

На правах рукописи



ГРОССМАН Виктория Георгиевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ
 $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (Ln=La-Lu)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Байкальском институте природопользования
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
доцент Базаров Баир Гармаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Таусон Владимир Львович

кандидат химических наук
Романова Елена Юрьевна

Ведущая организация: ГОУ ВПО “Иркутский государственный
технический университет ”

Защита диссертации состоится «16» декабря 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.03. при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации – 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, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «14» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.212.074.03, д.х.н., проф.

Л.Б. Белых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с возрастающими потребностями техники в новых материалах с полезными свойствами все большее значение приобретают исследования, связанные с поиском и изучением сложнооксидных соединений. Поэтому важными задачами развития материаловедения являются как улучшение качества известных материалов, так и поиск новых веществ. Современные сложнооксидные материалы исключительно многообразны по составу и охватывают практически все элементы периодической системы. В последнее время нередко в химической литературе можно встретить композиции, содержащие в своем составе свыше 10 химических элементов.

Среди множества химических систем заметное место занимают оксидные системы с участием кислородных соединений молибдена и РЗЭ. Сложные оксиды молибдена являются одними из самых многочисленных оксидных соединений переходных металлов, сфера применения которых постоянно расширяется. Соединения РЗЭ также представляют большой практический интерес, поскольку обладают целым комплексом ценных физических свойств (люминесцентных, лазерных, пьезо- и сегнетоэлектрических). В настоящее время уделяется внимание сложным молибдатам, содержащим наряду с редкоземельным элементом одно- и четырехвалентный катионы [1, 2]. Однако данные по изучению аналогичных систем с катионом таллия отсутствуют.

Таким образом, для выявления закономерностей образования новых фаз и установления периодичности изменения физико-химических характеристик тройных молибдатов в зависимости от ионных радиусов одновалентных и редкоземельных элементов необходимо изучить фазообразование в системах с участием молибдатов таллия, редкоземельных элементов и гафния.

Целью настоящей работы являлось изучение фазовых равновесий в системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$), определение кристаллических структур, исследование термических и электрических свойств выявленных молибдатов.

В соответствии с этим были поставлены следующие **задачи**:

- установить характер фазовых равновесий в тройных солевых системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$);
- определить кристаллографические, термические, электрические и спектроскопические характеристики новых синтезированных соединений.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в БИП СО РАН в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН-4.2 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), «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).

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №04-03-32714, №08-08-00958а) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН (№9.5 2004–2005 гг., №18.15. 2009–2011 гг.).

Научная новизна работы.

- Впервые изучены фазовые равновесия в тройных солевых системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$) в субсолидусной области и синтезировано 29 новых соединений составов: $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln=Ce-Lu$), $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln=Ce-Lu$) и $TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$ ($Ln=Ce-Nd$).

- Установлены характер и температуры плавления. Изучены электрические свойства большинства тройных молибдатов. Тройные молибдаты $TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$, $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$, $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей выше $400^\circ C$, что позволяет отнести их к разряду твердых электролитов.

- Впервые выращены монокристаллы двойных молибдатов $TlPr(MoO_4)_2$ и $TlNd(MoO_4)_2$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/nnc$), $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$), определены их кристаллические структуры на монокристаллах.

Практическая значимость работы. Результаты изучения фазовых равновесий в тройных солевых системах, а также сведения о составе новых соединений, их термические и спектроскопические характеристики, сведения о структуре двойных молибдатов $TlPr(MoO_4)_2$, $TlNd(MoO_4)_2$, $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ являются востребованным материалом при исследовании сложнооксидных систем и могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической и неорганической химии, кристаллохимии, материаловедению, спецкурсах на химических факультетах университетов. $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$, $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ и $TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$ перспективны в качестве твердых электролитов.

Полные кристаллоструктурные данные $TlPr(MoO_4)_2$ депонированы в банк данных неорганических структур ICSD (CSD № 421051).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Фазовые равновесия в системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$) зависят от природы редкоземельного элемента. Выявлены новые тройные молибдаты составов: $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln=Ce-Lu$), $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln=Ce-Lu$) и $TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$ ($Ln=Ce-Nd$).

- Кристаллографические, термические, спектроскопические и электрические характеристики новых соединений. Тройные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, преимущественно ионной, за исключением молибдатов $Tl_5LuHf(MoO_4)_6$ и $Tl_2LuHf_2(MoO_4)_{6,5}$.

- Условия выращивания монокристаллов $TlNd(MoO_4)_2$, $TlPr(MoO_4)_2$ и $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$

- Данные рентгеноструктурного анализа соединений $\text{TlPr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{TlNd}(\text{MoO}_4)_2$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/nnc$), $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$).

Личный вклад автора.

Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Апробация работы и публикации.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (III Самсоновские чтения) (Хабаровск, 2006); на VI семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2006); научной сессии БИП СО РАН, посвященной Дню науки (Улан-Удэ, 2006); международной конференции *Key issues in Chemistry and Environmental problems*. (Улан-Батор, 2006); научно-практической конференции преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2007); научной конференции преподавателей, научных работников и аспирантов ВСГТУ (Улан-Удэ, 2007, 2008); VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007); IV школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2007); на III Международном форуме «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2007); Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоеву (Улан-Удэ, 2007); IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008); X научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2008); Третий Международный Симпозиум Химии и Безопасности пищевых продуктов (Улан-Батор, 2008).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 22-х публикациях, из них 4 статьи по списку журналов ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 146 страницах, включает 51 рисунок, 49 таблиц, список цитируемой литературы из 114 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены и обобщены литературные данные по фазообразованию в двойных системах, содержащих молибдаты таллия, редкоземельных элементов и гафния. Представлена и обобщена информация о способах получения, полиморфизме, типах структур и свойствах двойных молибдатов. Сделан обзор по тройным молибдатам одно-двух- и одно-трех-

четырёхвалентных элементов. На основании проведенного анализа сформулированы основные задачи настоящей работы.

Во второй главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы исследований. В качестве исходных соединений в работе использовали молибдаты таллия, редкоземельных элементов и гафния. Tl_2MoO_4 синтезировали отжигом стехиометрических количеств Tl_2O_3 (“х.ч.”) и MoO_3 (“ч.д.а.”), постепенно повышая температуру от 400 до 550°C в течение 50 часов. $Hf(MoO_4)_2$ синтезировали из стехиометрических количеств HfO_2 (“х. ч.”) и MoO_3 при 450–800°C в течение 80 ч. $Ln_2(MoO_4)_3$ получали в результате многостадийного отжига оксидов (содержание основного компонента не менее 99,9%), карбонатов или нитратов РЗЭ (“х. ч.”) с MoO_3 .

Фазовые равновесия в системах Tl_2MoO_4 – $Ln_2(MoO_4)_3$ – $Hf(MoO_4)_2$ изучены методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области (500–550°C). Образцы для исследования готовили по обычной керамической технологии. Прокаливание реакционных смесей проводили в фарфоровых или алундовых тиглях на воздухе в муфельной печи. Для идентификации полученных соединений и исследования их свойств использованы следующие методы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов (МНК) выполнены по однозначно проиндексированным линиям порошковых рентгенограмм с использованием программы ПОЛИКРИСТАЛЛ.

Рентгеноструктурный анализ (РСтА) выращенных нами монокристаллов проведен на автодифрактометре X8 APEX (MoK_{α} – излучение, графитовый монохроматор, максимальный $2\theta=70^\circ$) по стандартной методике при комнатной температуре. Расшифровка и уточнение структуры выполнены с использованием комплекса программ SHELX-97 (в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, сотрудниками Клевцовой Р.Ф., Глинской Л.А., Солодовниковым С.Ф.).

ИК-спектры отсняты в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) на спектрометре «Tensor 27» фирмы Bruker, обработка спектров осуществлялась программой «OPUS 5.1».

Спектры КР отсняты в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева на КР-спектрометре американской фирмы SPEX. Образцы сняты на линии лазерного возбуждения $\lambda=488$ nm, на мощности 5 mW.

Визуально-политермический анализ (ВПА) проведен в Военно-Воздушной инженерной академии им. Жуковского А.М. на установке WEB(C).

Химический анализ проведен методом ICP–AES (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) в лаборатории химико-спектральных методов анализа ГИН СО РАН. Анализ проводили на приборе OPTIMA 2000DV.

Электрические измерения. Исследование температурной зависимости проводимости σ , энергии активации E_a , диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ проведено на экспериментальной

установке по методике Веста и Таллана [3]; величины ρ , ϵ , $\text{tg}\delta$ измерены на переменном токе с помощью цифрового измерителя емкости Е8-4 с подключением магазина емкостей Р-5025, который позволял увеличивать интервал измерений емкости образцов. Постоянный ток измеряли тераомметром Е6-13А при фиксированных значениях напряжений 30 и 60 мВ.

В третьей главе изложены результаты изучения фазовых равновесий в тройных солевых системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$) в субсолидусной области.

Методом «пересекающихся разрезов» установлено субсолидусное строение тройных систем, в результате чего выявлено 29 новых соединений составов: $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$), $\text{Tl}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$) и $\text{TlLnHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Nd}$).

По характеру фазовых равновесий тройные солевые системы $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ можно разделить на 6 групп (I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu), представленных на рис.1.

Индексирование тройных молибдатов $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения $\text{Tl}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_7$ [4], с помощью программы "Поликристалл". Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$

Соединение	Параметры элементарной ячейки			$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
$\text{Tl}_5\text{DyHf}(\text{MoO}_4)_6$	10.741(1)	38.454(2)	3842	625
$\text{Tl}_5\text{HoHf}(\text{MoO}_4)_6$	10.731(1)	38.515(1)	3841	630
$\text{Tl}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$	10.725(1)	38.421(2)	3827	640
$\text{Tl}_5\text{TmHf}(\text{MoO}_4)_6$	10.711(1)	38.371(2)	3812	650
$\text{Tl}_5\text{YbHf}(\text{MoO}_4)_6$	10.707(2)	38.331(2)	3806	650
$\text{Tl}_5\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$	10.703(3)	38.302(2)	3800	660

В табл. 2 представлены термические характеристики соединений $\text{Tl}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (2:1:4) и $\text{TlLnHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ (1:1:1).

