

Научная статья

УДК 546.776; 548.736.4

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-508-516>



Особенности взаимодействия в тройных молибдатных системах с висмутом $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ в субсолидусной области

Жибзема Гармаевна Базарова*, Александра Владимировна Логвинова***, Баир Гармаевич Базаров***

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

**Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Базарова Жибзема Гармаевна, jbaz@binm.ru

Аннотация. Одной из фундаментальных проблем материаловедения является установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и свойствами материала. Решение этой задачи возможно путем изучения многокомпонентных систем и направленным синтезом перспективных соединений. К числу материалов, представляющих практический интерес, относятся активные диэлектрики на основе сложноокисных соединений, в частности – молибдатов. Среди сложных молибдатов и вольфраматов наибольший интерес вызывают тройные молибдаты каркасного строения структурных типов – насикон, перовскит, лангбейнит и другие, поскольку благодаря своим широким возможностям варьирования элементного и количественного составов они являются удобными модельными объектами для структурно-химического дизайна, установления генетических взаимосвязей «состав – структура – свойства». Висмутсодержащие сложные молибдатные системы могут обеспечить образование фаз с сегнето-пьезоэлектрическими, ионными и другими свойствами. В работе впервые исследована тройная солевая система $Rb_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ методом пересекающихся разрезов в субсолидусной области (450–650 °С). Определены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. В системе образуются тройные молибдаты $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ и $Rb_2BiZr_2(MoO_4)_{6,5}$. Соединения получены керамической технологией и изоструктурны ранее полученным нами молибдатам РЗЭ состава $M_5LnZr(MoO_4)_6$, содержат трехвалентный висмут вместо редкоземельных элементов. Структура $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ уточнена методом Ритвельда с помощью пакета программ TOPAS 4.2. Тройной молибдат кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$ с параметрами элементарных ячеек $a=10,7756(2)$, $c=39,0464(7)$ Å. Исследования термических свойств тройных молибдатов $M_5BiZr(MoO_4)_6$ показали, что они претерпевают фазовый переход первого рода в области температур 450–600 °С. Проанализированы ИК- и КР-спектры $M_5BiZr(MoO_4)_6$ и подтверждено, что тройные молибдаты кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$. Проведена сравнительная характеристика фазовых диаграмм $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и установлено, что фазовые равновесия этих систем зависят от природы молибдатов одновалентных элементов.

Ключевые слова: квазибинарные разрезы, концентрационные треугольники, фазообразование, триангуляция, колебательная спектроскопия

Благодарности. Авторы выражают благодарность Е.В. Ковтунец, сотруднику лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН за уточнение структуры $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ методом Ритвельда.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Байкальского института природопользования СО РАН № 0273-2021-0008.

Для цитирования: Базарова Ж. Г., Логвинова А. В., Базаров Б. Г. Особенности взаимодействия в тройных молибдатных системах с висмутом $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ в субсолидусной области // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 4. С. 508–516. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-508-516>.

Interactions in ternary bismuth-containing molybdate systems $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ in the subsolidus region

Jibzema G. Bazarova*, Alexandra V. Logvinova***,
Bair G. Bazarov***

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

**Buryat State University named after D. Banzarov, Ulan-Ude, Russian Federation

Corresponding author: Jibzema G. Bazarova, jbaz@binm.ru

Abstract. A fundamental problem in materials science consists in establishing a relationship between the chemical composition, structure, and properties of materials. This issue can be solved through the study of multicomponent systems and the directed synthesis of promising compounds. Of practical interest here are active dielectrics that are based on complex oxide compounds, specifically molybdates. Among complex molybdates and tungstates, ternary caged molybdates of the following structural types are of greatest importance: nasicon, perovskite, langbeinite, etc. Due to their widely varying elemental and quantitative compositions, such molybdates are convenient models for structural and chemical design, as well as the establishment of “composition–structure–properties” genetic relationships. Bismuth-containing complex molybdate systems exhibit the formation of phases having ferro-piezoelectric, ionic, and other properties. In this work, the $Rb_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ternary salt system was studied for the first time using the method of intersecting sections in the subsolidus region (450–650 °C). To this end, quasibinary sections were identified; triangulation was performed. Ternary molybdates $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ and $Rb_2BiZr_2(MoO_4)_{6.5}$ were formed in the system using a ceramic technology. These compounds are isostructural to the previously obtained REE molybdates ($M_5LnZr(MoO_4)_6$) but contain trivalent bismuth instead of rare earth elements. The structure of $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ was adjusted via the Rietveld refinement technique using the TOPAS 4.2 software package. The ternary molybdate crystallizes in a trigonal system, with the following unit cell parameters of the $R\bar{3}c$ space group: $a = 10.7756(2)$ and $c = 39.0464(7)$ Å. According to the studies of thermal properties exhibited by $M_5BiZr(MoO_4)_6$, these ternary molybdates undergo the first-order phase transition in the temperature range of 450–600 °C. The IR and Raman spectra of $M_5BiZr(MoO_4)_6$ reveal the crystallization of ternary molybdates in the $R\bar{3}c$ space group. The conducted comparative characterization of $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ phase diagrams suggests that the phase equilibria of these systems depend on the nature of molybdates of monovalent elements.

