ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья УДК 544.2:546.776 EDN: GWYOKH DOI: 10.21285/achb.939



Термическое расширение и ионная проводимость $K_5 Pb_{0,5} Zr_{1,5} (MoO_4)_6$

Е.В. Ковтунец[⊠], Т.С. Спиридонова, Ю.Л. Тушинова, А.В. Логвинова, Ц.Т. Базарова, Б.Г. Базаров

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

Аннотация. Целью представленного исследования являлось получение нового тройного молибдата K_5 Pb $_{0.5}Zr_{1.5}$ (MoO4)₆, изоструктурного K_5 Pb $_{0.5}$ Hf $_{1.5}$ (MoO4)₆, методом направленного синтеза по твердофазной реакции в интервале температур от 350 до 550 °C в течение 100 ч. Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой R3 с параметрами элементарной ячейки а = 10,6604(2) Å, с = 37,9769(9) Å, V = 3737,6(2) Å³. Структура уточнена методом Ритвельда. Положения атомов уточнены в изотропном приближении с «мягкими» ограничениями на расстояния Мо-О и углы связей О-Мо-О. Кристаллическая структура представляет собой трехмерный каркас, образующийся из октаэдров PbO₆ и ZrO₆ и тетраэдров MoO₄, соединяющихся между собой посредством общих кислородных вершин. Термическое расширение K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆ исследовано методом высокотемпературной порошковой рентгенографии. Вычисленные значения коэффициентов термического расширения вдоль обоих кристаллографических осей остаются положительными во всем температурном диапазоне, при этом значение α₂ остается постоянным, в то время как значение α₂ с ростом температуры возрастает. Полученный тройной молибдат относится к материалам с высоким тепловым расширением (α_v = 60×10⁻⁶ °C⁻¹). Значительная анизотропия в кристаллографическом направлении с обусловлена «мягкими» легко деформирующимися связями К-О и Pb-O. Электропроводность K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆ исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 30-500 °C; при 500 °C значение проводимости достигает 0,7×10⁻⁴ См/см с E_a = 0,59 эВ.

Ключевые слова: тройной молибдат, твердофазный синтез, структура, термическое расширение, проводимость, высокотемпературная рентгенография

Благодарности. Рентгенофазовый анализ, высокотемпературная рентгенография и измерения электропроводности выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования исследовательского оборудования Байкальского института природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ).

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-29-00327).

Для цитирования: Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л., Логвинова А.В., Базарова Ц.Т., Базаров Б.Г. Термическое расширение и ионная проводимость K₅Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 4. C. 444–452. DOI: 10.21285/achb.939. EDN: GWYOKH.

[©] Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л., Логвинова А.В., Базарова Ц.Т., Базаров Б.Г., 2024

Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л. и др. Термическое расширение и ионная проводимость... Kovtunets E.V., Spiridonova T.S., Tushinova Yu.L. et al. Thermal expansion and ionic conductivity...

Original article

CHEMICAL SCIENCES

Thermal expansion and ionic conductivity of $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Evgeniy V. Kovtunets[⊠], Tatyana S. Spiridonova, Yunna L. Tushinova, Alexandra V. Logvinova, Tsyrendyzhit T. Bazarova, Bair G. Bazarov

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

Abstract. The present study is aimed at the directed synthesis of a new ternary molybdate $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ isostructural to $K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ by solid-phase reaction within the temperature range of 350–550 °C (for 100 h). The compound crystallizes in the rhombohedral system with the space group R₃ and unit cell parameters of a = 10.6604(2) Å, c = 37.9769(9) Å, and V = 3737.6(2) Å³. The structure was refined using the Rietveld method. The atomic positions were refined in the isotropic approximation, with soft constraints on Mo–O distances and O–Mo–O bond angles. The crystal structure constitutes a 3D scaffold comprising PbO₆ and ZrO₆ octahedrons and MoO₄ tetrahedrons sharing oxygen vertices. The thermal expansion of $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ was studied via high-temperature X-ray powder diffraction. The calculated thermal expansion coefficients along both crystallographic axes remain positive over the entire temperature range. In this case, the value of α_a remains constant, while that of α_c increases with rising temperature. The obtained ternary molybdate belongs to materials with high thermal expansion ($\alpha_v = 60 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$). The significant anisotropy in the crystallographic direction c can be attributed to the soft K–O and Pb-O bonds. The electrical conductivity of $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MOO_4)_6$ was studied via impedance spectroscopy within the temperature range of 30–500 °C; at 500 °C, the conductivity amounted to $0.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, with $E_a = 0.59 \text{ eV}$.

Keywords: ternary molybdate, solid-phase synthesis, structure, thermal expansion, conductivity, high-temperature X-ray diffraction

Acknowledgements. X-ray phase analysis, high-temperature radiography and electrical conductivity measurements were performed using the resources of the Center for Collective Use of Research Equipment of the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (Ulan-Ude).

Funding. The Russian Science Foundation supported this work (grant 23-29-00327).

