



Получение, термические и диэлектрические характеристики $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

Сэсэгма Гэлэгжамсуевна Доржиева, Жибзема Гармаевна Базарова

Байкальский институт природопользования СО РАН,

г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна, bsesegma@mail.ru

Аннотация. Цель работы состояла в направленном синтезе новой фазы $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ и определении ее кристаллографических, термических и электрофизических свойств. Методом твердофазной реакции проведен направленный синтез фазы $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ в диапазоне температур 350–470 °С. Установлено, что синтезированное соединение $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) и согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии претерпевает размытый фазовый переход первого рода. Структура тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ состоит из MoO_4 -тетраэдров и октаэдрически координированных MO_6 -полиэдров. Для данной структуры характерно статистическое распределение атомов лития и циркония в позиции М ($M1 = 0,790 \text{ Zr} + 0,210 \text{ Li}$, $M2 = 0,877 \text{ Zr} + 0,123 \text{ Li}$). Атомы Rb располагаются в крупных пустотах тетраэдро-октаэдрического каркаса. Исследованы электрофизические свойства тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, обладающего каркасной структурой, благоприятной для ионного транспорта. Выявлена корреляция диэлектрических и термических характеристик в высокотемпературной области вблизи фазового перехода. Температурные и частотные зависимости электропроводности измерены в интервале температур 473–873 К в режимах нагрева и охлаждения в частотном диапазоне 1–10 кГц. Соединение обладает высокой термоактивированной проводимостью, достигающей при температуре 480 °С значения $1,48 \cdot 10^{-2} \text{ См К/см}$ с энергией активации в диапазоне 0,6–0,8 эВ. Спектры импеданса керамического образца $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ при различных температурах образуют хорошо сформированные полуокружности в низкочастотной области и неразрешенные дуги в высокочастотном регионе, изменяющиеся с повышением температуры. Эволюция мнимой части (Z'') как функции действительной части (Z') комплексного импеданса подобна поведению комплексного импеданса для соединений с ионной проводимостью.

Ключевые слова: молибдаты, фазовые равновесия, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия

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, термические и диэлектрические характеристики $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 4. С. 514–520. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-514-520>.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Synthesis, thermal and dielectric characteristics of $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

Sesegma G. Dorzhieva, Jibzema G. Bazarova

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

Corresponding author: Sesegma G. Dorzhieva, bsesegma@mail.ru

Abstract. This work addressed the directed synthesis of a new phase $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, along with the determination of its crystallographic, thermal and electrophysical properties. The directed synthesis of the $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ phase was carried out using the solid-state reaction in the temperature range of 350–470 °C.

According to differential scanning calorimetry, the synthesised compound $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, crystallised in trigonal form (space group $R\bar{3}c$, $Z = 6$), undergoes a diffused first-order phase transition. The structure of triple molybdate $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ comprises MoO_4 tetrahedra and octahedrally coordinated MO_6 -polyhedra. This structure is characterised by a statistical distribution of lithium and zirconium atoms in the M position ($M1 = 0.790 \text{ Zr} + 0.210 \text{ Li}$, $M2 = 0.877 \text{ Zr} + 0.123 \text{ Li}$). Rb atoms are located in the large voids of the tetrahedron-octahedral framework. The electrophysical properties of triple molybdate $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ having a scaffold structure favourable for ion transport, were studied. The correlation between dielectric and thermal characteristics in the high-temperature region near the phase transition was revealed. The temperature and frequency dependences of electrical conductivity were measured at 473–873 K in heating and cooling modes in the frequency range of 1–10 kHz. The compound exhibited a high thermally activated conductivity, reaching $1.48 \cdot 10^{-2} \text{ Cm K/cm}$ with activation energy in the range of 0.6–0.8 eV at a temperature of 480 °C. Well-shaped semicircles in the low-frequency region and unresolved arcs in the high-frequency region changing with increasing temperature were observed in the impedance spectra of ceramic $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ sample at various temperatures. The evolution of the imaginary part (Z'') as a function of the real part (Z') of the complex impedance resembled that of the complex impedance for compounds having ionic conductivity.

