

Научная статья
УДК 544.2:546.786
EDN: YBFJXA
DOI: 10.21285/achb.910



Получение и импедансная спектроскопия цезий(рубидий)-содержащих тройных вольфрамов

С.Г. Доржиева[✉], Ж.Г. Базарова

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. Цель работы состояла в направленном синтезе новых фаз вольфрамов одно-, трех- и четырехвалентных металлов и определении их кристаллографических, термических и электрофизических свойств. Методом твердофазных реакций в диапазоне температур 400–750 °С были получены вольфрамовые фазы составов $MRA_{0.5}(WO_4)_3$ (M – одно-, R – трех-, A – четырехзарядные элементы). Определены их кристаллографические и термические характеристики. Синтезированные тройные вольфраматы, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии, исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии установлено увеличение температур плавления соединений при возрастании ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ (R = Al, Cr, Ga, Fe, In). Такая же корреляция наблюдается при переходе от рубидиевых производных к цезиевым. Проведено сравнение термической стабильности тройных вольфрамов титанового и гафниевого рядов. Температуры плавления $RbRTi_{0.5}(WO_4)_3$ примерно на 20 °С выше, чем у гафниевых аналогов. Методом импедансной спектроскопии исследованы диэлектрические характеристики $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ (R = Fe, Cr) представителей семейства тройных вольфрамов. Температурно-частотные зависимости проводимости тройных вольфрамов при различных частотах 1 Гц – 1 МГц, измеренные в режиме нагрева и охлаждения, характеризуются небольшим температурным гистерезисом и достигают величин 10^{-2} – 10^{-3} См/см в высокотемпературной области при энергии активации, равной 0,4–0,5 Эв. Характер частотных спектров импеданса, измеренных в диапазоне 1 Гц – 1 МГц при различных температурах, подтверждает наличие ионопроводящих свойств образца и позволяет рассматривать полученные фазы как перспективные твердые электролиты.

Ключевые слова: вольфраматы, дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ

Благодарности. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (№ 0273-2021-0008).

Для цитирования: Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. Получение и импедансная спектроскопия цезий(рубидий)-содержащих тройных вольфрамов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 166–172. DOI: 10.21285/achb.910. EDN: YBFJXA.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Ternary cesium(rubidium) tungstates: production and impedance spectroscopy

Sesegma G. Dorzhieva[✉], Jibzema G. Bazarova

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. The work is aimed at the directed synthesis of new phases of tungstates containing mono-, tri-, and tetravalent metals, as well as the determination of their crystallographic, thermal, and electrophysical properties.

© Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г., 2024

The study used the method of solid-phase synthesis to obtain tungstate phases with composition $MRA_{0.5}(WO_4)_3$ (M – singly, R – triply-, and A – tetra-charged elements) within the temperature range of 400–750 °C. Their crystallographic and thermal characteristics were determined. The synthesized ternary tungstates crystallizing in a hexagonal system were studied using differential scanning calorimetry. The technique revealed an increase in the melting temperatures of compounds with increasing ionic radius of the trivalent cation in the series $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Al, Cr, Ga, Fe, In$). The same correlation is observed when switching from rubidium to cesium derivatives. The thermal stability of ternary titanium and hafnium tungstates was compared. The melting temperatures of $RbRTi_{0.5}(WO_4)_3$ are about 20 °C higher than those of their hafnium counterparts. The dielectric characteristics of $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Fe, Cr$) belonging to the ternary tungstate family were analyzed via impedance spectroscopy. The temperature and frequency dependences of the conductivity of ternary tungstates at different frequencies (1 Hz – 1 mHz), measured in heating and cooling modes, are characterized by a slight temperature hysteresis, reaching 10^{-2} – 10^{-3} S/cm in the high-temperature region at activation energy values of 0.4–0.5 eV. The impedance frequency spectra measured within the range of 1 Hz – 1 mHz at different temperatures confirm the ion-conducting properties of the sample, which allows the obtained phases to be considered promising solid electrolytes.

Keywords: tungstates, differential scanning calorimetry, impedance spectroscopy, X-ray diffraction analysis

Acknowledgements. The equipment of the Center for Collective Use of the Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences was used in the work.