Таблица 2

Термические характеристики соединений $\text{Tl}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ и $\text{TlLnHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Tl}_2\text{DyHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	830	$\text{Tl}_2\text{LuHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	870
$\text{Tl}_2\text{HoHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	835	$\text{TlCeHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	825
$\text{Tl}_2\text{ErHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	840	$\text{TlPrHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	835
$\text{Tl}_2\text{TmHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	850	$\text{TlNdHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	845
$\text{Tl}_2\text{YbHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	860		

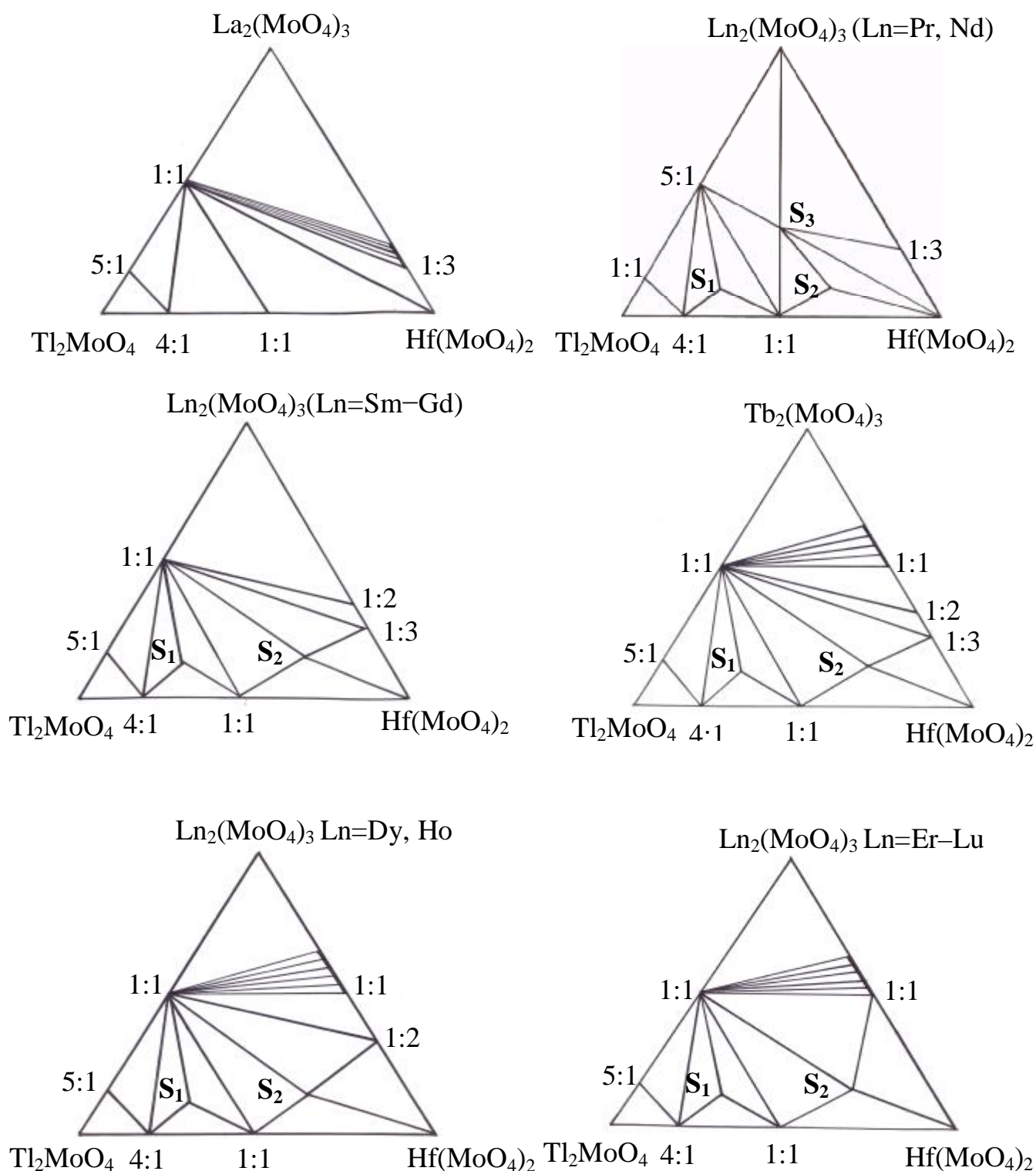


Рис. 1. Фазовые равновесия систем в субсолидусной области 500–550°C

Tl_2MoO_4 - $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, S_1 - $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$,

S_2 - $\text{Tl}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6,5}$, S_3 - $\text{TlLnHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Получены и проанализированы колебательные спектры соединений состава $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$. Число экспериментально зарегистрированных линий КР-спектра и полос ИК-поглощения согласуется с результатами сайт-анализа

для $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_7$, который предполагает 9 полос в ИК- и 9 в КР-спектре.

В таблицах 3 и 4 приведены частоты колебаний из ИК- и КР-спектров тройных молибдатов $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$, а также сделано их отнесение.