Keywords: molybdates, phase equilibria, X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry, impedance spectroscopy

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. Synthesis, thermal and dielectric characteristics of $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):514-520. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-4-514-520>.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе сложно-оксидных соединений в зависимости от их функциональных свойств могут найти применение при изготовлении материалов для оптических устройств, электронной техники, высокотемпературных сверхпроводников, магнитных материалов, компонентов топливных элементов и источников тока. Семейства молибдатов и вольфрамов, обладающие каркасной структурой, с наличием больших полостей характеризуются высокими значениями электропроводности, а также выраженными люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами [1–9].

Целью данной работы являлся направленный синтез новой фазы $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ и определение ее кристаллографических, термических и электрофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов использовали промышленные реактивы: Li_2MoO_4 , RbNO_3 и AgNO_3 (ч.), MoO_3 и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Синтез одновалентных молибдатов проводили взаимодействием соответствующих нитратов с MoO_3 при постепенном повышении температуры в интервале 673–823 K (100 ч). Для получения молибдата циркония использовали стехиометрическую смесь азотнокислого цирконила и MoO_3 , которую отжигали в интервале температур 673–1023 K в течение 80 ч. Отжиг образцов проводили ступенчато с шагом 10–50 K. Перед каждой термообработкой образцы гомогенизировали.

Образец изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США)

($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с программными пакетами Eva и TOPAS 4.2.

Для определения параметров элементарной ячейки полученного соединения по монокристалльным данным изоструктурного молибдата использовали массивы экспериментальных данных, собранных в интервале углов 2θ : 8–100°, полученных при температуре 300 K. Пиковые положения были определены программой EVA, доступной в пакете программ ПК DIFFRAC-ПЛЮС (Bruker, США). 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). Съёмка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Для электрофизических измерений порошок тройного молибдата был спрессован в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм под давлением 10 МПа. Полученные таблетки были отожжены при 723 K в течение 5 ч. Импедансная спектроскопия проводилась на LCR-анализаторе Z-1500J (ООО «Элинс», Россия). Перед проведением измерений на поверхность таблетки были нанесены электроды путем обжига платиновой пасты. Температурные и частотные зависимости диэлектрических параметров керамических образцов проанализированы в интервале температур 300–823 K и частотного диапазона 1–10 кГц в режимах нагрева и охлаждения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поликристаллический образец $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ был получен методом твердофазной реакции путем многоступенчатого отжига в муфельной печи на воздухе в интервале температур 350–470 °C

в течение 100 ч. Для определения чистоты полученной фазы образец был исследован методом рентгенофазового анализа и ДСК.

Анализ положения и интенсивностей рефлексов новой фазы $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ на дифрактограмме показал изоструктурный характер этого соединения тройному молибдату $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, который кристаллизуется в тригональной симметрии пр. гр. R3c [10].

Проведено индиферирование и определение параметров элементарной ячейки $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$. Анализ дифрактограммы показан на рис. 1. Размеры тригональной элементарной ячейки: $a = 10,6830(4) \text{ \AA}$, $c = 38,337(1) \text{ \AA}$, объем $V = 3789,1(3) \text{ \AA}^3$. Структура состоит из MoO_4 -тетраэдров и октаэдрически координированных MO_6 -полиэдров. Для данной структуры характерно статистическое распределение атомов лития и циркония в позиции M ($M1 = 0,790 \text{ Zr} + 0,210 \text{ Li}$, $M2 = 0,877 \text{ Zr} + 0,123 \text{ Li}$), как в изоструктурном соединении. Атомы Rb располагаются в крупных пустотах тетраэдро-октаэдрического каркаса (рис. 2).

