3c$ ) (табл. 3).

Отличие этих структур заключается в степени заселенности кристаллографических позиций двух- и четырехвалентными катионами и смене пространственной группы с ростом радиуса  $A^{2+}$ . Существование протяженных каналов в соединениях с данными структурами создает условия для перемещения катионов одновалентных металлов, чем и объясняется их смешанная электронно-ионная проводимость [9, 10].

Отличительной чертой систем  $M_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ , где  $M = Rb, Cs$ ;  $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ , является образование соединений со стехиометрией 1:1:2, структура которых определена на примере  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$ . Установлено, что тройные молибдаты данного семейства изотипны  $Cs_2M^{III}_2Zr(MoO_4)_6$  ( $M^{III} = Al, Fe$ ) [16]. Особенность структуры рассматриваемых фаз – трехмерный смешанный каркас, в котором все вершины октаэдров и три из четырех вершин тетраэдров соединены через общие атомы кислорода. В образующихся широких каналах каркаса размещаются катионы цезия. Наличие больших каналов в структуре создает предпосылки для проявления ионной проводимости.

Несколько особняком стоят серебросодержащие системы, промежуточные фазы которых не имеют структурных и формульных аналогов среди тройных молибдатов одно-, двух- и четырехвалентных металлов [17].

Отличительной особенностью системы  $K_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  является существование фазы  $K_{0.52}(Mn_{0.47}Zr_{0.45})_2(MoO_4)_3$  со структурой NASICON'a, выделенной в качестве побочного продукта в одном из кристаллизационных опытах [18]. Отметим, что существование этого соединения, а также двойного молибдата  $MnZr(MoO_4)_3$ , выявленного в ходе выполнения настоящей работы, свидетельствует о более сложном характере фазовых равновесий в системе  $K_2MoO_4-MnMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ , чем представлено в [15].

Изучение субсолидусного строения систем, содержащих одно- и двухвалентные элементы, цирконий или гафний, показало, что на характер фазовых соотношений существенно влияют размеры одно- и двухвалентных катионов, причем наиболее простым субсолидусным строением обладают системы с крупными двухзарядными катионами, характеризующиеся минимальным количеством промежуточных фаз. Вместе с тем фазовые равновесия в тройных солевых системах остаются, как правило, неизменными при замене молибдата циркония на молибдат гафния.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены физические свойства двойного молибдата цезия-кадмия, кристаллизующегося в структуре лангбейнита. Полученные результаты позволяют отнести  $Cs_2Cd_2(MoO_4)_3$  к пьезоэлектрическим материалам, в которых присутствует направленная акустическая мода продольной волны вдоль диагональной кристаллографической оси третьего порядка кубического кристалла.
2. Впервые изучено фазообразование в двойных солевых системах  $AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd$ ;  $R = Zr, Hf$ ) в температурной области  $400\div 750$  °С и выявлены новые соединения  $MnR(MoO_4)_2$  ( $R = Zr, Hf$ ). Получены монокристаллы  $MnZr(MoO_4)_3$  и расшифровано кристаллическое строение этой фазы. Установлено, что  $MnR(MoO_4)_3$  и  $MgZr(MoO_4)_3$  изоструктурны  $M_2(MoO_4)_3$  ( $M = Al, Sc, In, Fe, Cr$ ) и при нормальных условиях кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр.  $P2_1/c$ . Методом ДСК определено, что  $MnZr(MoO_4)_3$ ,  $MnHf(MoO_4)_3$  и  $MgHf(MoO_4)_3$  претерпевают фазовый переход из моноклинной в ромбическую сингонию ( $Pnca$ ). Кристаллооптическим методом на поверхности кристаллов  $MnZr(MoO_4)_3$  обнаружена доменная структура. Рассчитаны коэффициенты термического расширения двойных молибдатов  $MgZr(MoO_4)_3$  и  $MnHf(MoO_4)_3$  и установлено, что соединения принадлежат к категории веществ, обладающих отрицательным значением объемного термического расширения выше 200 °С и положительным – ниже 200 °С.
3. Методом «пересекающихся разрезов» впервые исследовано фазообразование в 22 тройных солевых системах типа  $Cs_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $A$  – двухвалентный металл;  $R = Zr, Hf$ ) и для 8 из них построены субсолидусные фазовые диаграммы. В результате изучения аналогичных рубидиевых систем скорректированы литературные данные по составам ряда существ-