Keywords: quasibinary sections, concentration triangles, phase formation, triangulation, vibrational spectroscopy

Acknowledgment. The authors are grateful to E.V. Kovtunets structure for the refining of $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ structure by the Rietveld method.

Funding. The work was supported by the State assignment for the Baikal Institute of Nature Management SB RAS (project no. 0273-2021-0008).

For citation: Bazarova J. G., Logvinova A. V., Bazarov B. G. Interactions in ternary bismuth-containing molybdate systems $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ in the subsolidus region. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(4):508-516. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-508-516>.

ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие современного материалоуправления во многом обеспечивается за счет получения функциональных материалов, значительная часть которых относится к сложным оксидам. Задача создания новых функциональных материалов, отвечающих разнообразным и жестким требованиям их эксплуатации, может быть решена путем комплексного физико-химического изучения конкретных систем и эффективного поиска взаимосвязи строения соединений с их свойствами. К числу материалов,

представляющих практический интерес на современном этапе развития науки и техники, относятся активные диэлектрики на основе сложнокислотных соединений, в частности – молибдатов. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по фазовым равновесиям молибдатных систем. Соединения, образующиеся в них, имеют свойства сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков [1–3], твердых электролитов [4–7], люминофоров [8–13], лазерные и другие [14, 15]. Изучение фазообразования в молибдатных системах и установление

взаимосвязи между составом, строением и свойствами выявленных соединений позволяют получать новые функциональные материалы, что и является актуальной задачей материаловедения. Ранее были исследованы системы $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($M = K, Rb, Tl, Cs$; $R = La-Lu, Al, Fe, Cr, Y$) в субсолидусной области. В системах образуются тройные молибдаты составов (молярное соотношение исходных компонентов): 5:1:2, 1:1:1, 2:1:4 [16]. Благодаря наличию у Bi^{3+} неподеленной пары электронов и высокой поляризуемости соединения, образующиеся в системах с участием $Bi_2(MoO_4)_3$, представляют особый интерес и имеют большие возможности для структурно-химического дизайна. Система $Rb_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ не исследована.

Цель настоящей работы – исследование системы $Rb_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ и обобщение фазообразования в тройных солевых системах, содержащих висмут: $M_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs, Tl$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы тройных молибдатов получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использованы промышленные реактивы Rb_2MoO_4 , $Bi(NO_3)_3$, MoO_3 и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки ч.д.а. Молибдат трехвалентного висмута $Bi_2(MoO_4)_3$ получен отжигом исходных компонентов при температурах 450–800 °С с продолжительностью 100 ч и промежуточной гомогенизацией. Синтез $Zr(MoO_4)_2$ проводили ступенчатым отжигом стехиометрической смеси азотнокислого цирконила и триоксида молибдена в интервале температур 450–750 °С в течение 80–100 ч. Новые тройные молибдаты получали при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей Rb_2MoO_4 ,

$Bi_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 300–650 °С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50 °С, времени 100 ч и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки. Прокаливание образцов проводили на воздухе в муфельной печи.

Достижение равновесия в системах контролировали рентгенографически на дифрактометре фирмы «Bruker» с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Спектры КР зарегистрированы на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S (Bruker, Германия): возбуждение Nd:YAG-лазером (длительность импульса – 650 мкс, длина волны – 1064 нм). ИК-спектры сняты на спектрометре Tenser 27 фирмы Bruker (Германия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch, Германия) со скоростью подъема температуры 10 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $Rb_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ изучена методом пересекающихся разрезов в субсолидусной области, определены квазибинарные разрезы в системе $Rb_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ и проведена их триангуляция (рис. 1). Здесь же приведены результаты исследования систем $M_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($M = K, Cs$).

Триангуляция проводилась с использованием литературных данных по ограничивающим двойным системам. В системах $M_2MoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$) образуются двойные молибдаты составов $M_8Zr(MoO_4)_6$ (4:1), $M_2Zr(MoO_4)_3$ (1:1) [17, 18], в $M_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3$ образуются двойные молибдаты $M_5Bi(MoO_4)_4$ (5:1 и 1:1) [19, 20]. В системе $Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ образование новых фаз не выявлено.