Таблица 3

Частоты колебаний в ИК-спектрах тройных молибдатов $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$, cm^{-1}

Катионный состав					Отнесение
Tl_5DyHf	Tl_5HoHf	Tl_5ErHf	Tl_5YbHf	Tl_5LuHf	
931	931	925	926	928	$\nu_1(MoO_4)$
882	882				$\nu_3(MoO_4)$
867 пл	867 пл	869	871	873	
806	806	811	815	817	
		775 пл	775 пл	774 пл	
733	735	733	732	731	
		715			

В ИК-спектрах соединений с Er, Yb и Lu интенсивные линии $811-817\text{ см}^{-1}$ расщепляются на две составляющие (в пределах 40 см^{-1}). А в ИК-спектрах соединений с Dy и Ho полоса поглощения при 882 см^{-1} обнаруживает дополнительное дублетное расщепление в пределах 15 см^{-1} . Указанные изменения в спектрах можно попытаться объяснить усилением междуионного резонанса колебаний MoO_4^{2-} входящих в одну элементарную ячейку, при увеличении эффективного заряда катиона и возрастании доли ковалентного характера во взаимодействии катионов р.з.э. с атомами кислорода молибдатогрупп.

Таблица 4

Частоты колебаний в КР-спектрах тройных молибдатов $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$, cm^{-1}

Катионный состав				Отнесение
Tl_5DyHf	Tl_5HoHf	Tl_5YbHf	Tl_5LuHf	
948 пл				$\nu_1(MoO_4)$
931 пл	935 пл	939 пл	939 пл	
924	925	926	926	
	907	905	906	
901		898	900	
866 пл	872 пл	867 пл	867 пл	$\nu_3(MoO_4)$
860	871	852	855	
		842		
819	820	826	821	
	757	747	745	
721	723			

402	402	402	402	$\nu_4(\text{MoO}_4)$
351	351	352	353	
322	319	318	319	$\nu_2(\text{MoO}_4)$
293		293	295	
199	201	202	205	Внешние колебания MoO_4 -тетр., колебания катионных подрешеток
187	184	186	185	
163	156	156	159	
144	145	145	145	
100	100	98	100	
93	93	92	92	
80	80	80	80	
76		75	75	

В КР-спектре влияние трехвалентных катионов отражается на колебаниях, близких по энергии к собственным колебаниям катионной подрешетки, а именно на деформационных колебаниях (диапазон $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$). Частоты деформационного колебания ν_4 увеличиваются от Dy к Lu ($351\text{--}353\text{ см}^{-1}$). К смене трехвалентного катиона также чувствительна частота полносимметричного колебания ν_1 , которая возрастает от Dy к Lu ($924\text{--}926\text{ см}^{-1}$). В области ниже 300 см^{-1} находятся внешние колебания. Помимо указанных в спектрах КР наблюдаются линии соответствующие трансляционным и либрационным колебаниям тетраэдра MoO_4 ($\sim 145\text{ см}^{-1}$, $\sim 80\text{ см}^{-1}$), которые не должны меняться в ряду соединений [6]. Полоса с частотой $199\text{--}205\text{ см}^{-1}$ чувствительна к смене редкоземельного элемента, возможно относится к колебаниям катионной подрешетки.

Необходимо заметить, что колебания подрешетки таллия не активны в спектре КР.

Химический анализ тройных молибдатов проведен для представителей отдельных групп соединений методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP AES).

Электрофизические свойства полученных соединений, представлены в таблицах 5-7.

Таблица 5

Электрофизические свойства тройных молибдатов
 $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ (450°C)

Соединение	σ , См/см	t_e	E_a , эВ
$\text{Tl}_5\text{DyHf}(\text{MoO}_4)_6$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.21	0.52
$\text{Tl}_5\text{HoHf}(\text{MoO}_4)_6$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.16	0.51
$\text{Tl}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.18	0.50
$\text{Tl}_5\text{TmHf}(\text{MoO}_4)_6$	$2.56 \cdot 10^{-5}$	0.21	0.60
$\text{Tl}_5\text{YbHf}(\text{MoO}_4)_6$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.15	0.58
$\text{Tl}_5\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$	$3.45 \cdot 10^{-5}$	0.90	0.64

Таблица 6

Электрофизические свойства тройных молибдатов
 $TlLnHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (450°C)

Соединение	σ , См/см	t_e	E_a , эВ
$TlCeHf_{0.5}(MoO_4)_3$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.10	0.50
$TlPrHf_{0.5}(MoO_4)_3$	$1.58 \cdot 10^{-5}$	0.21	0.54
$TlNdHf_{0.5}(MoO_4)_3$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.14	0.55

Таблица 7

Электрофизические свойства тройных молибдатов
 $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (450°C)

Соединение	σ , См/см	t_e	E_a , эВ
$Tl_2DyHf_2(MoO_4)_{6.5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.16	0.43
$Tl_2HoHf_2(MoO_4)_{6.5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.20	0.50
$Tl_2ErHf_2(MoO_4)_{6.5}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	0.18	0.48
$Tl_2TmHf_2(MoO_4)_{6.5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.22	0.45
$Tl_2YbHf_2(MoO_4)_{6.5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.18	0.46
$Tl_2LuHf_2(MoO_4)_{6.5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	0.85	0.65

В четвертой главе приведены результаты расшифровки структур двойных молибдатов $TlLn(MoO_4)_2$ ($Ln=Pr, Nd$) и $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ кристаллы которых получены раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании. Кристаллическая структура исследованных молибдатов $TlLn(MoO_4)_2$ ($Ln=Pr, Nd$) каркасная, но ее можно представить состоящей из двух различных по составу этажей, перпендикулярных оси c . Один этаж заполнен чередующимися в шахматном порядке LnO_8 - и TlO_8 -тетрагональными антипризмами, соединенными между собой боковыми ребрами (рис. 2).