For citation: Kovtunets E.V., Spiridonova T.S., Tushinova Yu.L., Logvinova A.V., Bazarova T.T., Bazarov B.G. Thermal expansion and ionic conductivity of K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(4):444-452. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.939. EDN: GWYOKH.

введение

Тройные молибдаты, в составе которых имеется три катиона и тетраэдрический анион, относятся к неорганическому классу сложнооксидных соединений с уникальными физико-химическими характеристиками. Благодаря широким возможностям варьирования катионного состава и каркасному строению сложные молибдаты обладают уникальными термическими [1–4], ионопроводящими [5–9], люминесцентными [10–16] и другими важными свойствами [17–21].

Ранее были исследованы системы K_2MoO_4 - $AMoO_4$ -Hf(MoO₄)₂ (A = Ca, Sr, Ba, Pb) в субсолидусной области. Системы характеризуются образованием тройных молибдатов состава $K_5A_{0,5}$ Hf_{1,5}(MoO₄)₆ [22].

В данной работе методом направленного синтеза (изокатионное замещение) получен новый член семейства тройных молибдатов $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. Проведена первичная характеризация. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура. Изучены ионопроводящие свойства, и впервые для семейства $K_5M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(MoO_4)_6$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb; M^{IV} = Zr, Hf) на примере данной фазы рассчитаны коэффициенты термического расширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазный синтез. Для получения тройного молибдата $K_5Pb_{0.5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ методом твердофазных реакций использовали в качестве исходных компонентов K_2MoO_4 (х.ч.), PbMoO_4 (ос.ч.) и предварительно синтезированный $Zr(MoO_4)_2$. $Zr(MoO_4)_2$ получали по реакции ZrO_2 (ос.ч.) + $2MoO_3$ (х.ч.) = $Zr(MoO_4)_2$. Подготовленную смесь оксидов отжигали в муфельной печи ступенчато в интервале температур 450–750 °C (50–60 ч). Тройной молибдат $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ был получен ступенчатым отжигом исходной смеси простых молибдатов в интервале температур 350–550 °C в течение 100 ч. В процессе синтеза образец неоднократно перетирали в среде этилового спирта. Фазовая чистота полученных соединений была подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции.

Уточнение структуры и термическое расширение. Массив экспериментальных рентгенографических данных синтезированного образца получен на порошковом дифрактометре Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Германия, детектор Vantec-1) с использованием геометрии Брэгга – Брентано и излучением СиК_{а1.2}. Измерения

проводились в условиях окружающей среды с шагом 0.02079° и временем сбора данных 15 с/шаг. Терморентгеновское исследование проводили в вакууме с использованием высокотемпературной камеры HTK16 (Anton Paar, Австрия). Образец готовили на платиновой подложке из спиртовой суспензии и исследовали в диапазоне 30-500 °С при средней скорости нагревания 50 °С/ч, интервал углов дифракции составлял 5-60°, скорость съемки – 3 с/шаг. Обработку экспериментальных данных и уточнение кристаллической структуры полученного соединения выполняли методом Ритвельда с использованием подхода фундаментальных параметров в программе TOPAS 4.2 [23]. Визуализация и расчет коэффициентов термического расширения выполнялись с помощью пакета программ TTT [24]. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки аппроксимировалась полиномами первой и второй степени. По полученным данным были рассчитаны коэффициенты термического расширения и построены сечения фигуры коэффициентов теплового расширения.

Измерение электропроводности. Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200-500 °C с помощью импедансметра Z-1500Ј («Элинс», Россия) в режимах нагревания и охлаждения (2°/мин) в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц. Керамические диски $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ для изучения ионопроводящих свойств были приготовлены прессованием порошка при 1 кбар и спеканием при 500 °C в течение 4 ч. Диски имели диаметр 9,1 мм и толщину 1 мм. Путем вжигания в течение 1 ч коллоидной платины на поверхность керамических дисков были нанесены электроды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уточнение и описание кристаллической структуры $K_5Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$. Все пики, кроме небольших примесных пиков в соединении $K_5Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$, были проиндексированы в тригональной ячейке (пространственная группа $R\bar{3}$) с параметрами, близкими к $K_5Pb_{0,5}Hf_{1,5}(MoO_4)_6$

[25], чьи параметры элементарной ячейки и положения атомов использовались в качестве стартовой модели для уточнения структуры методом Ритвельда. Для описания формы пиков использовался подход фундаментальных параметров [26]. Положения атомов уточнены в изотропном приближении с «мягкими» ограничениями на расстояния Мо-О и углы связей О-Мо-О. Уточнение проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров с одновременным графическим моделированием фона. С целью сокращения количества уточняемых параметров для всех атомов одного сорта параметры изотропного смещения В_{іso} принимались эквивалентными. Уточнение было стабильным и давало низкие R-факторы, результаты уточнения, полученные для K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆, представлены в табл. 1, координаты атомов и параметры изотропного смещения в табл. 2, расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структуры K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆

Table 1. Main parameters of processing and refinement of the $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ sample