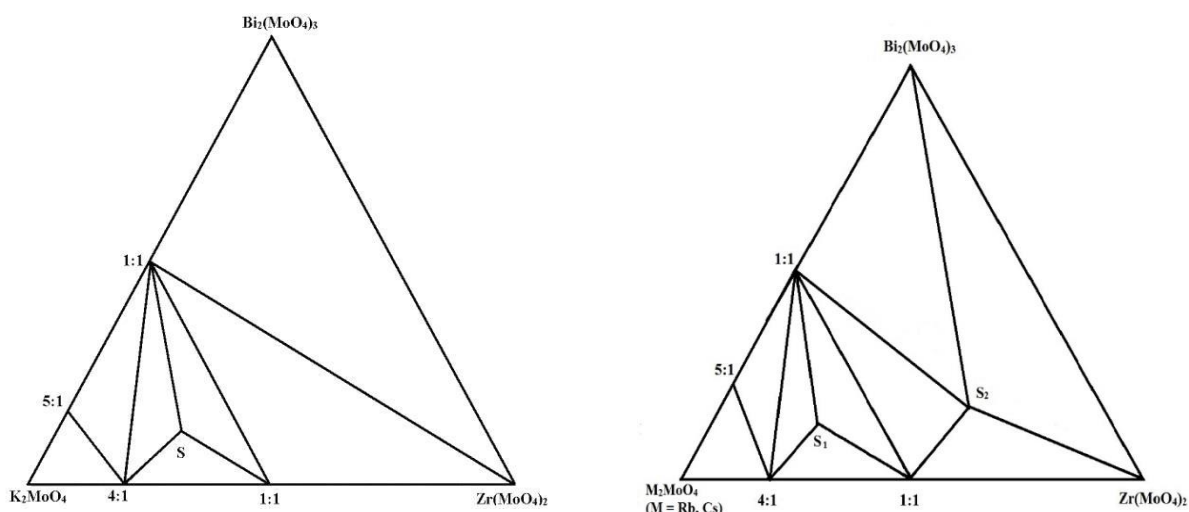


Рис. 1. Фазовые соотношения в системах $M_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$; S_1 (5:1:2) – $M_5BiZr(MoO_4)_6$, S_2 (2:1:4) – $Rb_2BiZr_2(MoO_4)_{6,5}$

Fig. 1. Phase relations in the systems $M_2MoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$; S_1 (5:1:2) – $M_5BiZr(MoO_4)_6$; S_2 (2:1:4) – $Rb_2BiZr_2(MoO_4)_{6,5}$

В ходе исследования тройной солевой системы $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ установлено образование двух новых соединений – S_1 и S_2 , кристаллизующихся в двух различных структурах (рис. 2, 3).

Данные порошковой дифракции $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ для анализа по Ритвельду получали при комнатной температуре с помощью порошкового дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия) (Cu-K α -излучение) и линейного детектора VANTEC. Размер шага 2θ составлял $0,016^\circ$, время счета – 1 с на шаг. По данным РФА, новый тройной молибдат $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ (S_1) изоструктурен $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ (пр.гр. R $\bar{3}c$, Z=6) [21]. Все рефлексы на рентгенограмме молибдата $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ индицируются в предположении изоструктурности $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$. На рис. 2 представлены экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$.

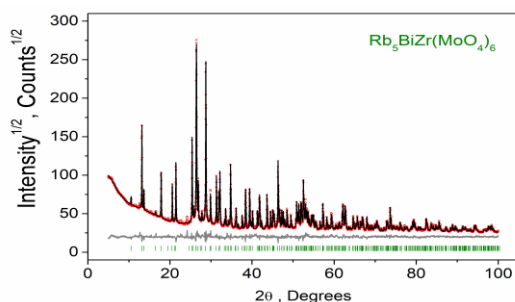


Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ с помощью пакета программ TOPAS 4.2: черная линия – экспериментальные данные; красная линия – рассчитанный профиль; кривая внизу – разница между экспериментальными и рассчитанными значениями; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям

Fig. 2. Results of $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ X-ray diffraction pattern processing using the TOPAS 4.2 software package: black line – experimental data; red line – calculated profile; the curve below is the difference between experimental and calculated values; dashes correspond to interplanar distances