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273-2021-0008).

For citation: Dorzhieva S.G., Bazarova J.G. Ternary cesium(rubidium) tungstates: production and impedance spectroscopy. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(2):166-172. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.910. EDN: YBFJXA.

ВВЕДЕНИЕ

Сложноокисные соединения вольфрама и молибдена вследствие термической устойчивости и высокой электропроводности становятся важными материалами в различных областях применения, в том числе при изготовлении оптических устройств, твердотельных батарей, датчиков и т.д. [1–17]. Вольфраматные системы одно-, трех- и четырехвалентных металлов значительно сложнее подобных молибдатных систем [18–20], так как в них чаще наблюдается частичное нарушение квазибинарности в субсолидусной области, некоторые простые вольфраматы не существуют либо являются термодинамически стабильными при температурах, превышающих 1000 °C. Данные факты ограничивают возможности использования классического подхода к поиску новых соединений, основанного на проведении физико-химического анализа соответствующих систем. В связи с этим в ходе проведенного исследования применялся упрощенный метод поиска, позволяющий осуществлять направленный синтез прогнозируемых фаз.

Целью данной работы являлся направленный синтез новых фаз вольфраматов одно-, трех- и четырехвалентных металлов, а также определение их кристаллографических, термических и диэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных вольфраматов цезия и рубидия проводили методом твердофазных реакций в температурном интервале 450–670 °C с использованием WO_3 (х.ч.) и соответствующих карбонатов одновалентных металлов с массовой долей вещества 99 %. В качестве реагентов для получения тройных вольфраматов использовали предварительно синтезированные Cs_2WO_4 и Rb_2WO_4 , соответствующие оксиды и нитраты трех- и четырехвалентных элементов: Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 , CeO_2 , $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, вольфраматы

алюминия и индия. Ступенчатый отжиг стехиометрического количества соответствующих реагентов с гомогенизацией смеси через каждые 50 °C проводили в течение 200–300 ч. Конечная температура синтеза вольфраматов составила 750 °C.

Достижение равновесия контролировали рентгенографически на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) (CuK_α -излучение, шаг сканирования 0,01–0,02°) с программным пакетом Eva. Для определения параметров элементарной ячейки использовали массивы экспериментальных данных, собранных в интервале углов 2θ : 8–100°. Вычисление кристаллографических характеристик выполняли с помощью пакета программ TOPAS 4.2.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Съемка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Электрофизические измерения проводились методом импедансной спектроскопии на LCR-анализаторе Z-1500J («Элинс», Россия). Предварительно порошковые образцы тройных вольфраматов были спрессованы в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм под давлением 10 МПа и отожжены при 723 К в течение 5 ч. Перед проведением измерений на поверхность таблетки путем обжига платиновой пасты были нанесены электроды. Температурные и частотные зависимости диэлектрических параметров керамических образцов проанализированы в интервале температур 300–1000 К и частотного диапазона 1 Гц – 1 МГц в режимах нагрева и охлаждения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом твердофазного синтеза из соответствующих вольфраматов одновалентных металлов, оксидов и нитратов трех- и четырехвалентных металлов в интервале температур 400–750 °C было получено

более 10 новых поликристаллических фаз вольфраматов $MRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($M = Cs, Rb$; $R = Al, Cr, Ga, Fe, In$), $MRHf_{0.5}(WO_4)_3$ ($M = Cs, Rb$; $R = Fe, Cr$), $RbRCe_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Fe, Cr, In$), образующих изоструктурный ряд (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_{3c}$). По данным рентгенофазового анализа на дифрактограммах отсутствуют линии исходных соединений, двойных вольфраматов и поливольфраматов. Также была исследована возможность получения тройных вольфраматов $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Al, In$) из двойного вольфрамата $Cs_2Ti(WO_4)_3$, в свою очередь, полученного по методике, описанной И.С. Батуевой¹, и вольфраматов алюминия и индия. В результате были получены тройные вольфраматы с аналогичными дифрактограммами. Кристаллографические данные, выделенные на основе индирования рентгенограмм, и термические характеристики некоторых полученных фаз проиллюстрированы в таблице и на рис. 1. Близость экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм (рис. 2) свидетельствует о чистоте полученных поликристаллических препаратов.