Характеристики	Результат		
Пространственная группа	Тригональная, R 3		
<i>a</i> , Å	10,6604(2)		
c, Å	37,9769(9)		
V, Å ³	3737,6(2)		
Ζ	6		
20-интервал, град.	5-70		
R _{wp} , %	4,01		
R _p , %	2,91		
R _{exp} , %	1,60		
χ ²	2,51		
R _B , %	2,26		

Таблица 2. Относительные координаты и изотропные параметры атомного смещения K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆, Å²

Table 2. Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters of K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆, Å²

Atom	Х	У	Z	B_{iso}
Mo1	0,9866(2)	0,6216(2)	0,13196(6)	1,3(3)
Mo2	0,3532(2)	0,2808(2)	0,03023(7)	1,3(3)
Pb1	0	0	0,5	3,2(3)
Zr1	0	0	0	1,6(2)
Zr2	0	0	0,7492(5)	1,6(2)
К1	0	0	0,8503(5)	0,8(3)
К2	0	0	0,6265(6)	0,8(3)
КЗ	0,261(1)	-0,046(1)	0,0834(5)	0,8(3)
01	0,9873(7)	0,2858(6)	0,1590(3)	2,6(4)
02	0,9751(7)	0,7576(7)	0,1084(2)	2,6(4)
03	1,141(2)	0,6431(8)	0,1277(2)	2,6(4)
04	0,8561(7)	0,4466(6)	0,1150(2)	2,6(4)
05	0,4096(6)	0,3334(7)	-0,0117(3)	2,6(4)
06	0,3455(6)	0,4228(8)	0,0527(2)	2,6(4)
07	0,1730(7)	0,1188(7)	0,0301(2)	2,6(4)
08	0,4774(7)	0,2409(6)	0,0518(2)	2,6(4)



Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $K_5 Pb_{0,5} Zr_{1,5} (MoO_4)_6$

Fig. 1. Difference Rietveld plot of the $K_5 Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ sample

В структуре $K_5 Pb_{0.5} Zr_{1.5} (MoO_4)_6$ атомы Pb и Zr1 расположены в частной позиции (на инверсионной оси $\bar{3}$) и находятся в правильных октаэдрах. Оба атома Mo занимают в ячейке общие положения и характеризуются искаженной тетраэдрической координацией. Атомы K занимают пустоты. Кристаллическая структура представляет собой трехмерный каркас, образующийся из октаэдров PbO₆ и ZrO₆ и тетраэдров MoO₄, соединяющихся между собой посредством общих кислородных вершин (рис. 2, *b*).



Рис. 2. Сопоставление сечения фигуры коэффициентов теплового расширения (а) с кристаллической структурой $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (b) (штриховая линия – 0 °C, сплошная – 500 °C)

Fig. 2. Comparison of the section figure of thermal expansion coefficients (a) and crystal structure of $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (b) (dashed line – 0 °C, solid line – 500 °C)

Топологический анализ тройных молибдатов изоформульных аналогов [27] показал, что низкая плотность МТ-каркасов в структурах I типа, а также наличие широких каналов и полостей, занятых внекаркасными А-катионами, позволяют рассматривать эти материалы как родственные цеолитам.

Термическое расширение структуры K₅Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆. Температурные зависимости параметров тригональной элементарной ячейки (рис. 3) показывают, что расширение структуры вдоль оси *а* в несколько раз меньше расширения вдоль оси *с*.



Рис. 3. Параметры и объем тригональной ячейки $K_5 Pb_{0,5} Zr_{1,5} (MoO_4)_6$ при разной температуре

Fig. 3. Temperature dependences of the unit cell parameters of $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Зависимости параметров и объема ячейки от температуры аппроксимировали полиномами первой и второй степени (табл. 3).

С использованием уравнений аппроксимации параметров были вычислены коэффициенты термического расширения при разной температуре. Из табл. 4 видно, что значения коэффициентов вдоль обоих осей остается положительным во всем температурном диапазоне, при расширении вдоль а остается постоянным, в то время как в направлении с с ростом температуры возрастает.

Сечение фигуры коэффициентов теплового расширения сопоставлено со структурой на рис. 2, а. Видно, что значительная анизотропия в направлении *с* обусловлена «мягкими» легко деформирующимися связями К–О и Pb-O, а незначительное и практически не меняющееся с ростом температуры тепловое расширение в плоскости *ab* обусловлено «жесткостью» связей Мо–О и Hf–O. Полученные результаты ($\alpha_v = 60 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ при 500 °C) позволяют отнести K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆ к материалам с высоким термическим расширением [28].