Методом ДСК определяли температуры фазовых переходов и плавления синтезированного соединения. Термограммы полученных соединений характеризуются наличием эндотермических эффектов при температурах 462°C (735 K) и 594°C (867 K), соответствующие температурам фазового перехода и плавления (рис. 3). Изменение направления температурной развертки позволило обнаружить температурный гистерезис. ДСК, проведенная при двойном нагреве и охлаждении без плавления, выявила эндотермический эффект при температуре 462°C (735 K) и экзотермический эффект при 413°C (686 K) на кривой ДСК при охлаждении (рис. 4). Этот факт свидетельствует о том, что обнаруженный фазовый переход в соединении является переходом первого рода.

Изучены температурно-частотные зависимости проводимости σ $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ в координатах Аррениуса в режимах нагрева и охлаждения в диапазоне частот 1–10 Гц (рис. 5). Установлено, что рассматриваемое соединение претерпевает размытый фазовый переход первого рода, что согласуется с данными ДСК. При высоких температурах проводимость существенно не зависит от частоты, и ее значения достигают величин $1,48 \cdot 10^{-2} \text{ СмК/см}$

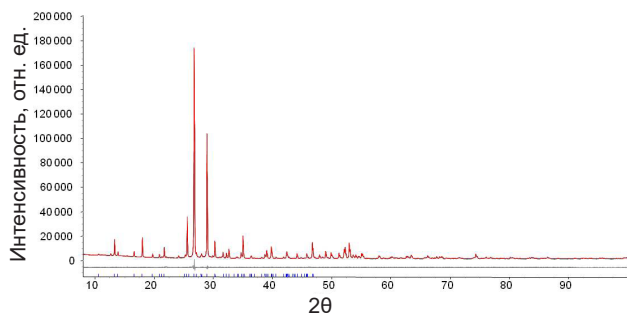


Рис. 1. Измеренная, вычисленная и разностная дифрактограммы $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

Fig. 1. Measured, calculated, and difference diffraction patterns of $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

при энергии активации $E_a = 0,4\text{--}0,6 \text{ эВ}$, что позволяет рассматривать эту фазу как перспективный твердый электролит [11–17].

Графики комплексного импеданса $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ при различных температурах приведены на рис. 6. Поведение годографов для этой фазы импеданса меняется с повышением температуры. Кривые характеризуются хорошо сформированными полу-

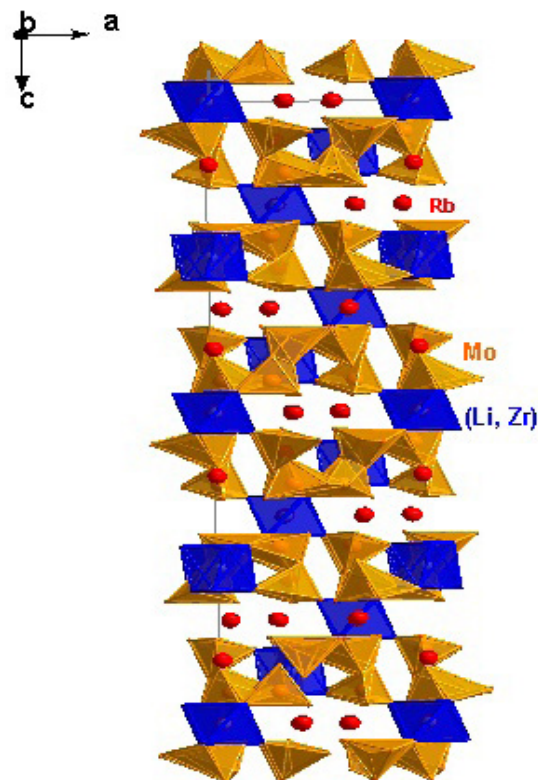


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ вдоль оси b

Fig. 2. Crystal structure of $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ along the b axis

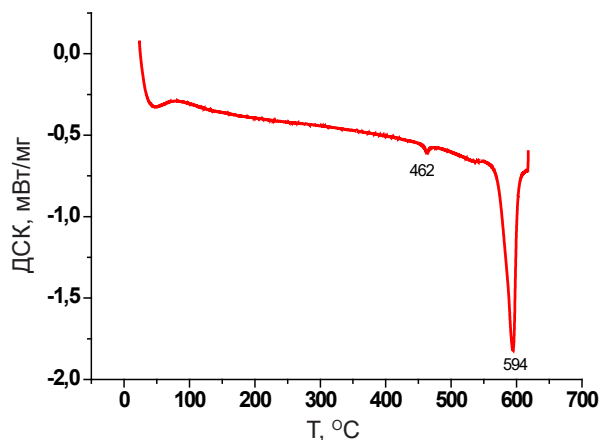


Рис. 3. Кривая нагрева дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ в режиме нагрева