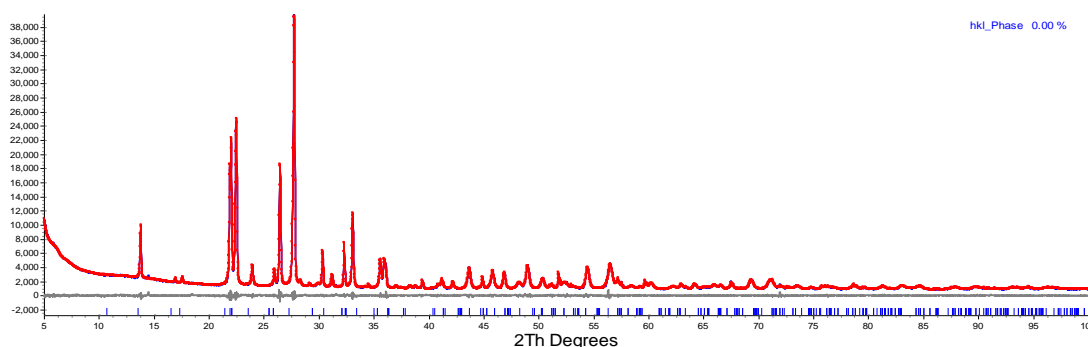


Рис. 3. Рентгенограмма соединения $\text{Rb}_2\text{RZR}_2(\text{MoO}_4)_{6,5}$

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the compound $\text{Rb}_2\text{RZR}_2(\text{MoO}_4)_{6,5}$

Структурный аналог фазы $\text{Rb}_2\text{BiZr}_2(\text{MoO}_4)_{6,5} - \text{S}_2$ не найден, его рентгенограмма приведена на рис. 3.

Структура $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ [21] взята в качестве модели для уточнения $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ методом Ритвельда с использованием программного комплекса TOPAS 4.2¹.

Две позиции Ce/Zr были заняты ионами Bi/Zr и их заселенность уточнялась с учетом того, что сумма заселенностей в каждой позиции равна 1. Уточнение было стабильным и дало удовлетворительные R-факторы (табл. 1, см. рис. 2).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Table 1. Crystallographic characteristics of ternary molybdate $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Параметры элементарной ячейки	Значение
a , Å	10,7756 (2)
c , Å	39,0464 (7)
V , Å ³	3926,4 (2)
2θ -interval, °	8–100
R_{wp} , %	5,47
R_p , %	4,01
R_{exp} , %	2,18
χ^2	2,51
R_B , %	2,77

Координаты атомов и длины основных связей приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Кристаллическая структура молибдата $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся Мо-тетраэдров и двух видов октаэдров – M1 и M2, с разными коэффициентами заселенности Bi и Zr в октаэдрах (Bi,Zr)O₆, соединенных друг с другом через общие кислородные вершины (рис. 4). Это является характерной особенностью данной группы молибдатов.

¹Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008. Available from: <http://algol.fis.uc.pt/jap/TOPAS%204-2%20Users%20Manual.pdf> [Accessed 15th September 2021].

Таблица 2. Дробные координаты атомов и параметры изотропного смещения (Å) $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Table 2. Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters (Å) $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Bi	0	0	0	2,24 (9)
Zr	0	0	1/4	0,5 (1)
Rb1	0	0	0,35412 (8)	3,8 (1)
Rb2	0,3885 (3)	0	1/4	2,7 (1)
Mo	0,3529 (2)	0,0614 (1)	0,03398 (3)	1,77 (8)
O1	0,186 (1)	0,042 (1)	0,0402 (3)	1,0 (3)
O2	0,4849 (6)	0,2265 (3)	0,0516 (1)	1,5 (4)
O3	0,364 (2)	-0,082 (1)	0,0518 (3)	5,0 (5)
O4	0,3992 (3)	0,0474 (4)	-0,00987 (8)	2,8 (4)

Таблица 3. Длины основных связей (Å) $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Table 3. Main bond lengths (Å) $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Мо-тетраэдр		Zr- и Bi-октаэдр	
Mo1—O1	1,721 (6)	Zr—O2 ^{II}	2,107 (4) x 6
Mo1—O2	1,770 (4)	Bi—O1 ^I	2,40 (1) x 6
Mo1—O3	1,75 (1)	—	—
Mo1—O4	1,811 (3)	—	—
<Mo1—O>	1,76	—	—
Rb(1)-полиэдр			
Rb1—O2 ^{II}	3,302 (5) x 3	Rb1—O3 ^{IV}	2,83 (1) x 3
Rb1—O4 ^{II}	3,017 (3) x 3	—	—
Rb(2)-кубооктаэдр			
Rb2—O2 ^{II}	3,222 (5) x 2	Rb2—O1 ^{II}	3,247 (12) x 2
Rb2—O3 ^{VI}	3,36 (1) x 2	Rb2—O3 ^V	3,17 (1) x 2
Rb2—O4 ^{IV}	2,966 (3) x 2	Rb2—O1 ^V	3,446 (12) x 2

Коды симметрии: I – -x, -y, -z; II – -x+2/3, -y+1/3, -z+1/3;
IV – -x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3; V – y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3;
VI – -y+1/3, -x+2/3, z+1/6.

