

УДК 546.77:546.36

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ ЦЕЗИЯ, ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

^{1,2}Базаров Б.Г., ¹Доржиева С.Г., ³Намсараева Т.В., ^{1,2}Базарова Ж.Г.

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru;

²ФГОУ ВПО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ, e-mail: bazbg@rambler.ru;

³Центр гигиены и эпидемиологии Республики Бурятия, Улан-Удэ, e-mail: bambrusha@mail.ru

Представлены данные по фазообразованию в тройных солевых молибдатных системах, содержащих цезий и трех-четыревалентные элементы. Системы $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R = Al, Cr, Sc, In$) изучены методом рентгенофазового анализа в субсолидусной области 500–550 °С. При исследовании фазовых равновесий в молибдатных системах установлено образование изоструктурного ряда молибдатов с молибдным соотношением исходных компонентов 1:1:1 $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$ ($R =$ трехвалентные элементы). Исследованные системы разделили на группы: 1 – Al; 2 – Cr, In, Sc. Синтезированы ряды тройных молибдатов с четырехвалентными катионами $M = Zr, Ti$ состава $CsRM_{0,5}(MoO_4)_3$ ($R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V$). Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений. Соединения кристаллизуются в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}$, их характеристики зависят от ионного радиуса трехвалентного элемента.

Ключевые слова: молибдаты, цезий, фазообразование, система, синтез, структура

TRIPLE MOLYBDATES OF CESIUM, THREE- AND FOUR-VALENT ELEMENTS: PHASE FORMATION, STRUCTURE AND PROPERTIES

^{1,2}Bazarov B.G., ¹Dorzheeva S.G., ³Namsaraeva T.V., ^{1,2}Bazarova Zh.G.

¹Baikal Institute of Nature Management of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru;

²Buryat State University, Ulan-Ude, e-mail: bazbg@rambler.ru;

³Center of Hygiene and Epidemiology of Buryatia Republic, Ulan-Ude, e-mail: bambrusha@mail.ru

The data on phase formation in ternary molybdate salt systems containing cesium, three- and four-valent elements are presented. The $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R = Al, Cr, Sc, In$) systems by X-ray analysis in subsolidus region 500–550 °C were studied. Studies of the phase equilibria in molybdate systems have revealed the formation of isostructural series of molybdates $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$ ($R =$ three-valent elements) with initial molar ratio of 1:1:1. The studied systems have divided into groups: 1 – Al; 2 – Cr, In, Sc. The series of triple molybdates with four-valent cations $M = Zr, Ti$ of composition $CsRM_{0,5}(MoO_4)_3$ ($R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V$) are synthesized. The crystallographic and thermal characteristics of the synthesized compounds are determined. The compounds crystallize in the trigonal system with space group $R\bar{3}$, their characteristics depend on of the ionic radius of three-valent element.

Keywords: molybdates, cesium, phase formation, system, synthesis, structure

Молибденсодержащие оксидные соединения щелочных металлов обладают с научной и прикладной точек зрения ценными физическими свойствами (сегнетоэлектрическими, магнитными, ионопроводящими и др. [1–3, 5, 8–10]), поэтому весьма эффективно исследуются в последние десятилетия. К одной из таких групп соединений относятся цезийсодержащие тройные молибдаты. Синтез новых тройных молибдатов и всестороннее исследование их физических свойств способствуют выяснению природы и условий, благоприятствующих проявлению этих свойств. В настоящей работе приведены данные по фазообразованию в тройных солевых системах, содержащих цезий и трех-четыревалентные элементы, получению и caracteriza-

ции тройных молибдатов $CsRM_{0,5}(MoO_4)_3$ ($R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V$; $M = Zr, Ti$).