На элементарную ячейку приходится два таких этажа-слоя (при $z = 0.25$ и $z = 0.75$), размноженных скользящей плоскостью n . Связь между слоями осуществляют MoO_4 -тетраэдры, составляющие второй этаж. Каждый MoO_4 -тетраэдр имеет две общие кислородные вершины с полиэдрами одного слоя, а две другие – с полиэдрами соседнего слоя (рис. 3).

Размеры тетрагональной элементарной ячейки $TlNd(MoO_4)_2$: $a = 6.3000(2)$ Å, $c = 9.5188(5)$ Å, $V = 377.80(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 5.876$ г/см³; $TlPr(MoO_4)_2$: $a=b=6.3170(1)$ Å, $c=9.5529(2)$ Å, $V=381.204(12)$ Å³, $Z=2$, $\rho_{\text{выч}} = 5.876$ г/см³, пр. гр. $P4/nnc$.

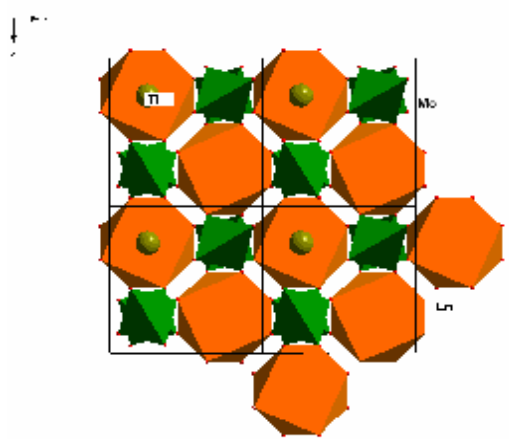


Рис. 2. Слой LnO_8 - и TiO_8 -тетрагональных антипризм с общими ребрами в кристаллической структуре $\text{TlLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) в проекции на плоскость (001)

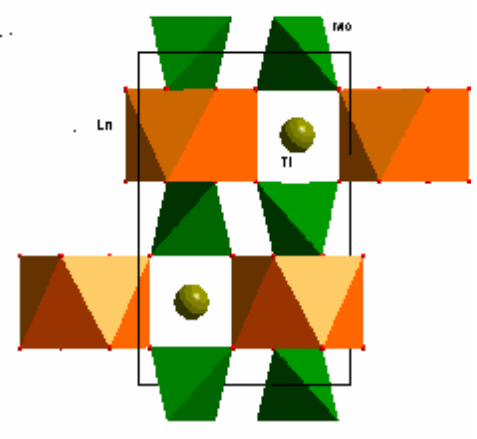


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $\text{TlLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) на плоскость (100)

Кристаллическая структура $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ построена из трех видов полиэдров: MoO_4 -тетраэдров, HfO_6 -октаэдров и девятивершинников PrO_9 .

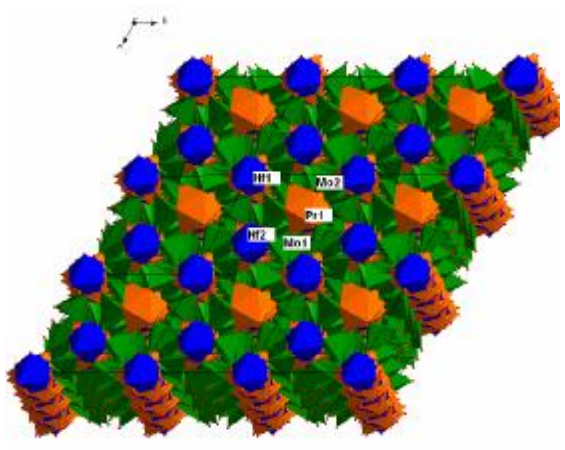


Рис. 4. Проекция слоя кристаллической структуры $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ на плоскость (001)

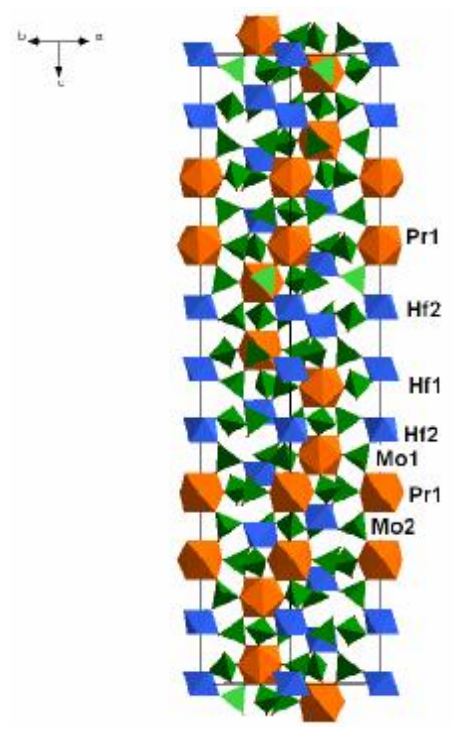


Рис. 5. Смешанный каркас из трех видов полиэдров в кристаллической структуре $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ – проекция на плоскость (110)

В данной структуре можно выделить трехмерный «подкаркас» $\{[\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3]^{2-}\}_\infty$ из соединенных общими кислородными вершинами

гексадентатных HfO_6 -октаэдров и бидентатно-мостиковых MoO_4 -тетраэдров. В обширных полостях каркаса размещаются атомы Pr, координирующие остающиеся свободными вершины MoO_4 -тетраэдров (рис. 4, 5).