Ранее нами был синтезирован таллиевый аналог висмутсодержащих молибдатов [16]. Сравнение фазовых диаграмм систем $\text{M}_2\text{MoO}_4 - \text{R}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ показывает, что фазообразование в них зависит от структуры молибдатов одновалентных элементов. Висмутсодержащие молибдаты – $\text{M}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Cs}, Z=6$), входят в обширную группу изоструктурных тройных молибдатов структурного типа $\text{K}_5\text{InHf}(\text{MoO}_4)_6$ [22]. В табл. 4 приведены кристаллографические характеристики тройных молибдатов $\text{M}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$). С увеличением ионного радиуса M^+ параметры и объемы элементарной ячейки увеличиваются.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены термические свойства синтезированных молибдатов $\text{M}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$. Как пример на рис. 5 приведена кривая ДСК $\text{K}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$, на которой зафиксировано два эндотермических эффекта: первый – при температуре 508 °С, второй – при 626 °С, соответствует температуре плавления.

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки тройных молибдатов состава $\text{M}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Table 4. Unit cell parameters of ternary molybdates $\text{M}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Соединение $R = \text{Cs}, Z=6$	Параметры элементарной ячейки			Источник
	a, Å	c, Å	V, Å ³	
$\text{K}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$	10,6180 (0)	37,6026(2)	3641,4(2)	[23]
$\text{Tl}_5\text{BiHf}(\text{MoO}_4)_6$	10,6801 (4)	38,5518(14)	38,083(2)	[16]
$\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$	10,7756 (2)	38,0464	3926,4 (2)	Данная работа
$\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$	10,9569 (2)	39,804(4)	41,384(4)	[16]

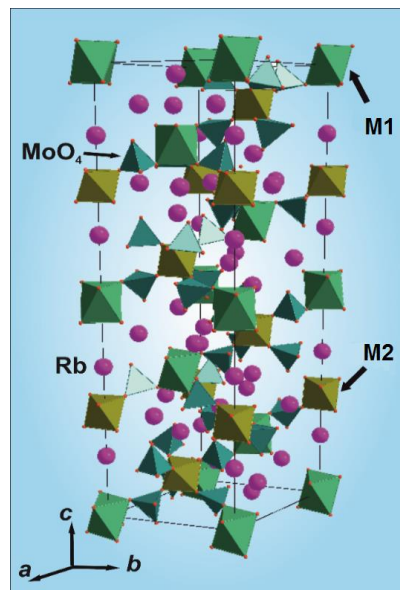


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Fig. 4. Crystal structure of $\text{Rb}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

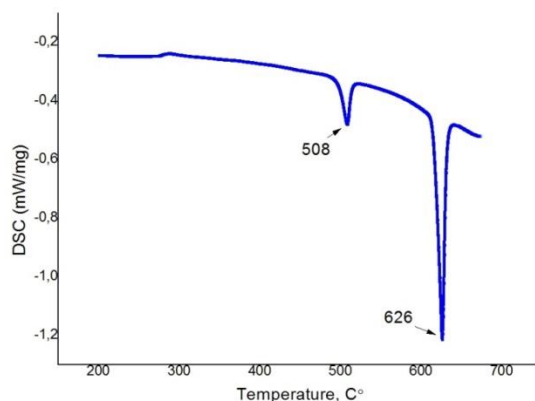


Рис. 5. Кривая ДСК $\text{K}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Fig. 5. DSC curve $\text{K}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$

Природа первого эндоэффекта была определена как фазовый переход. Температурные измерения включали 2 цикла нагревания и 2 цикла охлаждения образца (рис. 6). Смещение температур эндоэффекта при охлаждении и нагревании образца позволяет зафиксировать температурный гистерезис при 40 °С. Этот факт свидетельствует о том, что обнаруженный фазовый переход в $K_5BiZr(MoO_4)_6$ является переходом первого рода.

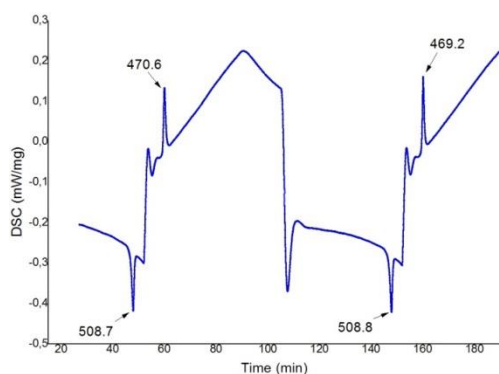


Рис. 6. Температурный цикл измерений $K_5BiZr(MoO_4)_6$

Fig. 6. Temperature measurement cycle $K_5BiZr(MoO_4)_6$

Получены и проанализированы колебательные спектры тройных молибдатов $M_5BiZr(MoO_4)_6$. Как пример в табл. 5 приведены частоты колебаний ИК- и КР-спектров $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ ($R \bar{3}c$, $Z=6$) – представителя изоструктурных висмутовых соединений структурного типа $K_5InHf(MoO_4)_6$ [22]. Анализ колебательных спектров $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ показал, что колебания, активные в ИК-спектре, не активны в комбинационном рассеянии и что они не совпадают. Это подчеркивает, что тройной молибдат $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ кристаллизуется в центросимметричной пр.гр. $R \bar{3}c$ [24].