Ионопроводящие свойства K₅Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆. Температурная зависимость электропроводимости (цикл «нагревание – охлаждение») при различных частотах

Таблица 3. Коэффициенты полиномов: $y = p_0 + p_1 \times x + p_2 \times x^2$

Table 3. Coefficients of polynomials: $y = p_0 + p_1 \times x + p_2 \times x^2$

Параметры элементарной ячейки	<i>T</i> ₁ , °C	<i>T</i> ₂, °C	n	po	p ₁ ×x×10 ⁻³	$p_2 \times x^2 \times 10^{-6}$	R ²
а	30,0	500,0	1	10,65741(43)	0,1209(15)	-	1,00000
с	30,0	500,0	2	37,9677(70)	0,621(70)	0,81(14)	0,99751
V	30,0	500,0	1	3731,0(1,2)	189,1(4,1)	-	1,00000

Таблица 4. Коэффициенты тензора термического расширения (×10⁻⁶ °С⁻¹)

Table 4. Thermal expansion coefficients (×10⁻⁶ °C⁻¹)

Коэффициент	<i>T</i> , °C							
термического расширения	0	100	200	300	400	500		
α _a	11,4(1)	11,3(1)	11,3(1)	11,3(1)	11,3(1)	11,3(1)		
α _c	16(2)	21(1)	24,8(6)	29,0(6)	33(1)	37(2)		
αν	39(1)	43(1)	47(1)	51,6(1)	55,7(1)	59,8(1)		



Рис. 4. Температурная зависимость проводимости $K_5 Pb_{0,5} Zr_{1,5} (MoO_4)_6$

Fig. 4. Temperature dependence of $K_5 Pb_{0.5} Zr_{1.5} (MoO_4)_6$ electrical conductivity

представлены на рис. 4. Проводимость монотонно увеличивается с ростом температуры от 10⁻⁸ до 10⁻⁴ См/см, едва заметен температурный гистерезис при 350 °С, а затем проводимость K₅Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆ достигает значений 0,7×10⁻⁴ См/см (500 °С) при E_a = 0,59 эВ. Полученные значения (1,6×10⁻⁵ См/см (400 °С)) сопоставимы с литературными данными изоформульных и близких структурных аналогов K₅A_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆ (A = Mg (1×10⁻⁵ См/см), Mn (1,2×10⁻⁵ См/см), Zn (1,8×10⁻⁵ См/см), Cd (2×10⁻⁵ См/см) [29]), K₅Mg_{0,5}Hf_{1,5}(MoO₄)₆ (4,2×10⁻⁵ См/см [30]). На рис. 5 приведены полученные взаимозависимости активной и реактивной составляющих электрического импеданса для этого соединения при различных температурах, которые являются типичными для ионных проводников с блокирующими электродами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получено новое соединение K₅Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆, дополняющее ранее открытое семейство изоструктурных тройных



Рис. 5. Годографы импеданса $K_5Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ Fig. 5. Impedance spectroscopy diagrams of $K_5Pb_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$

молибдатов состава K₅A_{0.5}Hf_{1.5}(MoO₄)₆. Впервые исследовано термическое расширение K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆ методом высокотемпературной рентгенофазовой дифракции. Было показано, что это соединение относится к сильно расширяющимся веществам при повышении температуры. Кристаллическая структура K₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆ уточнена методом Ритвельда, полученное соединение кристаллизуются в пространственной группе R3 и со структурными аналогами $M_{5}^{I}M_{0.5}^{II}M_{1.5}^{IV}(MoO_{4})_{6}$ (где M^{I} = K, Rb, TI; M^{II} = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Sr, Ca, Pb; M^{IV} = Zr, Hf) относится к цеолитоподобным тройным молибдатам, многие из которых обладают заметной ионной проводимостью при повышенных температурах. Для К₅Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆ это подтверждено экспериментально, показано, что при 500 °C значение проводимости достигает 0,7×10⁻⁴ См/см при $E_a = 0,59$ эВ. Полученные результаты оправдывают поиск новых представителей данной группы фаз и стимулируют нас к дальнейшему исследованию их ионопроводящих свойств.

Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л. и др. Термическое расширение и ионная проводимость... Kovtunets E.V., Spiridonova T.S., Tushinova Yu.L. et al. Thermal expansion and ionic conductivity...

список источников

1. Kireeva N., Tsivadze A.Yu. Oxide ceramics of $A_2M_3O_{12}$ family with negative and close-to-zero thermal expansion coefficients: machine learning-based modeling of functional characteristics // Journal of Alloys and Compounds. 2024. Vol. 990. P. 174356. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174356.

2. Marinkovic B.A., Pontón P.I., Romao C.P., Moreira T., White M.A. Negative and near-zero thermal expansion in $A_2M_3O_{12}$ and related ceramic families: a review // Frontiers in Materials. 2021. Vol. 8. P. 741560. DOI: 10.3389/fmats.2021.741560.

3. Romao C.P., Perras F.A., Werner-Zwanziger U., Lussier J.A., Miller K.J., Calahoo C.M., et al. Zero thermal expansion in ZrMgMo₃O₁₂: NMR crystallography reveals origins of thermoelastic properties // Chemistry of Materials. 2015. Vol. 27, no. 7. P. 2633–2646. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00429.

4. Zi Y., Cun Y., Bai X., Xu Z., Haider A.A., Qiu J., et al. Negative lattice expansion-induced upconversion luminescence thermal enhancement in novel Na_2MoO_4 :Yb³⁺,Er³⁺ transparent glass ceramics for temperature sensing applications // Journal of Materials Chemistry C. 2023. Vol. 11, no. 4. P. 1541–1549. DOI: 10.1039/D2TC05009A.