Fig. 3. Heating curve of differential scanning calorimetry $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ in heating mode

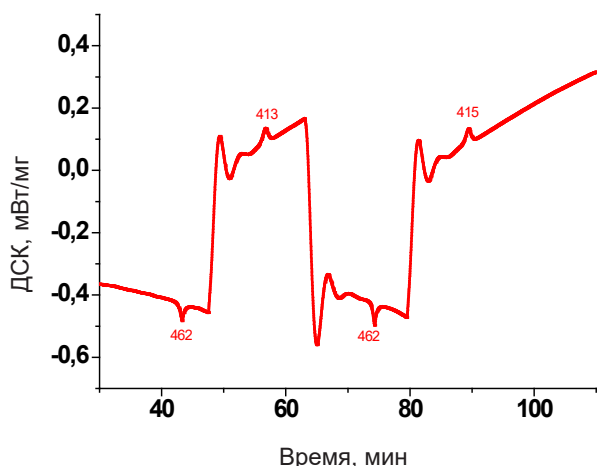


Рис. 4. Фрагмент кривой дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ в режиме нагрев–охлаждение–нагрев–охлаждение
Fig. 4. Fragment of the differential scanning calorimetry curve for $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ in heating–cooling–heating–cooling mode

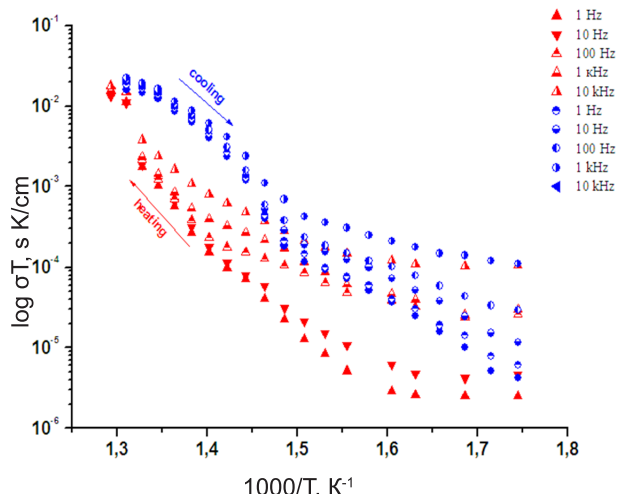


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости проводимости тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ при различных частотах 1–10 кГц в режиме нагрев–охлаждение
Fig. 5. Temperature-frequency dependences of the conductivity of ternary molybdate $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

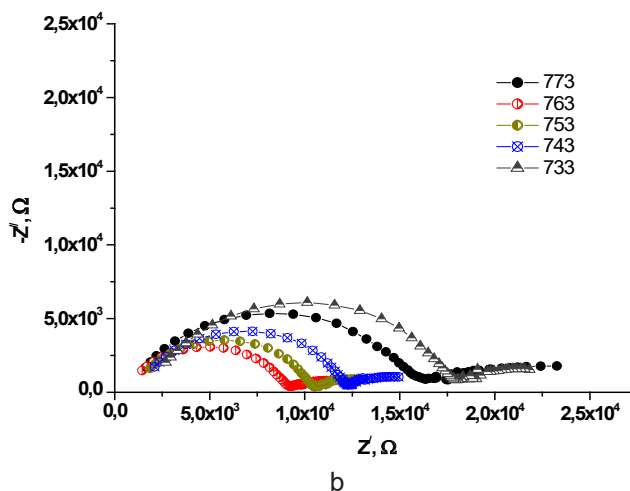
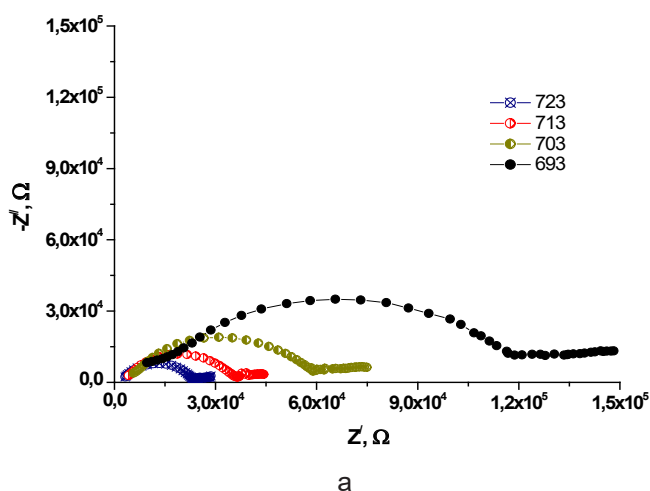