Таблица 5. Частоты колебаний в ИК- и КР-спектрах тройного молибдата $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$

Table 5. Vibration frequencies in the IR and Raman spectra of ternary molybdate $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$

Частота колебаний, cm^{-1}		Отнесение [24]	
ИК	КР	ИК	КР
931	928	ν_1	ν_1
889			
781	741		
729	735	ν_3	ν_3
707	671		
401	576	ν_4	ν_4
—	295		
	261		
	254		
	226		ν_2
—	208		
—	197		либрация MoO_4
	166		
—	113		
	80		трансляция MoO_4
	35		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы тройные солевые системы $Rb_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и построены субсолидусные фазовые диаграммы.

Установлено образование в системе двух новых соединений составов $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$ и $Rb_2BiZr_2(MoO_4)_{6.5}$.

Методом Ритвельда уточнена структура $Rb_5BiZr(MoO_4)_6$.

Проведен сравнительный анализ фазовых диаграмм $M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и установлена трансформация фазовых диаграмм в зависимости от природы молибдатов одновалентных элементов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Isupov V. A. Binary molybdates and tungstates of mono and trivalent elements as possible ferroelastics and ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 320, no. 1. P. 63–90. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>.
2. Isupov V. A. Ferroelectric and ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 322, no. 1. P. 83–114. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>.
3. Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Kardash T. Yu., Stefanovich S. Yu., et al. New ferroelastic $K_2Sr(MoO_4)_2$: synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity // *Journal of Solid State Chemistry*. 2016. Vol. 237. P. 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011>.
4. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Pokholok K. V., et al. New double molybdate $Na_9Fe(MoO_4)_6$: synthesis, structure, properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 205. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.007>.
5. Savina A. A., Morozov V. A., Buzlukov A. L., Arapova I. Yu., Stefanovich S. Yu., Baklanova Ya. V., et al. New solid electrolyte $Na_9Al(MoO_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29, no. 20. P. 8901–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>.
6. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Y. L., et al. Nonstoichiometry in the systems $Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Co, Cd$), crystal structures of $Na_{3.36}Co_{1.32}(MoO_4)_3$, $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$ and $Na_{3.72}Cd_{1.14}(MoO_4)_3$, crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 253. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>.
7. Medvedeva N. I., Buzlukov A. L., Skachkov A. V.,

Savina A. A., Morozov V. A., Baklanova Ya. V., et al. Mechanism of sodium-ion diffusion in alluaudite-type $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ from NMR experiment and ab initio calculations // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123, no. 8. P. 4729–4738. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11654>.

8. Fan W., He Y., Long L., Gao Y., Liu F., Liu J. Multiplexed excitations $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ re-emitting phosphors with highly Eu^{3+} doping for white LED application // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol. 32, no. 5. P. 6239–6248. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05339-1>.

9. Wang Y., Song M., Xiao L., Li Q. Upconversion luminescence of Eu^{3+} and Sm^{3+} single-doped NaYF_4 and $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 238. 118203. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118203>.

10. Morozov V. A., Lazoryak B. I., Shmurak S. Z., Kiselev A. P., Lebedev O. I., Gauquelin N., et al. Influence of the structure on the properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ red phosphors // *Chemistry of Materials*. 2014. Vol. 26, no. 10. P. 3238–3248. <https://doi.org/10.1021/cm500966g>.

11. Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F. G., Yan B. Efficient red phosphors $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$: Eu^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ and Y) for white LEDs // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, no. 9. 095407. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/9/095407>.

12. Zhao C., Yin X., Huang F., Hang Y. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu^{3+} -doped $\text{M}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) red phosphors // *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. Vol. 184, no. 12. P. 3190–3194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.025>.

13. Pandey I. R., Karki S., Daniel D. J., Kim H. J., Kim Y. D., Lee M. H., et al. Crystal growth, optical, luminescence and scintillation characterization of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 860. 158510. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158510>.