5. Zolotova E.S., Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Uvarov N.F., Sukhikh A.S. Selection of alkali polymolybdates as fluxes for crystallization of double molybdates of alkali metals, zirconium or hafnium, revisited crystal structures of $K_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_3O_{10}$, $Rb_2Mo_3O_{10}$ and ionic conductivity of $A_2Mo_2O_7$ and $A_2Mo_3O_{10}$ (A = K, Rb, Cs) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. Vol. 154. P. 110054. DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110054.

6. Buzlukov A.L., Baklanova Y.V., Arapova I.Y., Savina A.A., Morozov V.A., Bardet M., et al. $Na_9In(MoO_4)_6$: synthesis, crystal structure, and Na^+ ion diffusion // Ionics. 2021. Vol. 27. P. 4281–4293. DOI: 10.1007/s11581-021-04226-3.

7. Xavier D., George A., Loureiro F.J.A., Rajesh S. Electrochemical properties of double molybdate $LiSm(MoO_4)_2$ ceramics with ultra-low sintering temperature // Electrochimica Acta. 2023. Vol. 452. P. 142317. DOI: 10.1016/j. electacta.2023.142317.

8. Siva Priya A.A., Solomon S., Thomas J.K., Veena M.R., John A. Structural, optical and electrical characteristics of samarium molybdate nanoceramic // Ceramics International. 2024. Vol. 50, no. 1. P. 105–114. DOI: 10.1016/j. ceramint.2023.10.018.

9. Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A., Sorokin T.A., Egorova A.V., Gilev A.R., et al. Comprehensive study of conductivity in the series of monoclinic oxymolybdates: Ln_2MoO_6 (Ln = Sm, Gd, Dy) // Solid State Ionics. 2023. Vol. 400. P. 116337. DOI: 10.1016/j.ssi.2023.116337.

10. Huang M.N., Ma Y.Y., Huang X.Y., Ye S., Zhang Q.Y. The luminescence properties of Bi^{3+} sensitized $Gd_2MoO_6:RE^{3+}$ (RE = Eu or Sm) phosphors for solar spectral conversion // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. Vol. 115. P. 767–771. DOI: 10.1016/j. saa.2013.06.111.

11. Lee H.-W., Cho Y.-S., Huh Y.-D. The preparation and photoluminescence properties of $Y_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ nanophosphors and a transparent $Y_{1.4}Eu_{0.6}(MoO_4)_3$ suspension // Optical Materials. 2020. Vol. 107. P. 110131. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110131.

12. Zhu R., Jia K., Bi Z., Liu Y., Lyu Y. Realizing white emission in $Sc_2(MoO_4)_3$:Eu³⁺/Dy³⁺/Ce³⁺ phosphors through computation

and experiment // Journal of Solid State Chemistry. 2020. Vol. 290. P. 121592. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121592.

13. Lv H., Liu L., Wang D., Mai Zh., Yan F., Xing G., et al. Enhanced upconversion emission in Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped $Al_2Mo_3O_{12}$ microparticles via doping strategy: towards multimode visual optical thermometer // Journal of Luminescence. 2022. Vol. 252. P. 119333. DOI: 10.1016/j. jlumin.2022.119333.

14. Zhang Y., Wang B., Liu Y., Bai G., Fu Z., Liu H. Upconversion luminescence and temperature sensing charateristics of Yb^{3+}/Tm^{3+} :KLa(MoO₄)₂ phosphors // Dalton Transactions. 2021. Vol. 50, no. 4. P. 1239–1245. DOI: 10.1039/D0DT03979A.

15. Vats B.G., Shafeeq M., Kesari S. Triple molybdates and tungstates scheelite structures: effect of cations on structure, band-gap and photoluminescence properties // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 865. P. 158818. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158818.

16. Lim C.-S., Aleksandrovsky A., Molokeev M., Oreshonkov A., Atuchin V. Structural and spectroscopic effects of Li⁺ substitution for Na⁺ in Li_xNa_{1x}CaGd_{0.5}Ho_{0.05}Yb_{0.45}(MoO₄)₃ scheelite-type upconversion phosphors // Molecules. 2021. Vol. 26, no. 23. P. 7357. DOI: 10.3390/molecules26237357.

17. Ge X., Chen Y., Zhao Q., Chang S., Wang P., Liu S., et al. $K_2M_2(MoO_4)_3$ (M = Ni, Co, Mn): potential anode materials with high Li-ion storage properties and good low-temperature performance // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 921. P. 166024. DOI: 10.1016/j. jallcom.2022.166024.

18. Gurusamy L., Karuppasamy L., Anandan S., Liu C.-H., Wu J.J. Recent advances on metal molybdate-based electrode materials for supercapacitor application // Journal of Energy Storage. 2024. Vol. 79. P. 110122. DOI: 10.1016/j. est.2023.110122.

19. Shameem A., Devendran P., Murugan A., Siva V., Seevakan K., Hussain S., et al. Rare earth doped bismuth molybdate nanoplatelets for boosting electrochemical performance: facile synthesis and device fabrication // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 968. P. 171825. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171825.