Кристаллографические и термические характеристики некоторых тройных вольфраматов состава $MRA_{0.5}(WO_4)_3$

Crystallographic and thermal characteristics of some ternary tungstates with the composition $MRA_{0.5}(WO_4)_3$

Соединение	Кристаллографические характеристики			$T_{пл.}, ^\circ C$
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	
$RbCrHf_{0.5}(WO_4)_3$	7,4043(5)	7,6188(7)	361,73(6)	1078
$RbFeHf_{0.5}(WO_4)_3$	7,4153(4)	7,6024(4)	362,02(4)	993
$RbGaTi_{0.5}(WO_4)_3$	7,3467(7)	7,6044(8)	355,45(8)	1033
$CsGaTi_{0.5}(WO_4)_3$	7,3658(7)	7,6668(5)	360,23(7)	1044
$CsInTi_{0.5}(WO_4)_3$	7,3387(3)	7,7433(7)	361,92(5)	1047

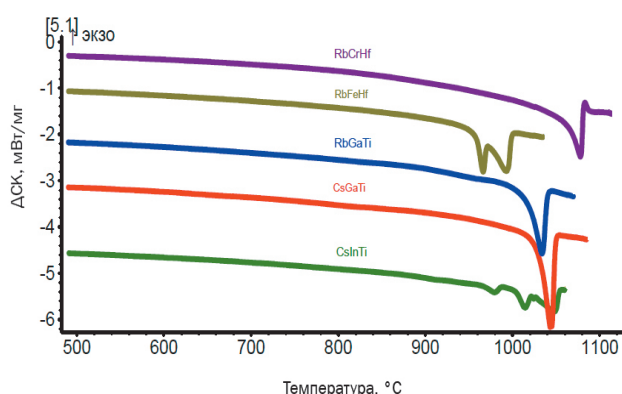


Рис. 1. Фрагменты кривых дифференциальной сканирующей калориметрии $MRTi_{0.5}(WO_4)_3$ в режиме нагрева

Fig. 1. Fragments of the differential scanning calorimetry curves of $MRTi_{0.5}(WO_4)_3$ in the heating mode

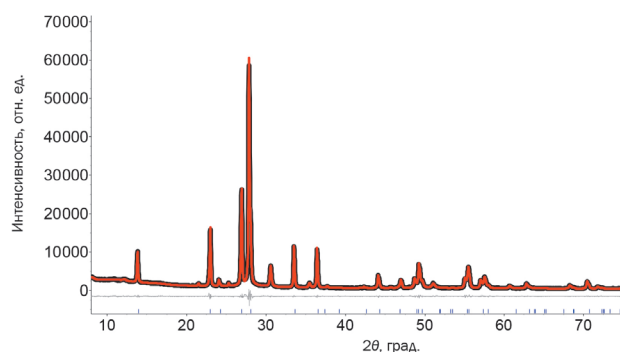


Рис. 2. Фрагмент измеренной (черная), вычисленной (красная) и разностной (серая линия) дифрактограмм $CsInTi_{0.5}(WO_4)_3$

Fig. 2. Fragment of the measured (black line), calculated (red line), and difference (grey line) diffraction patterns of $CsInTi_{0.5}(WO_4)_3$

Данные, приведенные на рис. 3, 4, позволяют сравнить термическую стабильность тройных вольфраматов титанового и гафниевого рядов. Как видно, в случае $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ фиксируется увеличение температуры плавления $T_{пл.}$ при возрастании ионного радиуса R^{3+} . Такая же корреляция наблюдается при переходе от рубидиевых производных к цезиевым.