Размеры тригональной элементарной ячейки $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$: $a = 9.8001(1)\text{Å}$, $c = 58.7095(8)\text{Å}$, $V = 4883.15(10)\text{Å}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{выч}} = 4.605\text{г/см}^3$, пр. гр. R $\bar{3}c$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследования фазовых равновесий систем $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La--Lu}$) в субсолидусной области ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) выявлено 29 новых соединений.

Тройные солевые системы различаются наличием (или отсутствием) тройного молибдата и фазовыми соотношениями в двойных ограничивающих системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{La--Lu}$ (рис. 6.).

Состав соед-я	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1:3														
1:2														
1:1														

Рис. 6. Области существования двойных молибдатов РЗЭ и гафния

С учетом этого все тройные солевые системы $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ мы разделили на 6 групп (I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu) (рис. 7). К первой группе относится простая эвтектическая система $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$. Во второй группе систем образуются новые соединения $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ (5:1:2), $\text{Tl}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (2:1:4) и $\text{TlLnHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ (1:1:1). В III– VI группах выявлено существование тройных молибдатов составов $\text{Tl}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ (5:1:2) и $\text{Tl}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (2:1:4).

Объяснением ограниченности существования тройных молибдатов в ряду РЗЭ могут служить закономерности изменения КЧ в ряду La–Lu. Известно, что КЧ=9, 8 (преимущественно 9) наиболее характерно для элементов ряда La–Eu в их кислородных соединениях, для элементов ряда Gd–Dy – КЧ=8, 9 (преимущественно 8) и для Ho–Lu – КЧ=6. Координационное число 7 распределено неравномерно и имеет всплески в областях кристаллохимической нестабильности (1/4, 1/2, 3/4 ряда РЗЭ). Т.к. КЧ=6 не характерно для La (КЧ=9, 10), вероятно, поэтому и не происходит образование соединений в системе $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (рис. 7.).

Состав соед-я	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5:1:2														
1:1:1														
2:1:4														

Рис. 7. Области существования тройных молибдатов таллия, РЗЭ и гафния

Анализ экспериментальных данных показал, что на процесс формирования тройных молибдатов влияет структурный фактор, прежде всего строение двойных молибдатов $TlLn(MoO_4)_2$. Было установлено, что получение соединений $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$, $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ существенно упрощается, если $TlLn(MoO_4)_2$ принадлежат к структурным типам $KY(MoO_4)_2$ и $CsPr(MoO_4)_2$. Образование соединений $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ и $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ затруднено в случае, когда $TlLn(MoO_4)_2$ принадлежат к структурному типу $\gamma-RbPr(MoO_4)_2$, либо практически невозможно, если $TlLn(MoO_4)_2$ обладают шеелитоподобной структурой, т.е. принадлежат к структурному типу $CaWO_4$ -d, $\alpha-KEu(MoO_4)_2$.

Так, попытки синтеза $Tl_5NdHf(MoO_4)_6$ отжигом стехиометрических количеств $Tl_8Hf(MoO_4)_6$, $Tl_2Hf(MoO_4)_3$ и $TlNd(MoO_4)_2$, принадлежащего к структурному типу $\gamma-RbPr(MoO_4)_2$, не привели к положительному результату. Эти соединения были получены из средних молибдатов таллия, неодима и гафния.

Данная тенденция сохраняется и для тройных молибдатов $M_5LnHf(MoO_4)_6$ ($M=K, Rb$), которые образуются только в том случае, когда двойные молибдаты $MLn(MoO_4)_2$ ($M=K, Rb$) принадлежат к структурному типу $KY(MoO_4)_2$.

Судя по порошкограммам и колебательным спектрам, соединения $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ (5:1:2) изоструктурны тройному молибдату $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_7$ (тригональная сингония, пр. гр. $R3c$), который представляет собой трехмерный смешанный каркас, в образовании которого участвуют MoO_4 -тетраэдры и $(Mg, Zr)O_6$ -октаэдры, соединяющиеся через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются три сорта катионов таллия.

В процессе исследования тройных солевых систем $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ нами были впервые получены монокристаллы трех двойных молибдатов: $TlNd(MoO_4)_2$, $TlPr(MoO_4)_2$, $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ и определены их структуры.

Проведены исследования температурной зависимости проводимости тройных молибдатов в интервале температур 200–500°C. Экспериментальные значения проводимости σ , электронные числа переноса t_e , энергии активации проводимости E_a тройных молибдатов различного состава приведены в таблицах 5–7.