14. Voron'ko Yu. K., Zharikov E. V., Lis D. A., Popov A. V., Smirnov V. A., Subbotin K. A., et al. Growth and spectroscopic studies of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ crystals: a new promising laser material // *Optics and Spectroscopy*. 2008. Vol. 105, no. 4. P. 538–546. <https://doi.org/10.1134/S0030400X08100081>.

15. Gao S., Zhu Z., Wang Y., You Z., Li J., Wang H., et al. Growth and spectroscopic investiga-

tions of a new laser crystal Yb^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ // *Optical Materials*. 2013. Vol. 36, no. 2. P. 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.018>.

16. Bazarova J. G., Logvinova A. V., Bazarov B. G. Phase relations in the $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--ZR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Y}$) systems // *Inorganic Materials*. 2020. Vol. 56, no. 12. P. 1278–1283. <https://doi.org/10.1134/S0020168520120043>.

17. Клевцова Р. Ф., Золотова Е. С., Глинская Л. А., Клевцов П. В. Синтез двойных молибдатов циркония и гафния с цезием и кристаллическая структура $\text{Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ // *Кристаллография*. 1980. Т. 25, N 5. С. 972–978.

18. Золотова Е. С., Подберезская Е. В., Клевцов П. В. Двойные молибдаты цезия с цирконием и гафнием $\text{CsM}(\text{IV})(\text{MoO}_4)_3$ // *Известия Сибирского отделения АН СССР*. 1976. Вып. 7. С. 93–95.

19. Лазоряк Б. И., Ефремов В. А. О строении пальмиеритоподобных $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Rb}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$ // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. N 2. С. 237–243.

20. Рыбакова Т. П., Трунов В. К. О двойных молибдатах $\text{Rb}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ // *Журнал неорганической химии*. 1971. Т. 16. № 1. Р. 277–281.

21. Gongorova L. I., Bazarov B. G., Chimitova O. D., Anshits A. G., Vereschagina T. A., Klevtsova R. F., et al. Crystal structure of a new ternary molybdate $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ // *Journal of Structural Chemistry*. 2012. Vol. 53, no. 2. P. 329–333. <https://doi.org/10.1134/S0022476612020175>.

22. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Базарова Ц. Т., Глинская Л. А., Фёдоров К. Н., Базарова Ж. Г. Синтез и кристаллическая структура тройного молибдата $\text{K}_5\text{InHf}(\text{MoO}_4)_6$ // *Журнал неорганической химии*. 2005. Т. 50, N 8. С. 1240–1243.

23. Базарова Ж. Г., Тушинова Ю. Л., Логвинова А. В., Базаров Б. Г., Доржиева С. Г., Базарова Ц. Т. Синтез, структура и свойства тройных молибдатов $\text{K}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ в системах $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} =$ трехвалентные элементы) // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. Т. 9, N 2. С. 202–211. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-202-211>.

24. Петров К. И., Полозникова М. Э., Шарипов Х. Т., Фомичев В. В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов: монография. Ташкент: Фан, 1990. 136 с.

REFERENCES

1. Isupov V. A. Binary molybdates and tungstates of mono and trivalent elements as possible ferroelastics and ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 2005; 320(1):63–90. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>.

2. Isupov V. A. Ferroelectric and ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements. *Ferroelectrics*. 2005; 322(1):83–114. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>.

3. Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Kardash T. Yu., Stefanovich S. Yu., et al. New ferroelastic $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$: synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016; 237:64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011>.

4. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Pokholok K. V., et al. New double molybdate $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6$: synthesis,

structure, properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;205:149–153. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.007>.

5. Savina A. A., Morozov V. A., Buzlukov A. L., Arapova I. Yu., Stefanovich S. Yu., Baklanova Ya. V., et al. New solid electrolyte $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity. *Chemistry of Materials*. 2017;29(20):8901–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>.

6. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Y. L., et al. Nonstoichiometry in the systems Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Co}, \text{Cd}$), crystal structures of $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Na}_{3.72}\text{Cd}_{1.14}(\text{MoO}_4)_3$, crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253:121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>.

7. Medvedeva N. I., Buzlukov A. L., Skachkov A. V., Savina A. A., Morozov V. A., Baklanova Ya. V., et al. Mechanism of sodium-ion diffusion in alluaudite-type $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ from NMR experiment and ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(8):4729–4738. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11654>.

8. Fan W., He Y., Long L., Gao Y., Liu F., Liu J. Multiplexed excitations $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ red-emitting phosphors with highly Eu^{3+} doping for white LED application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(5):6239–6248. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05339-1>.

9. Wang Y., Song M., Xiao L., Li Q. Upconversion luminescence of Eu^{3+} and Sm^{3+} single-doped NaYF_4 and $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. *Journal of Luminescence*. 2021;238:118203. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118203>.