- вующих в них соединений и характеру фазовых соотношений в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ . Впервые построены субсолидусные фазовые диаграммы 5 систем типа  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Zr, Hf}$ ). Выявлены три обширные группы новых тройных молибдатов составов  $M_2AR(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Cs, A} = \text{Mg, Mn, Zn, Co, R} = \text{Zr, Hf; M} = \text{Rb, A} = \text{Mg, Mn, Zn, Co, Ni; R} = \text{Zr, Hf}$ );  $\text{Rb}_5A_{0.5}R_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $M_2AR_2(\text{MoO}_4)_6$  ( $M = \text{Rb, Cs; A}$  – двухвалентный металл;  $R = \text{Zr, Hf}$ ).
4. Раствор-расплавным методом в условиях спонтанного зародышеобразования выращены монокристаллы  $\text{Cs}_2AZr(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Cs}_2AZr_2(\text{MoO}_4)_6$  ( $A = \text{Mn, Zn}$ ), проведены их рентгеноструктурные исследования. Установлено, что соединения  $M_2AR_2(\text{MoO}_4)_6$  и  $M_2AR(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Rb, Cs; A}$  – двухвалентный металл;  $R = \text{Zr, Hf}$ ) относятся к тригональной сингонии с пр. гр.  $R\bar{3}$  и  $P\bar{3}m1$ , соответственно.
  5. Определены термические и кристаллографические характеристики большинства синтезированных тройных молибдатов, изучены спектроскопические и электрофизические свойства некоторых из них.
  6. Установлено влияние природы одно-, двухвалентных катионов и циркония/гафния на характер фазообразования в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$  и структуру формирующихся в них соединений. Показано определяющее влияние размерного фактора. Определено место рубидий- и цезийсодержащих систем в общем ряду тройных солевых систем типа  $M_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Ag, K, Tl, Rb, Cs}$ ).

### Цитированная литература

1. Marinkovic B.A., Jardim P.M., Ari M., de Avillez R.R., Rizzo F., Ferreira F.F. // Phys. Stat. Sol. (b) – 2008. – 245. № 11. – P. 2514–2519.
2. Lind C., Gates S.D., Pedoussaut N.M., Baiz T.I. // Materials. – 2010. – 3. – P. 2567–2587.
3. Иванова М.Н., Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 10. – С. 1743–1745.
4. Цыренова Г.Д. Взаимодействие молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных элементов: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01 – М.: ИОНХ АН СССР, 1989. – 173 с.
5. Цыренова Г. Д., Гыпылова С. С., Солодовников С. Ф., Золотова Е. С. // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 12. – С. 2057–2063.
6. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г., Цыренова Г.Д. // Тез. докл. III Всес. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении НТ прогресса». М.: НИИТЭХИМ, 1987. – С. 36.
7. Evans J. S. O., Mary T. A. // International J. of Inorganic Materials. – 2000. – V. 2. – P. 143–151.
8. Launay S., Quarton M. // J. Mater. Sci. Letters. – 1999. – V. 18. – P. 1247–1248.
9. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. – 1994. – Т. 35, № 3. – С. 11–15.
10. Сарапулова А. Е. Фазообразование в тройных солевых системах  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Me} = \text{Li, Na, K, Tl; A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb; R} =$

- Zr,Hf): дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2006. – 125 с.
11. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Кристаллография. – 1970. – Т. 15, №5. – С. 953–959.
  12. Фомичев В.В., Ефремов В.А., Балданова Д.Д., Кондратов О.Н., Петров К.И. // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 1184–1191.
  13. Evans J.S.O., Mary T.A., Sleight A.W. // J. Solid State Chem. – 1998. – 137. – P. 148–160.
  14. Базарова Ц.Т. Фазообразование в тройных солевых системах  $Tl_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ): автореф. ... канд. хим. наук. –Иркутск, 2007. – 22 с.
  15. Базаров Б.Г. Синтез, кристаллическая структура и электрические свойства сложнооксидных соединений: дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Иркутск, 2000. – 117 с.
  16. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Бамбуров В.Г., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н. // Докл. РАН. – 2010. – Т. 431, № 1. – С. 58-62.
  17. Хобракова Э.Т. Синтез, строение и свойства новых соединений в системах  $Ag_2O$ – $AO(EO_2)$ – $MoO_3$  и  $Ag_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $\Theta(MoO_4)_2$  ( $A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn$ ;  $\Theta = Zr, Hf$ ): дис. ...канд. хим. наук. – М., 2004. – 161 с.
  18. Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 963–966.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., **Павлова Н.Н.**, Солодовникова З.А. Фазообразование в системах  $Cs_2MoO_4$ – $MMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  ( $M = Mn, Mg, Co, Zn$ ) и кристаллические структуры новых двойных молибдатов  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$  и  $Cs_2MnZr(MoO_4)_4$  // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, №5. – С. 826–834.
2. Цыренова Г.Д., **Павлова Н.Н.** Синтез, структура, электрические и акустические свойства двойного молибдата цезия-кадмия // Неорган. материалы. – 2011. – № 7. – С. 872–876.
3. Цыренова Г. Д., **Павлова Н. Н.**, Баринов Н. Н., Павлова Э. Т. Синтез и свойства новых соединений  $Rb_5Cu_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  и  $Rb_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$  // Вестник Бурятского университета. – 2011. – Вып. 3. Химия, физика. – С. 18–23.
4. Цыренова Г.Д., **Павлова Н.Н.** Фазовые соотношения в системах  $Rb_2MoO_4$ – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$  ( $A = Cd, Ba, Pb$ ) и новые тройные молибдаты // Вестник Бурятского университета. – 2011. – Вып. 3. Химия, физика. – С. 50–54.
5. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., **Павлова Н.Н.**, Солодовникова З.А. Синтез и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$  // Вестник Бурятского университета. – 2009. – Вып. 3. Химия, физика. – С. 117–121.