Материалы и методы исследования

Для синтеза в качестве исходных соединений в работе использовали: Cs_2MoO_4 («х.ч.»), $Al_2(MoO_4)_3$ («х.ч.»), $Zr(MoO_4)_2$, полученный отжигом ZrO_2 («х.ч.») и MoO_3 («ч.д.а.») (400–750 °С, 100 ч), а также оксиды TiO_2 (99,9%) и Ga_2O_3 («х.ч.»). Молибдаты трехвалентных металлов $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Cr, In, Sc$) получали в результате отжига соответствующих оксидов (содержание основного компонента не менее 99,9%) и нитратов («х.ч.») с триоксидом молибдена в течение 100–200 ч, при 350–800 °С. Однофазные керамические фазы тройных молибдатов были получены из соответствующих средних молибдатов и/или оксидов в интервале температур 350–700 °С. Фазообразование изучено методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области. Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи

рентгенофазового анализа на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker с использованием CuK_α -излучения в геометрии Брэгга-Брентано с линейным детектором Vantec. С помощью программ FullProff с пакетом программ WinPLOTR [12] по монокристалльным данным изоструктурных соединений вычислены и уточнены кристаллографические характеристики. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла 15–20 мг, скорость подъема температуры 10 К/мин. Образцом сравнения служил прокаленный Al_2O_3 .

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--}Zr(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{In}$) в субсолидусной области 500–550 °С представлены на рис. 1, а–б [9, 10]. По характеру фазовых равновесий система с трёхвалентным элементом Al имеет отличие. Исследованные системы можно разделить на группы: 1 – Al; 2 – Cr, In, Sc. В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}Al_2(\text{MoO}_4)_3\text{--}Zr(\text{MoO}_4)_2$ образуются две фазы $\text{Cs}_5\text{AlZr}(\text{MoO}_4)_6$ (S_1) и $\text{CsAlZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ (S_2). В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--}Zr(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Cr}, \text{Sc}, \text{In}$) также синтезированы тройные молибдаты $\text{Cs}_5RZr(\text{MoO}_4)_6$ (S_1) и $\text{CsRZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ (S_2).



Для соединений $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$:

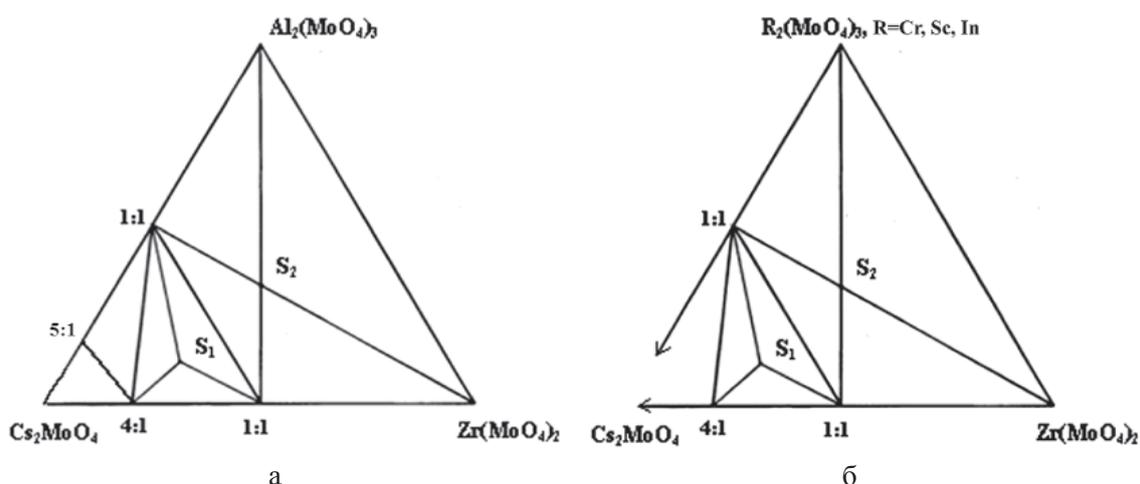
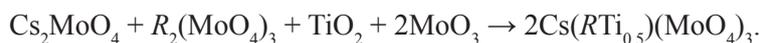


Рис. 1. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем:

а – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}Al_2(\text{MoO}_4)_3\text{--}Zr(\text{MoO}_4)_2$;

б – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--}Zr(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Cr}, \text{Sc}, \text{In}$) при 500–550 °С

При исследовании фазовых равновесий в молибдатных системах установлено образование изоструктурного ряда молибдатов с молярным соотношением исходных компонентов 1:1:1 $\text{CsRZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R =$ трехвалентные элементы). Соединение данного состава получено со всеми трехвалентными элементами за исключением висмута. Изоструктурные тройные молибдаты с галлием получены из соответствующих оксидов галлия и молибдена со средними молибдатами. Тройной молибдат $\text{CsVZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ получен в условиях вакуума при температуре 550 °С.