10. Morozov V. A., Lazoryak B. I., Shmurak S. Z., Kiselev A. P., Lebedev O. I., Gauquelin N., et al. Influence of the structure on the properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ red phosphors. *Chemistry of Materials*. 2014;26(10):3238–3248. <https://doi.org/10.1021/cm500966g>.

11. Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F. G., Yan B. Efficient red phosphors $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$: Eu^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ and Y) for white LEDs. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(9):095407. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/9/095407>.

12. Zhao C., Yin X., Huang F., Hang Y. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu^{3+} -doped $\text{M}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) red phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(12):3190–3194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.025>.

13. Pandey I. R., Karki S., Daniel D. J., Kim H. J., Kim Y. D., Lee M. H., et al. Crystal growth, optical, luminescence and scintillation characterization of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;860:158510. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158510>.

14. Voron'ko Yu. K., Zharikov E. V., Lis D. A., Popov A. V., Smirnov V. A., Subbotin K. A., et al. Growth and spectroscopic studies of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ crystals: a new promising laser material. *Optics and Spectroscopy*. 2008;105(4):538–546. <https://doi.org/10.1134/S0030400X08100081>.

15. Gao S., Zhu Z., Wang Y., You Z., Li J., Wang H., et al. Growth and spectroscopic investigations of a new laser crystal Yb^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$. *Optical Materials*. 2013;36(2):505–508. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.018>.

16. Bazarova J. G., Logvinova A. V., Bazarov B. G. Phase relations in the Rb_2MoO_4 – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{ZR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Y}$) systems. *Inorganic Materials*. 2020;56(12):1278–1283. <https://doi.org/10.1134/S0020168520120043>.

17. Klevtsova R. F., Zolotova E. S., Glinskaya L. A., Klevtsov P. V. Synthesis of zirconium and hafnium double molybdates with cesium and the crystal structure of $\text{Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$. *Kristallografiya = Crystallography*. 1988;25(5):972–978. (In Russian).

18. Zolotova E. S., Podberezenskaya E. V., Klevtsov P. V. Double cobalt molybdates with zirconium and hafnium $\text{CsM}(\text{IV})(\text{MoO}_4)_3$. *Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya AN SSSR = Proceedings of the USSR Academy of Science, Siberian Branch*. 1976;7:93–95. (In Russian).

19. Lazoryak B. I., Efremov V. A. On the structure of palmyrite-like $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Rb}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$. *Kristallografiya = Crystallography*. 1986;31(2):237–243. (In Russian).

20. Rybakova T. P., Trunov V. K. On double molybdates $\text{Rb}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1971;16(1):277–281. (In Russian).

21. Gongorova L. I., Bazarov B. G., Chimitova O. D., Anshits A. G., Vereschagina T. A., Klevtsova R. F., et al. Crystal structure of a new ternary molybdate $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$. *Journal of Structural Chemistry*. 2012;53(2):329–333. <https://doi.org/10.1134/S0022476612020175>.

22. Bazarov B. G., Klevtsova R. F., Bazarova Ts. T., Glinskaya L. A., Fedorov K. N., Bazarova J. G. Synthesis and crystal structure of triple molybdate $\text{K}_5\text{InHf}(\text{MoO}_4)_6$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50(8):1240–1243. (In Russian).

23. Bazarova J. G., Tushinova Yu. L., Logvinova A. V., Bazarov B. G., Dorzhieva S. G., Bazarova Ts. T. Synthesis, structure and properties of triple molybdates of the $\text{K}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ composition in K_2MoO_4 – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ systems ($R = \text{trivalent elements}$). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biokhimiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2019;9(2):202–211. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-202-211>.

24. Petrov K. I., Poloznikova M. E., Sharipov H. T., Fomichev V. V. *Vibrational spectra of molybdates and tungstates*. Tashkent: Fan; 1990.136 p. (In Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ж. Г. Базарова,
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>

А. В. Логвинова,
инженер,
Байкальский институт природопользования
СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация;
лаборант,
Бурятский государственный университет
им. Д. Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
logvinova_alexandra@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9850-2719>

Б. Г. Базаров,
д.ф.-м.н., доцент,
ведущий научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования
СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация;
доцент,
Бурятский государственный университет
им. Д. Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
bazbg@rambler.ru; jbaz@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.10.2021.
Одобрена после рецензирования 15.11.2021.
Принята к публикации 30.11.2021.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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>

Alexandra V. Logvinova,
Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation;
Laboratory Assistant,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation;
logvinova_alexandra@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9850-2719>

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;
Associate Professor,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
bazbg@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests re-
garding 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 07.10.2021.
Approved after reviewing 15.11.2021.
Accepted for publication 30.11.2021.