6. Цыренова Г.Д., **Павлова Н.Н.**, Солодовников С.Ф., Павлова Э.Т., Солодовникова З.А. Особенности фазообразования в тройных солевых системах  $Me_2MoO_4-A_2MoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $Me = Rb, Cs; A = Mg, Mn, Co, Zn, Cu, Ni; R = Zr, Hf$ ) // Материалы всерос. науч. чтений с междунар. участием, посвящ. 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева. 25–29 июня 2007 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. – С. 134–135.
7. **Павлова Н.Н.**, Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф. Фазовые равновесия в системах  $Me_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $Me = Rb, Cs; A$  – двухвалентные металлы;  $R = Zr, Hf$ ) // Тез. докл. VIII Всерос. науч.-практ. конф. асп. и студ. «Химия и химическая технология в XXI веке». 14–15 мая 2007 г., Томск. – Томск, 2007. – С. 68.
8. **Павлова Н.Н.**, Цыренова Г.Д. Новые тройные молибдаты и фазовые равновесия в системах  $Me_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $Me = Rb, Cs; A$  – двухвалентные металлы;  $R = Zr, Hf$ ) // Тез. докл. IV школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития». 4–8 июня 2007 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. – С. 181–182.
9. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., **Павлова Н.Н.** Фазовые соотношения в системах  $Rb_2MoO_4-MMoO_4-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = Zn, Mg, Mn, Co, Ni$ ) // Проблемы устойчивого развития региона: материалы V школы-семинара молодых ученых России. 2009 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. – С. 256–258.
10. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., **Павлова Н.Н.**, Солодовникова З.А. Особенности фазообразования в системах  $Cs_2MoO_4-MMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  ( $M = Mg, Zn, Co, Mn$ ) и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $Cs_2MZr(MoO_4)_4$  // Сб. науч. тр. – Серия: Химия и биологически активные вещества природного происхождения. – Вып. 14. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2009. – С. 124.
11. **Павлова Н.Н.**, Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф. Фазовые равновесия в тройных солевых системах  $Cs_2MoO_4-MMoO_4-Hf(MoO_4)_2$  ( $M = Co, Mg, Mn, Zn$ ) // Тез. докл. регион. молодежной науч.-практ. конф. с междунар. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». 13–15 мая 2010 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ, 2010. – С. 40–42.
12. **Павлова Н.Н.**, Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф. Структурные типы новых тройных молибдатов  $Cs_2MZr_2(MoO_4)_6$  и  $Cs_2MnZr(MoO_4)_4$  ( $M = Mn, Mg, Co, Zn$ ) // Тез. докл. XVII Междунар. конф. студ., асп. и молодых ученых «Ломоносов-2010». Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы». 12–15 апреля 2010 г., Москва. – М.: МГУ, 2010.
13. **Павлова Н.Н.**, Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Павлова Э.Т. Синтез, строение и свойства новых тройных молибдатов цезия (рубидия), двух- и четырехвалентных металлов // Тез. докл. регион. молодежной науч.-практ. конф. с междунар. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». 12–15 мая 2011 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ, 2011. – С. 42-44.

14. Цыренова Г.Д., **Павлова Н.Н.**, Баринов Н.Н., Павлова Э.Т. Новые цирконийсодержащие молибдаты в сочетании с рубидием и двухвалентными металлами Cu, Cd, Pb, Ba: синтез, строение, свойства // Тез. докл. XVIII Укр. конф. по неорган. химии. 27 июня–01 июля 2011 г., Харьков – Харьков, 2011. – С. 208.
15. Цыренова Г.Д., **Павлова Н.Н.**, Солодовников С.Ф., Павлова Э.Т., Солодовникова З.А. Новые цирконий(гафний)содержащие молибдаты в сочетании с цезием (рубидием) и двухвалентными металлами // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 25–30 сентября 2011 г., Волгоград. – Волгоград, 2011.
16. **Павлова Н.Н.**, Цыренова Г.Д. Новые двойные молибдаты  $MRMo_3O_{12}$  ( $M = Mn, Mg; R = Zr, Hf$ ) и кристаллическая структура  $MnZrMo_3O_{12}$  // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 25–30 сентября 2011 г., Волгоград. – Волгоград, 2011.

Подписано в печать 02.09.2011 г. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Объем 1,2 печ. л. Тираж 100. Заказ № 37.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН.  
670047 г. Улан-Удэ ул. Сахьяновой, 6.