При использовании в качестве четырехвалентного катиона Ti получены керамические фазы состава $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) [9, 10].

Синтезированы ряды тройных молибдатов с четырехвалентными катионами $M = \text{Zr}, \text{Ti}$ состава $\text{CsRM}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Cr}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{V}$). Оптимальные условия синтеза для $\text{CsRZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ – конечная температура синтеза 680–700 °С, время отжига $t = 100$ ч и $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ – 580–600 °С ($t = 150$ ч). Химические реакции при синтезе соединений $\text{CsRZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_6$ из стехиометрической смеси средних молибдатов протекают по схеме

Все полученные тройные молибдаты представляют собой поликристаллические вещества разнообразных оттенков, нерастворимые в воде и обычных органических растворителях (этиловый спирт, бензол, толуол, четыреххлористый углерод, ацетон). В концентрированных и разбавленных азотной и соляной кислотах растворяются при комнатной температуре.

Монокристалл тройного молибдата $\text{CsAlZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_6$ получен методом раствор-расплавной кристаллизации [6]. Структура решена в пространственной группе $R\bar{3}$. Выявлено статистическое распределение атомов трехвалентного катиона и циркония по девятикратной (в 1) позиции $M(1)$. Коэффициент заселенности позиции $M(1) = 2/3R + 1/3Zr$. Статистически-распределенные катионы трехвалентного элемента и циркония в позиции $M(1)$ имеют октаэдрическую координацию по кислороду. Низкозарядные щелочные катионы цезия расположены внутри крупных полиэдров – 12-вершинников.

Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой трехмер-

ный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся MoO_4 -тетраэдров и октаэдров MO_6 , соединяющихся друг с другом через общие O-вершины. Пространство, занимаемое двумя Cs-полиэдрами на близких расстояниях, можно рассматривать как единую полость, в которой каждый атом Cs имеет возможность занимать две расщепленные по оси z позиции. Основной особенностью структуры можно считать наличие вдоль оси z широких каналов, в которых размещаются катионы цезия (рис. 2). Следует отметить, что грани из 3 атомов кислорода не могут служить препятствием при перемещении атомов Cs вдоль канала, поскольку расстояние между ними превышает удвоенную сумму ионных радиусов Cs [11]. Следовательно, имеются структурные предпосылки ионопроводящих свойств в синтезированных соединениях.

Результаты структурного анализа соединения $\text{CsAlZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ положены в основу индексирования рентгенограмм изоструктурных соединений $\text{CsRZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ (R – трехвалентные элементы).

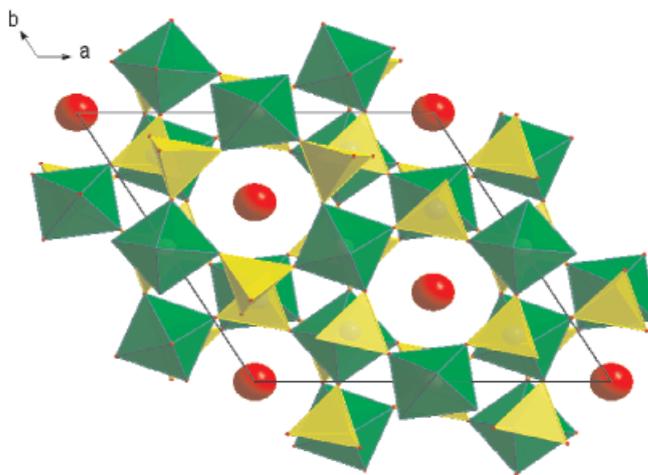


Рис. 2. Кристаллическая структура – проекция слоя на плоскость (001)