Рис. 6. Спектры импеданса при различных температурах в диапазоне 693–723 К (а) и 733–773 К (б)
Fig. 6. Impedance spectra at different temperatures in the range of 693–723 K (a) and 733–773 K (b) at different frequencies of 1–10 kHz in the heating–cooling regime

окружностями в низкочастотной области и неразрешенными дугами в высокочастотном диапазоне. Ближе к температуре фазового перехода происходит сужение низкочастотной области и формирование более четких дуг. Эволюция мнимой части (Z'') как функции действительной части (Z') комплексного импеданса подобна поведению комплексного импеданса, описанных для соединений с ионной проводимостью [18–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом твердофазного синтеза получена новая фаза тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$. Определены оптимальные условия синтеза и температуры фазовых переходов синтезированного $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$. Установлено,

что молибдат $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. R3c), определены его кристаллографические характеристики. Наличие в структуре каналов, подходящих для передвижения ионов, является предпосылкой для ионопроводящих свойств и использования рассматриваемых соединений в качестве перспективных твердых электролитов. Выявлены корреляции диэлектрических параметров и термических свойств исследуемой фазы вблизи фазового перехода. Электрофизические измерения керамической фазы $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, представленные в виде графиков Аррениуса и годографов импеданса, показали высокую термоактивированную проводимость, достигающую значений порядка 10^{-2} СмК/см, и характер кривых, сопоставимых с соединениями с ионопроводящими свойствами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zouaoui M., Jendoubi I., Faouzi Zid M., Bourguiba N. F. Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $\text{Na}_{0.24}\text{Ti}_{1.44}(\text{MoO}_4)_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2021. Vol. 300. P. 122221. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122221>.
2. Tolstov K. S., Politov B. V., Zhukov V. P., Chul'kov E. V., Kozhevnikov V. L. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, where $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$, and Ni // *Materials Letters*. 2022. Vol. 316, no. 1. P. 132039. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132039>.
3. Jansi R. B., Swathi S., Yuvakkumar R., Ravia G., Rajalakshmi R., Al-Sehemi A. G., et al. Samarium doped barium molybdate nanostructured candidate for supercapacitors // *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 56. P. 105945. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105945>.
4. Кожевникова Н. М. Синтез и исследование фазы переменного состава $\text{Na}_{1-x}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.4$ со структурой насикона // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83. N 3. С. 386–390.
5. Кожевникова Н. М., Батуева С. Ю., Гадиров Р. М. Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Sc}(\text{Lu})_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), легированных ионами Eu^{3+} // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. N 5. С. 482–487. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18050081>.
6. 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. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010048>.
7. Gomes E. O., Gracia L., Santiago A., Tranquilin R. L., Motta F. V., Amoresi R. A. C., et al. Structure, electronic properties, morphology evolution, and photocatalytic activity in PbMoO_4 and $\text{Pb}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) solid solutions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22. P. 25876–25891. <https://doi.org/10.1039/d0cp04596a>.