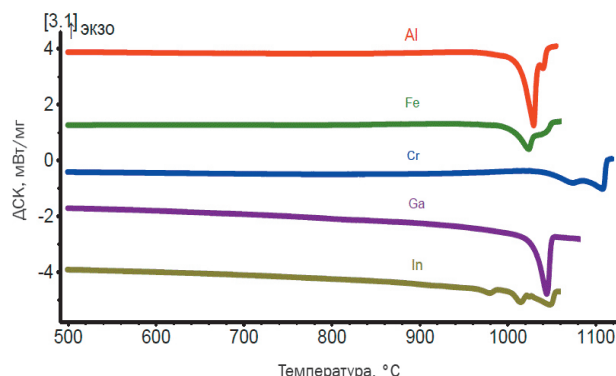


Рис. 3. Фрагменты кривых дифференциальной сканирующей калориметрии цезийсодержащих титановых вольфраматов $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Al, Cr, Ga, Fe, In$)

Fig. 3. Fragments of the differential scanning calorimetry curves of cesium-containing titanium tungstates $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Al, Cr, Ga, Fe, In$)

В титановых и гафниевых рядах температуры плавления образцов уменьшаются от вольфраматов хрома к вольфраматам железа. Температуры плавления $RbRTi_{0.5}(WO_4)_3$ примерно на 20 °C выше, чем у гафниевых аналогов.

Изучены электрофизические свойства $CsRTi_{0.5}(WO_4)_3$ ($R = Fe, Cr$) представителей семейства тройных вольфраматов $MRA_{0.5}(WO_4)_3$ (M – одно-, R – трех-, A – четырехзарядные элементы).

¹Батуева И.С. Синтез и свойства новых двойных вольфраматов в системах $Me_2WO_4-MO_2-WO_3$ ($Me = K, Rb, Cs, Ti$; $M = Ti, Zr, Hf$): автореф. дис. ... к.х.н.: 02.00.01. Иркутск, 2005. 24 с.

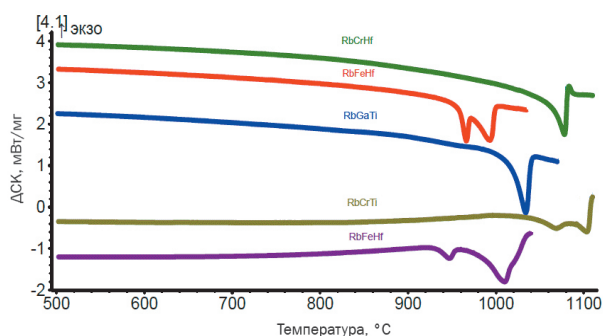


Рис. 4. Сравнение кривых дифференциальной сканирующей калориметрии титановых и гафниевых вольфраматов $\text{RbRA}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}, \text{Cr}$; $A = \text{Ti}, \text{Hf}$)

Fig. 4. Comparison of differential scanning calorimetry curves of titanium and hafnium tungstates $\text{RbRA}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}, \text{Cr}$; $A = \text{Ti}, \text{Hf}$)

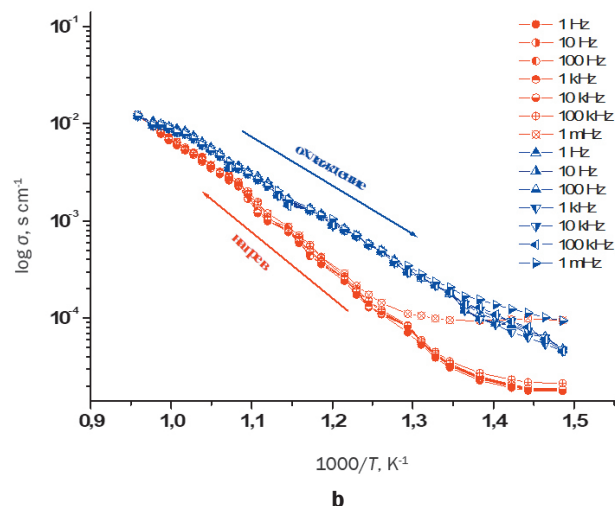
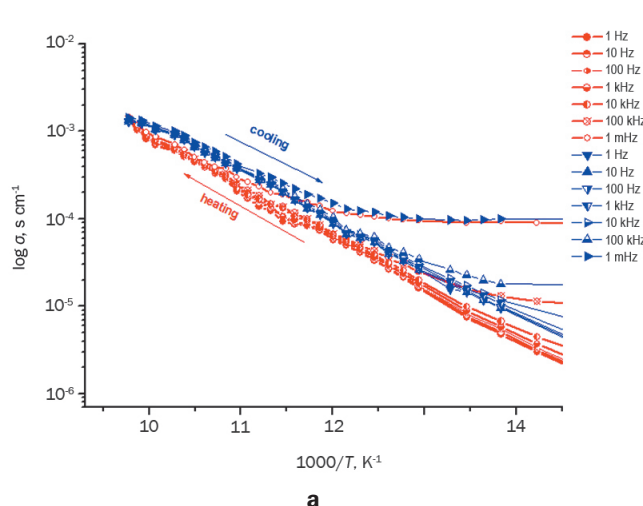