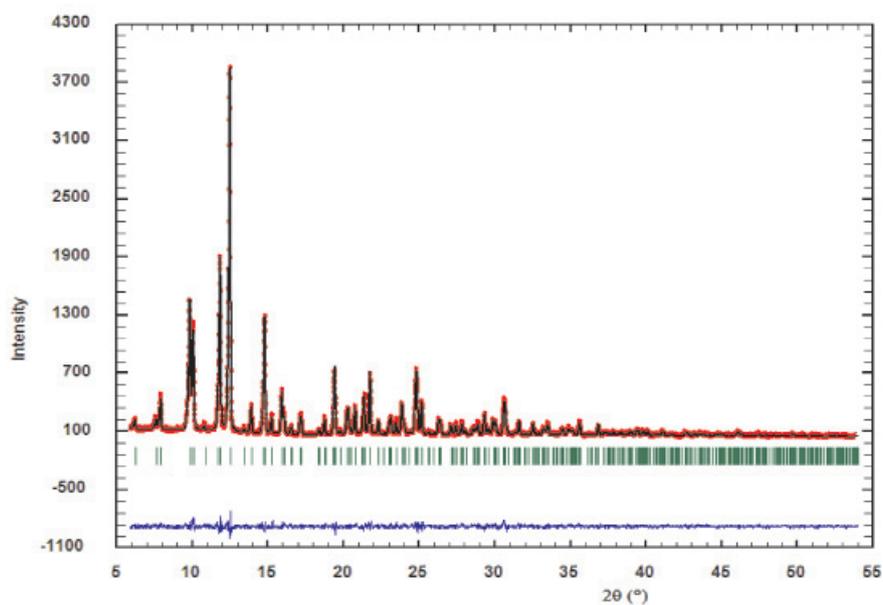
Таблица 1
Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Cs}(\text{RZr}_{0,5})(\text{MoO}_4)_3$

Соединение	Параметры элементарной ячейки			$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
$\text{CsAlZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$	12,9441(2)	12,0457(4)	1747,86(7)	800
$\text{CsCrZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$	13,004(4)	12,099(5)	1771,96(4)	805
$\text{CsGaZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$	13,061(4)	12,094(4)	1786,73(9)	810
$\text{CsVZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$	13,116(9)	12,185(3)	1810,68(5)	750
$\text{CsScZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$	13,395(2)	12,216(2)	1898,12(4)	850
$\text{CsInZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$	13,427(4)	12,247(5)	1912,13(11)	865

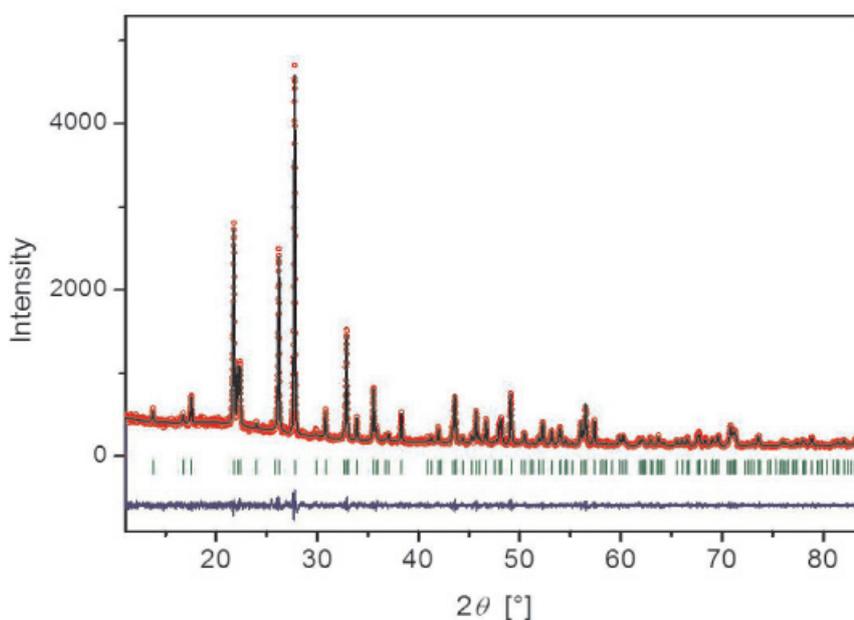
В табл. 1 представлены результаты индирования рентгенограмм с использованием программы FullProf и термические характеристики тройных молибдатов. Температуры плавления полученных соединений определяли по данным ДСК и визуальной политермией. Все полученные тройные молибдаты плавятся инконгруэнтно.