20. Panda D., Hota S.S., Choudhary R.N.P. Investigation of structural, topological, and electrical properties of scheelite strontium molybdate for electronic devices // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 158. P. 111501. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111501.

21. Tolstov K.S., Politov B.V., Zhukov V.P., Chulkov E.V., Kozhevnikov V.L. The impact of atomic defects on high-temperature stability and electron transport properties in $Sr_2Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-\delta}$ solid solutions // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 883. P. 160821. DOI: 10.1016/j. jallcom.2021.160821.

22. Базаров Б.Г., Сарапулова А.Е., Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах K₂MoO₄-*A*MoO₄-Hf(MoO₄)₂ (*A* = Ca, Sr, Ba, Pb) // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. N 8. С. 1363–1366. EDN: HSCGUL.

23. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // Journal of Applied Crystallography. 2018. Vol. 51. P. 210–218. DOI: 10.1107/S1600576718000183.

24. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the

graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT) // Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39. P. 347–350. DOI: 10.1134/S108765961303005X.

25. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Сарапулова А.Е., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Базарова Ж.Г. Синтез и кристаллическое строение тройного молибдата состава $K_5Pb_{0,5}Hf_{1,5}(MoO_4)_6$ // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. N 4. C. 776–780. DOI: jsc.niic.nsc.ru/article/13731/. EDN: HRSROL.

26. Cheary R.W., Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting // Journal of Applied Crystallography. 1992. Vol. 25. P. 109–121. DOI: 10.1107/S0021889891010804.

27. Aksenov S.M., Pavlova E.T., Popova N.N., Tsyrenova G.D., Lazoryak B.I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_x B_y C_z (MoO_4)_n$ with the heteropolyhedral open *MT*-frameworks: synthesis,

1. Kireeva N., Tsivadze A.Yu. Oxide ceramics of A₂M₃O₁₂ family with negative and close-to-zero thermal expansion coefficients: machine learning-based modeling of functional characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;990:174356. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174356.

2. Marinkovic B.A., Pontón P.I., Romao C.P., Moreira T., White M.A. Negative and near-zero thermal expansion in $A_2M_3O_{12}$ and related ceramic families: a review. *Frontiers in Materials*. 2021;8:741560. DOI: 10.3389/fmats.2021.741560.

3. Romao C.P., Perras F.A., Werner-Zwanziger U., Lussier J.A., Miller K.J., Calahoo C.M., et al. Zero thermal expansion in ZrMgMo₃O₁₂: NMR crystallography reveals origins of thermoelastic properties. *Chemistry of Materials*. 2015;27(7):2633-2646. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00429.

4. Zi Y., Cun Y., Bai X., Xu Z., Haider A.A., Qiu J., et al. Negative lattice expansion-induced upconversion luminescence thermal enhancement in novel Na₂MoO₄:Yb³⁺,Er³⁺ transparent glass ceramics for temperature sensing applications. *Journal of Materials Chemistry* C. 2023;11(4):1541-1549. DOI: 10.1039/D2TC05009A.

5. Zolotova E.S., Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Uvarov N.F., Sukhikh A.S. Selection of alkali polymolybdates as fluxes for crystallization of double molybdates of alkali metals, zirconium or hafnium, revisited crystal structures of $K_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_3O_{10}$, $Rb_2Mo_3O_{10}$ and ionic conductivity of $A_2Mo_2O_7$ and $A_2Mo_3O_{10}$ (A = K, Rb, Cs)./ Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021;154:110054. DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110054.

6. Buzlukov A.L., Baklanova Y.V., Arapova I.Y., Savina A.A., Morozov V.A., Bardet M., et al. $Na_9 ln(MoO_4)_6$: synthesis, crystal structure, and Na^+ ion diffusion. *Ionics*. 2021;27:4281-4293. DOI: 10.1007/s11581-021-04226-3.

7. Xavier D., George A., Loureiro F.J.A., Rajesh S. Electrochemical properties of double molybdate $LiSm(MoO_4)_2$ ceramics with ultra-low sintering temperature. *Electrochimica Acta*. 2023;452:142317. DOI: 10.1016/j. electacta.2023.142317.

8. Siva Priya A.A., Solomon S., Thomas J.K., Veena M.R., John A. Structural, optical and electrical characteristics of samarium molybdate nanoceramic. *Ceramics International*. 2024;50(1):105-114. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.10.018.

9. Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A., Sorokin T.A., Egorova A.V., Gilev A.R., et al. Comprehensive study of con-

crystal structure of Rb_5 {Hf_{1.5}Co_{0.5}(MoO₄)₆}, and comparative crystal chemistry // Solid State Sciences. 2024. Vol. 151. P. 107525. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525.

28. Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Sukhanov M.V. Thermal expansion of $MZr_2(AsO_4)_3$ and $MZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = As, V) // Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. P. 1079–1085. DOI: 10.1134/S002016851510012X.