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости проводимости тройных вольфраматов $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ (a) и $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ (b) при различных частотах 1 Гц – 1 МГц в режиме нагрев – охлаждение

Fig. 5. Temperature-frequency dependences of the conductivity of $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ (a) and $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ (b) ternary tungstates at different frequencies of 1 Hz – 1 MHz in the heating – cooling mode

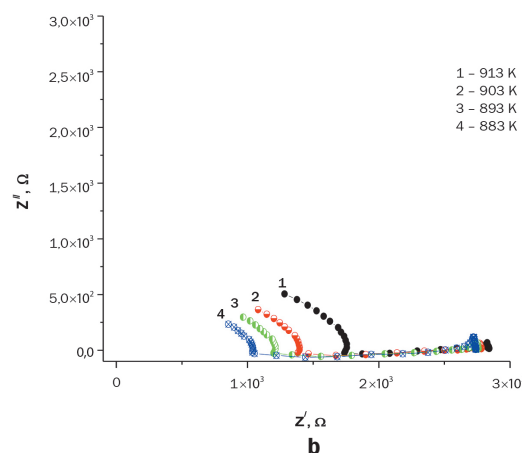
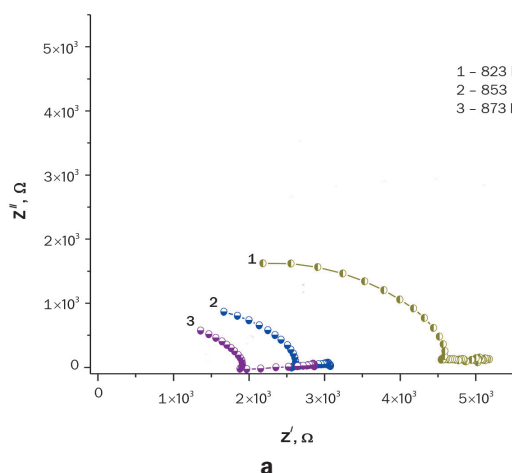


Рис. 6. Спектры импеданса $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ при различных температурах в диапазонах 823–873 К (a) и 883–913 К (b)

Fig. 6. Impedance spectra of $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ at different temperatures in the ranges of 823–873 К (a) and 883–913 К (b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования методом твердофазного синтеза получены вольфраматные фазы составов $MRA_{0.5}(WO_4)_3$ (M – одно-, R – трех-, A – четырехзарядные элементы). Определены оптимальные условия синтеза и температурной стабильности, кристаллографические характеристики синтезированных соединений. Выявлены корреляции термических свойств