Определены кристаллографические и термические характеристики синтезиро-

ванных соединений состава $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) (табл. 2). Показано соответствие между измеренной и вычисленной рентгенограммами на примере $\text{CsCrZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 3 а, б). Соединения кристаллизуются в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}, Z = 6$. Объем элементарной ячейки возрастает с увеличением ионного радиуса R трехвалентного элемента.



а



б

Рис. 3. Измеренные и вычисленные рентгенограммы тройных молибдатов:
а – $\text{CsCrZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$; б – $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики соединений $CsRTi_{0,5}(MoO_4)_3$

Соединение	Параметры элементарной ячейки, Å	$T_{пл}$, °C
$CsAlTi_{0,5}(MoO_4)_3$	$a = 12,6219(3)$ $c = 11,7154(5)$	722
$CsCrTi_{0,5}(MoO_4)_3$	$a = 12,8340(1)$ $c = 12,0056(1)$	741
$CsGaTi_{0,5}(MoO_4)_3$	$a = 12,8458(3)$ $c = 12,0100(3)$	652
$CsScTi_{0,5}(MoO_4)_3$	$a = 13,1539(3)$ $c = 12,1680(4)$	780
$CsInTi_{0,5}(MoO_4)_3$	$a = 13,2013(3)$ $c = 12,2190(5)$	763

Заключение

Представлены результаты исследований молибдатных систем $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R = Al, Cr, Sc, In$). В исследованных системах установлено образование молибдатов формульного состава $CsRZr_{0,5}(MoO_4)_3$. Методом твердофазных реакций на воздухе синтезированы ряды тройных молибдатов с четырехвалентными катионами $M = Zr, Ti$ состава $CsRM_{0,5}(MoO_4)_3$ ($R = Al, Cr, In, Sc, Ga, V$). Рентгенографически установлено, что образцы состоят из тригональной фазы, определены параметры и объем элементарной ячейки, температуры плавления синтезированных соединений. При увеличении ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду соединений наблюдается увеличение температуры плавления и кристаллографических характеристик. Синтезированные цирконийсодержащие тройные молибдаты обладают более высокими температурами синтеза и плавления. Это свидетельствует о роли размерного фактора катионов в формировании структуры и свойств.

Список литературы

1. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др. // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50. – № 8. – С. 1240–1243.

2. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др. // Журн. структурн. химии. – 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 1038–1043.

3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Аншиц А.Г., Верещагина Т.А., Курбатов Р.В., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – № 9. – С. 1585–1589.

4. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52. – № 9. – С. 1552–1556.

5. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 6 – С. 1020–1022.

6. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 244–249.

7. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Базарова Ж.Г. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2009. – № 3. – С. 96–99.

8. Dorzhieva S. G., Bazarov B.G., Subanakov A.K., Bazarova J.G. // J. Sol. St. Chem. – 2013. – Vol. 199. – P. 21–26.

9. Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A., Kamentsev K.E., Bazarova J.G. // Sol. St. Commun. – 2015. – Vol. 217. – P. 25–27.

10. Sarapulova A.E., Bazarov B., Namsaraeva T., Dorzhieva S., Bazarova J., Grossman V., Bush A.A., Antonyshyn I., Schmidt M., Bell A.M.T., Knapp M., Ehrenberg H., Eckert J., Mikhailova D. // J. of Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – Issue: 4. – P. 1763–1773.

11. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – A. 32. – P. 75.

12. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118.