Характерным свойством соединений $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln=Dy-Lu$) является возможность обмена катионами между кристаллографическими позициями в полостях каркаса. Пустоты каркаса занимают значительную долю общего объема и пронизывают каркасную структуру, создавая благоприятные условия для ионного транспорта. Нами предполагается, что при схожем температурном поведении электропроводности и изоструктурности изученных и известных соединений проводимость имеет одинаковую природу, то есть, она обусловлена в основном подвижностью катионов одновалентных металлов. Это подтверждают и полученные значения электронных чисел переноса t_e . Согласно значениям t_e при температурах 200–400°C в образцах тройных молибдатов наблюдается смешанная электронно-ионная проводимость, а при повышении температуры электропроводность соединений обусловлена в основном ионами. При этом величина ионной проводимости молибдатов не зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента, по-видимому, это связано с тем, что в ряду РЗЭ ионные радиусы изменяются незначительно при возрастании их атомного номера. Следовательно, в кристаллической решетке тройных молибдатов размеры полостей определяют транспорт проводящих ионов, и могут быть сравнимы. Это также подтверждается значениями проводимости σ для тройных молибдатов составов $TlLnHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (1:1:1) ($Ln=Ce-Nd$) и $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (2:1:4) ($Ln=Dy-Lu$) (табл. 6, 7). Из табл. 5–7 видно, что проводимость молибдатов $TlLnHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (1:1:1) ($Ln=Ce-Nd$) и $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (2:1:4) ($Ln=Dy-Lu$) примерно соизмерима, но заметно ниже, чем проводимость $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln=Dy-Lu$). Согласно известному соотношению $\sigma = en\mu$ (n – концентрация носителей тока), более низкая электропроводность соединений состава 2:1:4 и 1:1:1 по сравнению с молибдатами состава 5:1:2 объясняется, по-видимому, относительно меньшей концентрацией подвижных ионов Tl^+ в полостях структуры.

Исходя из электронных чисел переноса t_e (табл. 5, 7) при температурах выше 400°C в молибдатах $Tl_5LuHf(MoO_4)_6$ и $Tl_2LuHf_2(MoO_4)_{6.5}$ обнаружена преимущественно электронная проводимость. При этом проводимость σ , по-видимому, обусловлена собственной электронной проводимостью молибдатов, содержащих атомы Lu с электронной конфигурацией $4f^{14}5d^16s^2$. Именно наличие $5d^1$ -уровней в электронной структуре атомов лютеция (строго говоря, не являющимся f-элементом) обуславливает собственную электронную проводимость молибдатов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области тройных солевых систем $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$). Выявлены и получены тройные молибдаты $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln=Ce-Lu$), $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ ($Ln=Ce-Lu$) и $TlLnHf_{0.5}(MoO_4)_3$ ($Ln=Ce-Nd$). В системе $Tl_2MoO_4-La_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ образование новых фаз не обнаружено. По

характеру фазовых равновесий исследованные системы можно разделить на шесть групп.

2. Изучена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе тройных молибдатов. Разработаны оптимальные условия твердофазного синтеза тройных молибдатов в системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=Ce-Lu$).

3. Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании впервые выращены монокристаллы и определены структуры $TlLn(MoO_4)_2$ ($Ln=Pr, Nd$) (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/nnc$) и $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$).

4. Определены кристаллографические и термические характеристики полученных соединений.

5. Колебательные спектры тройных молибдатов подтвердили изоструктурность полученных соединений.

6. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP AES) подтвердили химический состав представителей отдельных групп соединений.

7. По данным электрических измерений установлено, что тройные молибдаты $Tl_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln=Dy-Yb$), $Tl_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln=Dy-Yb$) и $TlLnHf_{0,5}(MoO_4)_3$ ($Ln=Ce-Nd$) обладают преимущественно ионной проводимостью, а $Tl_5LuHf(MoO_4)_6$ и $Tl_2LuHf_2(MoO_4)_{6,5}$ – электронной.

Список цитируемой литературы

1. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ и $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu, Y$): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 2007. 22 с.

2. Чимитова О.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых тройных молибдатов в системах $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Ln=La-Lu$): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск. 2008. 25 с.

3. Vest R.W., Tallan N.M. High-Temperature Number Determination by Polarization Measurements // Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 36. – № 2. – P. 543-548.

4. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$: синтез, кристаллическая структура, свойства // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48. – № 9. – С. 1547.

5. Накамото. К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

6. Фомичев В.В., Ефремов В.А., Балданова Д.Д., Кондратов О.И., Петров К.И. Исследование тригональных двойных молибдатов щелочных элементов с алюминием и скандием методами колебательной спектроскопии // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28. – № 5. – С. 1184-1190.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Намсараева Т.В., Холмогорова В.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системе $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-$

$\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{Er}-\text{Lu}$ // Вестник БГУ. Сер. 1: Химия. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. госуниверситета, 2006. – Вып. 3. – С. 11-13.

2. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазовое равновесие в системе $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и кристаллическая структура двойного молибдата $\text{TlNd}(\text{MoO}_4)_2$ // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, № 10. – С.1776-1781.

3. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}$ в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, № 11. – С.1910-1916.