в зависимости от состава исследуемых фаз. Электрофизические свойства керамических ваз, измеренные методом импедансной спектроскопии и представленные в виде графиков Аррениуса и годографов импеданса, показали высокую термоактивированную проводимость, достигающую значений порядка 10^{-2} См/см, сопоставимых со значениями, характерными для соединений с ионопроводящими свойствами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lee K.H., Chae K.-W., Cheon C.I., Kim J.S. Photoluminescence and structural characteristics of double tungstates $A(M_{1-x}Pr_x)W_2O_8$ ($A = Li, Cs, M = Al, Sc, La$) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30, no. 2. P. 243–247. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.048.
2. Yu Y., Wu S., Zhu X., Zhang X., Yu H., Qiu H., et al. Crystal growth, structure, optical properties and laser performance of new tungstate $Yb:Na_2La_4(WO_4)_7$ crystals // *Optical Materials*. 2021. Vol. 111. P. 110653. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110653.
3. Bazarov B.G., Dorzhieva S.G., Shendrik R.Yu., Tushinova Yu.L., Bazarova Ts.T., Sofich D.O., et al. Synthesis and luminescent properties of new double $Ln_2Zr(WO_4)_5$ ($Ln = Tb, Dy$) tungstates // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9, no. 2. P. 20229205. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.2.05.
4. Dorzhieva S.G., Bazarova J.G., Bazarov B.G. Exploration of phase equilibria in the triple molybdate system, electrical properties of new $Rb_5M_{1/3}Zr_{5/3}(MoO_4)_6$ ($M = Ag, Na$) phases // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021. Vol. 42. P. 824–830. DOI: 10.1007/s11669-021-00927-4.
5. Цыретарова С.Ю., Еремина Н.С., Кожевникова Н.М., Мокроусов Г.М. Синтез люминофоров красного свечения на основе боросиликатного стекла и фаз переменного состава $NaMgSc_{0.5}Lu_{0.5}(MoO_4)_3: Eu^{3+}$ и $Na_{0.5}Mg_{0.5}ScLu_{0.5}(MoO_4)_3: Eu^{3+}$ со структурой NASICON // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. N 12. С. 1374–1379. DOI: 10.7868/S0002337X15120143. EDN: UJHQLB.
6. Dhiyf M., Megdiche Borchani S., Gargouri M., Guidara K., Megdiche M. Temperature-dependent impedance spectroscopy of monovalent double tungstate oxide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 767. P. 763–774. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.128.
7. Hota S.S., Panda D., Choudhary R.N.P. Studies of structural, dielectric, and electrical properties of polycrystalline barium bismuth tungstate for thermistor application // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. Vol. 153. P. 110785. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110785.
8. Buzlukov A.L., Fedorov D.S., Serdtsev A.V., Kotova I.Yu., Tyutyunnik A.P., Korona D.V. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022. Vol. 134. P. 42–50. DOI: 10.1134/S1063776122010071.
9. Serdtsev A., Kotova I., Medvedeva N. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de)intercalation in NASICON $NaMR(MoO_4)_3$ ($M = Mg, Ni; R = Cr, Fe$) // *Ionics*. 2021. Vol. 27. P. 3383–3392. DOI: 10.1007/s11581-021-04133-7.
10. Bai C., Lei C., Pan S., Wang Y., Yang Z., Han S., et al. Syntheses, structures and characterizations of $Rb_3Na(MO_4)_2$ ($M = Mo, W$) crystals // *Solid State Sciences*. 2014. Vol. 33. P. 32–37. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011.
11. Доржиева С.Г., Софич Д.О., Базаров Б.Г., Шендрик Р.Ю., Базарова Ж.Г. Оптические свойства молибдатов с комбинацией редкоземельных элементов // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. N 1. С. 57–62. DOI: 10.31857/S0002337X21010048. EDN: UGRZBV.
12. Кожевникова Н.М. Синтез ап-конверсионного люминофора в системе $K_2MoO_4-BaMoO_4-Lu_2(MoO_4)_3$, легированного эрбием // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. N 2. С. 181–188. DOI: 10.31857/S0002337X21010097. EDN: KMPXTG.
13. Zouaoui M., Jendoubi I., Zid M.F., Bourguiba N.F. Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $Na_{0.24}Ti_{1.44}(MoO_4)_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2021. Vol. 300. P. 122221. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122221.
14. Tolstov K.S., Politov B.V., Zhukov V.P., Chulkov E.V., Kozhevnikov V.L. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates $Sr_2M-MoO_{6-\delta}$, where $M = Mn, Co$, and Ni // *Materials Letters*. 2022. Vol. 316. P. 132039. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132039.
15. Jansi Rani B., Swathi S., Yuvakkumar R., Ravia G., Rajalakshmi R., A.G. Al-Sehemi, et al. Samarium doped barium molybdate nanostructured candidate for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 56, pt. A. P. 105945. DOI: 10.1016/j.est.2022.105945.
16. Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю., Гадилов Р.М. Люминесцентные свойства твердых растворов $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), легированных ионами Eu^{3+} // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. N 5. С. 482–487. DOI: 10.7868/S0002337X18050081. EDN: XNRZZ.
17. Yang Y., Li F., Lu Y., Du Y., Wang L., Chen S., et al. $CaGdSbWO_8:Sm^{3+}$: a deep-red tungstate phosphor with excellent thermal stability for horticultural and white lighting applications // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 251. P. 119234. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119234.
18. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Федоров К.Н. [и др.]. Фазообразование в системе $K_2MoO_4-Lu_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$. Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $K_5LuHf(MoO_4)_6$ // *Журнал неорганической химии*. 2007. Т. 52. N 5. С. 815–818. EDN: IASCEH.
19. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Тушинова Ю.Л. [и др.]. Фазообразование в системе $Rb_2MoO_4-Er_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$. Кристаллическая структура нового тройного молибдата $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$ // *Журнал неорганической химии*. 2006. Т. 51. N 5. С. 866–870. EDN: HTICAN.
20. Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., & Bazarova Zh.G. Subsolidus phase equilibrium in $Cs_2MoO_4-Al_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ system and crystal structure of new ternary molybdate $CsAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 55. P. 209–214. DOI: 10.1134/S0036023610020129.