8. Grissa R., Martinez H., Pele V., Cotte S., Pecquernard B., Cras F. L. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the electrochemical behaviour of iron molybdate thin films in lithium and sodium cells // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 342. P. 796–807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.117>.
9. Gurgel G. M., Lovisa L. X., Pereira L. M., Motta F. V., Li M. S., Longo E., et al. Photoluminescence properties of (Eu, Tb, Tm) codoped PbMoO_4 obtained by sonochemical synthesis // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 700. P. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.409>.
10. Солодовников С. Ф., Балсанова Л. В., Базаров Б. Г. Фазовые равновесия в системе Rb_2MoO_4 – Li_2MoO_4 – $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и кристаллическая структура $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ // *Журнал неорганической химии*. 2003. Т. 48. N 7. С. 1197–1201.
11. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molokev M. S., Solodovnikova Z. A., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., et al. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $\text{Rb}_7\text{Ag}_{5-3x}\text{Sc}_{2+x}(\text{XO}_4)_9$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 305. P. 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>.
12. Buzlukov A. L., Medvedeva N. I., Baklanova Y. V., Skachkov A. V., Savina A. A., Animitsa I. E., et al. Sodium-ion diffusion in alluaudite $\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ // *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 351. P. 115328. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115328>.
13. Bazarova J. G., Logvinova A. V., Bazarov B. G., Tushinova Yu. L., Dorzhieva S. G., Temuujin J. Synthesis of new triple molybdates $\text{K}_5\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}$) in the K_2MoO_4 – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ systems, their structure and electrical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 741. P. 834–839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.208>.
14. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., et al. New triple molybdate $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$: synthesis, framework crystal structure and ion transport behavior // *Acta Crystallographica C*. 2018. Vol. 74, no. 12. P. 1603–1609. <https://doi.org/10.1107/S2053229618014717>.
15. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Yu. L., et al. Nonstoichiometry in the systems Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cd}$), 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. Vol. 253. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>.
16. Sebastian L., Piffard Y., Shukla A. K., Taulelle F., Gopalakrishnan J. Synthesis, structure and lithium-ion conductivity of $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{M}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M-III} = \text{Cr}, \text{Fe}$) // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. Vol. 13. P. 1797–1802. <https://doi.org/10.1039/b301189e>.
17. Roszbach A., Tietza F., Grieshammer S. Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 391. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.059>.
18. Dorzhieva S. G., Bazarova J. G., Bazarov B. G. Exploration of phase equilibria in the triple molybdate system, electrical properties of new $\text{Rb}_5\text{M}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}$) phases // *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2021. Vol. 42. P. 824–830. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00927-4>.
19. Dhiaf M., Megdiche B. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.128>.

20. Mhiri M., Badri A., Lopez M. L., Pico C., Ama-

ra M. B. Synthesis, crystal structure, magnetic properties and ionic conductivity of $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ (M = Ni, Zn) // *Ionics*. 2015. Vol. 21. P. 2511–2522. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1439-6>.