29. Bazarov B.G., Fedorov K.N., Bazarova S.T., Bazarova Zh.G. Electrical properties of molybdates in the systems M_2 MoO₄-AMoO₄-Zr(MoO₄)₂ // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. Vol. 75. P. 1026–1028. DOI: 10.1023/A:1020377905907.

30. Grossman V.G., Molokeev M.S., Bazarova J.G., Bazarov B.G. High ionic conductivity of $K_{5-x}Tl_x(Mg_{0.5}Hf_{1.5})$ (MoO₄)₆ (0 ≤ x ≤ 5) solid solutions // Solid State Sciences. 2022. Vol. 134. P. 107027. DOI: 10.1016/j. solidstatesciences.2022.107027.

REFERENCES

ductivity in the series of monoclinic oxymolybdates: Ln_2MoO_6 (Ln = Sm, Gd, Dy). Solid State lonics. 2023;400:116337. DOI: 10.1016/j.ssi.2023.116337.

10. Huang M.N., Ma Y.Y., Huang X.Y., Ye S., Zhang Q.Y. The luminescence properties of Bi^{3+} sensitized $Gd_2MOO_6:RE^{3+}$ (RE = Eu or Sm) phosphors for solar spectral conversion. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013;115:767-771. DOI: 10.1016/j.saa.2013.06.111.

11. Lee H.-W., Cho Y.-S., Huh Y.-D. The preparation and photoluminescence properties of $Y_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ nanophosphors and a transparent $Y_{1.4}Eu_{0.6}(MoO_4)_3$ suspension. *Optical Materials*. 2020;107:110131. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110131.

12. Zhu R., Jia K., Bi Z., Liu Y., Lyu Y. Realizing white emission in $Sc_2(MoO_4)_3$:Eu³⁺/Dy³⁺/Ce³⁺ phosphors through computation and experiment. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020;290:121592. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121592.

13. Lv H., Liu L., Wang D., Mai Zh., Yan F., Xing G., et al. Enhanced upconversion emission in Er^{3+}/Yb^{3+} -co-doped $Al_2Mo_3O_{12}$ microparticles via doping strategy: towards multimode visual optical thermometer. *Journal of Luminescence*. 2022;252:119333. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119333.

14. Zhang Y., Wang B., Liu Y., Bai G., Fu Z., Liu H. Upconversion luminescence and temperature sensing charateristics of Yb³⁺/Tm³⁺:KLa(MoO₄)₂ phosphors. *Dalton Transactions*. 2021;50(4):1239-1245. DOI: 10.1039/D0DT03979A.

15. Vats B.G., Shafeeq M., Kesari S. Triple molybdates and tungstates scheelite structures: effect of cations on structure, band-gap and photoluminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;865:158818. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158818.

16. Lim C.-S., Aleksandrovsky A., Molokeev M., Oreshonkov A., Atuchin V. Structural and spectroscopic effects of Li⁺ substitution for Na⁺ in Li_xNa_{1x}CaGd_{0.5}Ho_{0.05}Yb_{0.45}(MoO₄)₃ scheelite-type upconversion phosphors. *Molecules*. 2021;26(23):7357. DOI: 10.3390/molecules26237357.

17. Ge X., Chen Y., Zhao Q., Chang S., Wang P., Liu S., et al. $K_2M_2(MoO_4)_3$ (M = Ni, Co, Mn): potential anode materials with high Li-ion storage properties and good low-temperature performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;921:166024. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166024.

18. Gurusamy L., Karuppasamy L., Anandan S., Liu C.-H., Wu J.J. Recent advances on metal molybdate-based elec-

Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л. и др. Термическое расширение и ионная проводимость... Kovtunets E.V., Spiridonova T.S., Tushinova Yu.L. et al. Thermal expansion and ionic conductivity...

trode materials for supercapacitor application. *Journal* of Energy Storage. 2024;79:110122. DOI: 10.1016/j.est.2023.110122.

19. Shameem A., Devendran P., Murugan A., Siva V., Seevakan K., Hussain S., et al. Rare earth doped bismuth molybdate nanoplatelets for boosting electrochemical performance: facile synthesis and device fabrication. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;968:171825. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171825.

20. Panda D., Hota S.S., Choudhary R.N.P. Investigation of structural, topological, and electrical properties of scheelite strontium molybdate for electronic devices. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;158:111501. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111501.

21. Tolstov K.S., Politov B.V., Zhukov V.P., Chulkov E.V., Kozhevnikov V.L. The impact of atomic defects on high-temperature stability and electron transport properties in $Sr_2Mg_{1-x}Ni_xMOO_{6-\delta}$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;883:160821. DOI: 10.1016/ j.jallcom.2021.160821.

22. Bazarov B.G., Sarapulova A.E., Bazarova Z.G. Phase formation in the systems K_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $Hf(MoO_4)_2$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb). *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005;50(8):1363-1366. EDN: HSCGUL.

23. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*. 2018;51:210-218. DOI: 10.1107/S1600576718000183.

24. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковтунец Евгений Викторович,

научный сотрудник, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Российская Федерация, ⊠ kovtunets@binm.ru https://orcid.org/0000-0003-1301-1983

Спиридонова Татьяна Сергеевна,

к.х.н., старший научный сотрудник, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Российская Федерация, spiridonova@binm.ru https://orcid.org/0000-0001-7498-5103

Тушинова Юнна Лудановна,

к.х.н., доцент, научный сотрудник, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Российская Федерация, tushinova@binm.ru https://orcid.org/0000-0003-1032-8854 to tensor-TTT). Glass Physics and Chemistry. 2013;39:347-350. DOI: 10.1134/S108765961303005X.

25. Bazarov B.G., Sarapulova A.E., Fedorov K.N., Bazarova Zh.G., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A. Synthesis and crystal structure of ternary molybdate compound $K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_{6.}$ Zhurnal strukturnoi khimii. 2005;46(4):776-780. DOI: jsc.niic.nsc.ru/article/13731/. EDN: HRSROL.

26. Cheary R.W., Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*. 1992;25:109-121. DOI: 10.1107/S0021889891010804.

27. Aksenov S.M., Pavlova E.T., Popova N.N., Tsyrenova G.D., Lazoryak B.I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_x B_y C_z (MOO_4)_n$ with the heteropolyhedral open *MT*-frameworks: synthesis, crystal structure of Rb₅{Hf_{1.5}Co_{0.5}(MOO₄)₆}, and comparative crystal chemistry. *Solid State Sciences*. 2024;151:107525. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525.

28. Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Sukhanov M.V. Thermal expansion of $MZr_2(AsO_4)_3$ and $MZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = As, V). *Inorganic Materials*. 2015;51:1079-1085. DOI: 10.1134/S002016851510012X.

29. Bazarov B.G., Fedorov K.N., Bazarova S.T., Bazarova Zh.G. Electrical properties of molybdates in the systems M_2MoO_4 - $AMoO_4$ - $Zr(MoO_4)_2$. Russian Journal of Applied Chemistry. 2002;75:1026-1028. DOI: 10.1023/A:1020377905907.

30. Grossman V.G., Molokeev M.S., Bazarova J.G., Bazarov B.G. High ionic conductivity of $K_{5-x}TI_x$. $(Mg_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$ ($0 \le x \le 5$) solid solutions. Solid State Sciences. 2022;134:107027. DOI: 10.1016/ j.solidstatesciences.2022.107027.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Evgeniy V. Kovtunets,

Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, ^{IM} kovtunets@binm.ru https://orcid.org/0000-0003-1301-1983

Tatyana S. Spiridonova,

Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, spiridonova@binm.ru https://orcid.org/0000-0001-7498-5103

Yunna L. Tushinova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, tushinova@binm.ru https://orcid.org/0000-0003-1032-8854

Логвинова Александра Владимировна,

инженер, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Российская Федерация, logvinova_alexsandra@bk.ru https://orcid.org/0000-0001-9850-2719

Базарова Цырендыжит Тушиновна,

к.х.н., ведущий инженер, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Российская Федерация, basst@list.ru https://orcid.org/0000-0001-9697-6320

Базаров Баир Гармаевич,

д.ф.-м.н., доцент, ведущий научный сотрудник, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Российская Федерация, jbaz@binm.ru https://orcid.org/0000-0003-1712-6964

Вклад авторов

Е.В. Ковтунец – обработка полученных данных, осуществление расчетов, подготовка иллюстративного материала, развитие методологии, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Т.С. Спиридонова – обработка полученных данных, осуществление расчетов, подготовка иллюстративного материала, написание текста статьи.

Ю.Л. Тушинова – обсуждение результатов, проведение экспериментов, написание текста статьи.

А.В. Логвинова – проведение экспериментов.
Ц.Т. Базарова – проведение экспериментов.
Б.Г. Базаров – обсуждение результатов,

разработка концепции исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.06.2024. Одобрена после рецензирования 25.08.2024. Принята к публикации 30.11.2024.

Alexandra V. Logvinova,

Engineer, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, logvinova_alexsandra@bk.ru https://orcid.org/0000-0001-9850-2719

Tsyrendyzhit T. Bazarova,

Cand. Sci. (Chemistry), Leading Engineer, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, basst@list.ru https://orcid.org/0000-0001-9697-6320

Bair G. Bazarov,

Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Leading Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, jbaz@binm.ru https://orcid.org/0000-0003-1712-6964

Contribution of the authors

Evgeniy V. Kovtunets – methodology development, data processing, calculations, results discussion, illustrative material, writing the text of manuscript. Tatyana S. Spiridonova – data processing, calculation, illustrative material, writing the text of manuscript.

Yunna L. Tushinova – conducting experiments, results discussion, writing the text of manuscript. Alexandra V. Logvinova – conducting experiments. Tsyrendyzhit T. Bazarova – conducting experiments. Bair G. Bazarov – research concept development,

results discussion.

Conflict interests

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

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

Information about the article

The article was submitted 26.06.2024. Approved after reviewing 25.08.2024. Accepted for publication 30.11.2024.