REFERENCES

1. Lee K.H., Chae K.-W., Cheon C.I., Kim J.S. Photoluminescence and structural characteristics of double tungstates $A(M_{1-x}Pr_x)W_2O_8$ ($A = Li, Cs, M = Al, Sc, La$). *Journal of the European Ceramic Society*. 2010;30(2):243-247. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.048.
2. Yu Y., Wu S., Zhu X., Zhang X., Yu H., Qiu H., et al. Crystal growth, structure, optical properties and laser performance of new tungstate $Yb:Na_2La_4(WO_4)_7$ crystals. *Optical Materials*. 2021;111:110653. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110653.
3. Bazarov B.G., Dorzhieva S.G., Shendrik R.Yu., Tushinova Yu.L., Bazarova Ts.T., Sofich D.O., et al. Synthesis and luminescent properties of new double $Ln_2Zr(WO_4)_5$ ($Ln = Tb, Dy$) tungstates. *Chimica Techno Acta*. 2022;9(2):20229205. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.2.05.
4. Dorzhieva S.G., Bazarova J.G., Bazarov B.G. Exploration of phase equilibria in the triple molybdate system, electrical properties of new $Rb_5M_{1/3}Zr_{5/3}(MoO_4)_6$ ($M = Ag, Na$) phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42:824-830. DOI: 10.1007/s11669-021-00927-4.
5. Tsyretarova S.Yu., Kozhevnikova N.M., Eremina N.S., Mokrousov G.M. Synthesis of red phosphors based on borosilicate glass and $NaMgSc_{0.5}Lu_{0.5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ and $Na_{0.5}Mg_{0.5}ScLu_{0.5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ NASICON phases of variable composition. *Neorganicheskie materialy*. 2015;51(12):1374-1379. (In Russian). DOI: 10.7868/S0002337X15120143. EDN: UJHQLB.
6. Dhiaf M., Megdiche Borchani S., Gargouri M., Guidara K., Megdiche M. Temperature-dependent impedance spectroscopy of monovalent double tungstate oxide. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;767:763-774. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.128.
7. Hota S.S., Panda D., Choudhary R.N.P. Studies of structural, dielectric, and electrical properties of polycrystalline barium bismuth tungstate for thermistor application. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;153:110785. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110785.
8. Buzlukov A.L., Fedorov D.S., Serdtsev A.V., Kotova I.Yu., Tyutyunnik A.P., Korona D.V. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022;134:42-50. DOI: 10.1134/S1063776122010071.
9. Serdtsev A., Kotova I., Medvedeva N. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de) intercalation in NASICON $NaMR(MoO_4)_3$ ($M = Mg, Ni; R = Cr, Fe$). *Ionics*. 2021;27:3383-3392. DOI: 10.1007/s11581-021-04133-7.
10. Bai C., Lei C., Pan S., Wang Y., Yang Z., Han S., et al. Syntheses, structures and characterizations of $Rb_3Na(MO_4)_2$ ($M = Mo, W$) crystals. *Solid State Sciences*. 2014;33:32-37. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011.
11. Dorzhieva S.G., Sofich D.O., Bazarov B.G., Shendrik R.Yu., Bazarova J.G. Optical properties of molybdates containing a combination of rare-earth elements. *Neorganicheskie materialy*. 2021;57(1):57-62. (In Russian). DOI: 10.31857/S0002337X21010048. EDN: UGRZBV.
12. Kozhevnikova N.M. Erbium-doped upconversion phosphor in the $K_2MoO_4-BaMoO_4-Lu_2(MoO_4)_3$ system. *Neorganicheskie materialy*. 2021;57(2):181-188. (In Russian). DOI: 10.31857/S0002337X21010097. EDN: KMPXTG.
13. Zouaoui M., Jendoubi I., Zid M.F., Bourguiba N.F. Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $Na_{0.24}Ti_{1.44}(MoO_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;300:122221. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122221.