4. Базаров Б.Г., Гроссман В.Г., Клевцова Р.Ф., Аншиц А.Г., Верещагина Т.А., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Кристаллическая структура двойного молибдата $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ // Журн. структур. химии. – 2009. – Т.50, №.3– С.567-571.

5. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Намсараева Т.В., Холмогорова В.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. Новые тройные молибдаты одно-трех-четырёхвалентных элементов // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. VI семинара СО РАН-УрО РАН. – Екатеринбург, 2006. – С. 22.

6. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Намсараева Т.В., Холмогорова В.Г., Тушинова Ю.Л., Санжаасурэн Р., Базарова Ж.Г., Энхтуяа Д. Поликатионные молибдаты тригональной сингонии // Keys issues in Chemistry and Environmental problems: материалы междунар. конф.– Улан-Батор, 2006. – С. 185-187.

7. Базаров Б.Г., Холмогорова В.Г., Чимитова О.Д., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системе $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Tm}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ // Принципы и процессы создания неорганических материалов: материалы междунар. симпозиума (III Самсоновские чтения). – Хабаровск, 2006. – С. 257-259.

8. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Минеев Е.П. Фазообразование в системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$: сб. науч. тр. Серия «Химия и биологически активные вещества природного происхождения». Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2007. – Вып. 12. – С. 111-113.

9. Гроссман В.Г., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах $\text{Me}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Me}=\text{Rb}$, Tl ; $\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}$ // Актуальные проблемы современной науки: тр. III Междунар. форума. – Самара, 2007. – Ч. 7. – С. 58.

10. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Минеев Е.П. Тройные солевые системы $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}$: фазовые равновесия и синтез тройных молибдатов // Материалы всероссийских научных чтений с международным участием, посвященные 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева. – Улан-Удэ, 2007. – С. 49.

11. Базарова Ж.Г., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г. Фазообразование в системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов. – Томск, 2007. – С. 34.

12. Базарова Ж.Г., Базаров Б.Г., Гроссман В.Г. Фазообразование в системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ // Проблемы устойчивого развития региона: IV школа-семинар молодых ученых России. – Улан-Удэ, 2007. – С. 172.
13. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Ешинимаев Б.З., Базарова Ж.Г. Кристаллическая структура двойного молибдата $TlNd(MoO_4)_2$ и фазовое равновесие в системе $Tl_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$: сб. науч. тр. Серия «Химия и биологически активные вещества природного происхождения». Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2008. – Вып. 13. – С. 104.
14. Гроссман В.Г., Ешинимаев Б.З. Кристаллическая структура двойного молибдата $TlNd(MoO_4)_2$ // МНСК-46. – Новосибирск, 2008. – С. 84.
15. Гроссман В.Г. Фазообразование в системах $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, где $Ln=La-Lu$ в субсолидусной области // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы IX Всерос. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов. – Томск, 2008. – С. 18.
16. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Тройные солевые системы $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, где $Ln=La-Lu$: Фазовые равновесия и синтез тройных молибдатов // Химия XXI – век: новые технологии, новые продукты: доклады на X науч.-практ. конф. – Кемерово, 2008. – С. 145.
17. Chimitova O.D., Bazarov B.G., Grossman V.G., Bazarova J.G. Systems $Me_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($Me=Rb, Tl$) // Chemistry and Food Safety-2008: материалы междунар. конф. – Улан-Батор, 2008. – С. 71.
18. Базаров Б.Г., Гроссман В.Г., Чимитова О.Д., Яковлев М.М. Фазообразование в субсолидусных областях систем $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, где $Ln=La-Lu$: сб. науч. тр. Серия «Химия и биологически активные вещества природного происхождения». Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2009. – Вып. 14. – С. 111-113.
19. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г. Кристаллическая структура двойного молибдата $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ // МНСК-47. – Новосибирск, 2009. – С. 128.
20. Гроссман В.Г., Яковлев М.М. Фазообразование в субсолидусных областях систем $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, где $Ln=La-Lu$ // Проблемы устойчивого развития региона: V школа-семинар молодых ученых России. – Улан-Удэ, 2009. – С. 177.
21. Базаров Б.Г., Гроссман В.Г. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, где $Ln=La-Lu$ // Вестник БГУ. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. госуниверситета, 2009. – Вып. 3. – С. 102-105.
22. Grossman V. G., Bazarov B. G., Klevtsova R. F., Glinskaya L. A., Fedorov K. N., and Bazarova Zh. G. The $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, $Ln=La-Lu$ systems: phase equilibria, crystal growth and properties // Russian-Japanese workshop (review conference) “State of materials research and new trends in material science” – Novosibirsk, 2009. – С. 71-73.

Автор выражает искреннюю благодарность за всестороннюю помощь и поддержку научному руководителю д.ф.-м.н., с.н.с. Б.Г. Базарову, зав. лаборатории оксидных систем БИП СО РАН д.х.н., проф. Ж.Г. Базаровой, к.ф.-м.н., с.н.с. К.Н. Федорову; сотрудникам ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева к.ф.-м.н., в.н.с. Р.Ф. Клевцовой, с.н.с. Л.А. Глинской.

Подписано в печать 09.11.2009. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 1.2 печ. л. Тираж 100. Заказ № 57.

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