REFERENCES

1. Zouaoui M., Jendoubi I., Faouzi Zid M., Bourguiba N. F. Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $\text{Na}_{0.24}\text{Ti}_{1.44}(\text{MoO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;300:122221. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122221>.
2. Tolstov K. S., Politov B. V., Zhukov V. P., Chul'kov E. V., Kozhevnikov V. L. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates $\text{Sr}_2\text{MMo}_{6-\delta}$, where M=Mn, Co, and Ni. *Materials Letters*. 2022;316(1):132039. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132039>.
3. Jansi R. B., Swathi S., Yuvakkumar R., Ravia G., Rajalakshmi R., Al-Sehemi A. G., et al. Samarium doped barium molybdate nanostructured candidate for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2022;56:105945. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105945>.
4. Kozhevnikova N. M. Synthesis and study of the variable-composition phase $\text{Na}_{1-x}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.4$, with nasicon structure. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;83(3):386–390. (In Russian).
5. Kozhevnikova N. M., Batueva S. Yu., Gadirov R. M. Luminescent properties of $\text{K}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Sc}(\text{Lu})_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), solid solutions doped with Eu^{3+} ions. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*. 2018;54(5):482–487. (In Russian). <https://doi.org/10.7868/S0002337X18050081>.
6. Dorzhieva S. G., Sofich D. O., Bazarov B. G., Shendrik R. Yu., Bazarova Zh. G. Optical properties of molybdates with a combination of rare earth elements. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*. 2021;57(1):57–62. (In Russian). <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010048>.
7. Gomes E. O., Gracia L., Santiago A., Tranquilin R. L., Motta F. V., Amoresi R. A. C., et al. Structure, electronic properties, morphology evolution, and photocatalytic activity in PbMoO_4 and $\text{Pb}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020;22:25876–25891. <https://doi.org/10.1039/d0cp04596a>.
8. Grissa R., Martinez H., Pele V., Cotte S., Pecquenard B., Cras F. L. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the electrochemical behaviour of iron molybdate thin films in lithium and sodium cells. *Journal of Power Sources*. 2017;342:796–807. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.117>.
9. Gurgel G. M., Lovisa L. X., Pereira L. M., Motta F. V., Li M. S., Longo E., et al. Photoluminescence properties of (Eu, Tb, Tm) codoped PbMoO_4 obtained by sonochemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;700:130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.409>.
10. Solodovnikov S. F., Balsanova L. V., Bazarov B. G. Phase equilibria in the $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ system and the crystal structure of $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})$ (MoO_4)₆. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2003;48(7):1197–1201. (In Russian).
11. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molochev M. S., Solodovnikova Z. A., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., et al. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $\text{Rb}_7\text{Ag}_{5-3x}\text{Sc}_{2+3x}(\text{XO}_4)_9$ (X = Mo, W). *Journal of Solid State Chemistry*. 2022;305:122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>.
12. Buzlukov A. L., Medvedeva N. I., Baklanova Y. V., Skachkov A. V., Savina A. A., Animitsa I. E., et al. Sodium-ion diffusion in alluaudite $\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$. *Solid State Ionics*. 2020;351:115328. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115328>.
13. Bazarova J. G., Logvinova A. V., Bazarov B. G., Tushinova Yu. L., Dorzhieva S. G., Temuujin J. Synthesis of new triple molybdates $\text{K}_2\text{RZr}(\text{MoO}_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc) in the $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ systems, their structure and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;741:834–839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.208>.
14. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., et al. New triple molybdate $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$: synthesis, framework crystal structure and ion transport behavior. *Acta Crystallographica C*. 2018;74(12):1603–1609. <https://doi.org/10.1107/S2053229618014717>.
15. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Yu. L., et al. Nonstoichiometry in the systems $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ (M = Co, 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>.
16. Sebastian L., Piffard Y., Shukla A. K., Taulelle F., Gopalakrishnan J. Synthesis, structure and lithium-ion conductivity of $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{M}(\text{MoO}_4)_3$ (M-III = Cr, Fe). *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13:1797–1802. <https://doi.org/10.1039/b301189e>.
17. Roszbach A., Tietza F., Grieshammer S. Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials. *Journal of Power Sources*. 2018;391:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.059>.
18. Dorzhieva S. G., Bazarova J. G., Bazarov B. G. Exploration of phase equilibria in the triple molybdate system, electrical properties of new $\text{Rb}_5\text{M}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ (M = Ag, Na) phases. *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42:824–830. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00927-4>.
19. Dhiaf M., Megdiche B. 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.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.128>.

20. Mhiri M., Badri A., Lopez M. L., Pico C., Amara M. B. Synthesis, crystal structure, magnetic properties and

ionic conductivity of $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ (M = Ni, Zn). *Ionics*. 2015;21:2511-2522. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1439-6>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

С. Г. Доржиева,

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>

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>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 27.10.2022.
Одобрена после рецензирования 24.11.2022.
Принята к публикации 30.11.2022.

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>

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>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

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 27.10.2022.
Approved after reviewing 24.11.2022.
Accepted for publication 30.11.2022.