14. Tolstov K.S., Politov B.V., Zhukov V.P., Chulkov E.V., Kozhevnikov V.L. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, where $M = Mn, Co, Ni$. *Materials Letters*. 2022;316:132039. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132039.
15. Jansi Rani B., Swathi S., Yuvakkumar R., Ravia G., Rajalakshmi R., A.G. Al-Sehemi, et al. Samarium doped barium molybdate nanostructured candidate for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2022;56(A):105945. DOI: 10.1016/j.est.2022.105945.
16. Kozhevnikova N.M., Batueva S.Y., Gadirov R.M. Luminescence properties of Eu^{3+} -doped $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid solutions. *Neorganicheskie materialy*. 2018;54(5):482-487. (In Russian). DOI: 10.7868/S0002337X18050081. EDN: XNRPZZ.
17. Yang Y., Li F., Lu Y., Du Y., Wang L., Chen S., et al. $CaGdSbWO_6:Sm^{3+}$: a deep-red tungstate phosphor with excellent thermal stability for horticultural and white lighting applications. *Journal of Luminescence*. 2022;251:119234. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119234.
18. Romanova E.Yu., Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Tushinova Yu.L., Fedorov K.N., et al. Phase formation in the $K_2MoO_4-Lu_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ system and the structural study of triple molybdate $K_5LuHf(MoO_4)_6$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2007;52(5):815-818. (In Russian). EDN: IASCEH.
19. Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Chimitova O.D., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., Tushinova Yu.L., et al. Phase formation in the system $Rb_2MoO_4-Er_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$. The crystal structure of the new triple molybdate $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2006;51(5):866-870. (In Russian). EDN: HTICAN.
20. Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., & Bazarova Zh.G. Subsolidus phase equilibrium in $Cs_2MoO_4-Al_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ system and crystal structure of new ternary molybdate $CsAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55:209-214. DOI: 10.1134/S0036023610020129.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Доржиева Сэсэгма Гэлэгхамсуевна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ bsesegma@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2071-1152>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sesegma G. Dorzhieva,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ bsesegma@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2071-1152>

Базарова Жибзема Гармаевна,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
jbaz@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>

Jibzema G. Bazarova,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
jbaz@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>

Вклад авторов

С.Г. Доржиева – разработка концепции исследования, развитие методологии, проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.
Ж.Г. Базарова – разработка концепции исследования, развитие методологии, обсуждение результатов.

Contribution of the authors

Sesegma G. Dorzhieva – research concept and methodology development, conducting experiments, results discussion, preparing the manuscript.
Jibzema G. Bazarova – research concept and methodology development, results discussion.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 27.10.2023.
Одобрена после рецензирования 26.12.2023.
Принята к публикации 31.05.2024.

Information about the article

The article was submitted 27.10.2023.
Approved after reviewing 26.12.2023.
Accepted for publication 31.05.2024.