

УДК 546.77

## ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ ЦЕЗИЕВОГО РЯДА

<sup>1</sup>Доржиева С.Г., <sup>1,2</sup>Базаров Б.Г., <sup>1</sup>Намсараева Т.В., <sup>1,2</sup>Базарова Ж.Г.

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования Сибирского отделения

Российской академии наук, Улан-Удэ;

<sup>2</sup>ФГОУ ВПО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Получены железосодержащие двойные и тройные молибдаты цезиевого ряда, определены их кристаллографические, термические, спектроскопические и магнитные характеристики. Установлено, что соединения кристаллизуются в разных структурных типах. Двойной молибдат  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/m$ ),  $\text{Cs}_3\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  – в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6_3$ ),  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  – в тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}$ ). Тройные молибдаты  $\text{Cs}_3\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  охарактеризованы методами ИК-, КР-спектроскопии и электронной микроскопии. Изучены магнитные свойства тройного молибдата  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  и выявлено наличие упорядоченных магнитных взаимодействий в магнитно-разбавленных системах.  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  парамагнитен до 5 К с парамагнитным моментом  $6,05 \mu_B$ , который является типичным для высокоспинового иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Зависимость магнитной восприимчивости при 2 К показывает гистерезис с коэрцитивностью 0,02 Т.

**Ключевые слова:** молибдат, железо, структура, магнитные свойства

## IRON-CONTAINING DOUBLE AND TRIPLE MOLYBDATES OF CESIUM

<sup>1</sup>Dorzheeva S.G., <sup>1,2</sup>Bazarov B.G., <sup>1</sup>Namsaraeva T.V., <sup>1,2</sup>Bazarova Zh.G.

<sup>1</sup>Baikal Institute of Nature Management of Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude;

<sup>2</sup>Buryat State University, Ulan-Ude, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Iron-containing double and triple molybdates of cesium are obtained and their crystallographic, thermal, spectroscopic and magnetic properties are determined. It is established that the compounds crystallize in different structural types. Double molybdate  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  crystallizes in the monoclinic system (space group  $P2_1/m$ ),  $\text{Cs}_3\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  – in the hexagonal crystal system (space group  $P6_3$ ),  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  – in the trigonal crystal system (space group  $R\bar{3}$ ). Triple molybdates of  $\text{Cs}_3\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  are characterized by IR, Raman – spectroscopy and electron microscopy. The magnetic properties of the triple molybdate  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  are studied and the presence of ordered magnetic interactions in magnetically diluted systems are revealed.  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  is paramagnetic to 5K with a paramagnetic moment of  $6,05 \mu_B$ , which is typical of the high-spin ion  $\text{Fe}^{3+}$ . The dependence of the magnetic susceptibility at 2 K shows hysteresis with coercivity 0,02T.

**Keywords:** molybdate, iron, structure, magnetic properties

Интерес к изучению многокомпонентных соединений молибдена обусловлен большим спектром их ценных физико-химических, оптических и электрических свойств [1–8]. Известно, что ферромагнитными свойствами обладают как металлические железо, кобальт, никель или их сплавы, так и многие их оксидные соединения. В настоящей работе представлены результаты по синтезу двойных и тройных железосодержащих молибдатов цезиевого ряда, изучению их кристаллографических, спектроскопических, термических и магнитных свойств.

### Материалы и методы исследования

Поликристаллические образцы железосодержащих молибдатов цезия были получены по стандартной керамической технологии из соответствующих средних молибдатов и/или оксидов. Достижение

равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в геометрии Брэгга-Брентано с линейным детектором Vantec. Спектры КР зарегистрированы на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S Bruker (возбуждение лазером Nd-YAG,  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ). ИК-спектры сняты на спектрометре «Tenser 27» фирмы Bruker. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter) со скоростью подъема температуры 10 К/мин. Микроморфология была изучена на сканирующем электронном микроскопе JSM – 6510LV JEOL (Япония) с детектором характеристического рентгеновского излучения INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания).

### Результаты исследования и их обсуждение

При изучении двойной системы  $\text{Cs-Fe(II, III)-Mo-O}$  были выявлены двойные железосодержащие молибдаты цезия  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ,

$\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  [1, 8]. Двойные молибдаты были получены в условиях вакуума, конечная температура синтеза для  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  составляла  $750^\circ\text{C}$  (30 часов), для  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  –  $550^\circ\text{C}$  (20 часов).

В тройных солевых системах выявлены соединения составов  $\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  [3].

Соединения  $\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  получены на воздухе при температурах  $500$ – $520^\circ\text{C}$  (200–300 ч) и  $540$ – $750^\circ\text{C}$  (100 ч) соответственно. Тройной молибдат  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  получен из средних молибдатов и оксида титана с триоксидом молибдена в виде порошка в температурном интервале  $350$ – $600^\circ\text{C}$  [7].

Двойной молибдат  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6,9239(6)$ ,  $b = 21,4477(19)$ ,  $c = 8,6374(8)$  Å,  $\beta = 101,667(2)$ ,  $V = 1256,17(19)$  Å<sup>3</sup>. Структура состоит из  $\text{FeO}_6$ -октаэдров и  $\text{Fe}_4\text{O}_{18}$ -блоков (из  $\text{FeO}_6$ -октаэдров, сочлененных ребрами).  $\text{MoO}_4$ -тетраэдры в структуре изолированы и соединяются общими кислородными вершинами с  $\text{FeO}_6$ -октаэдрами (рис. 1).

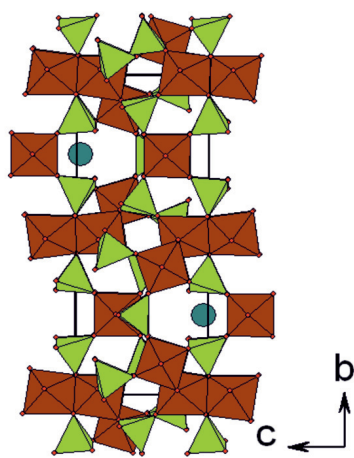


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  вдоль оси  $a$

Тройной молибдат  $\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  изоструктурен  $\text{Rb}_5\text{FeHf}(\text{MoO}_4)_6$  [7].  $\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6_3$ ,  $Z = 2$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 10,433(4)$ ,  $c = 15,342(9)$  Å,  $V = 1446,2(2)$  Å<sup>3</sup>.

Молибдат  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  был получен в виде порошка и монокристалла, полученного раствор-расплавной кристаллизацией [3]. Соединение  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  кри-

сталлизуется в тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 13,0876(2)$ ,  $c = 12,1619(3)$  Å,  $V = 1804,06(6)$  Å<sup>3</sup>. Параметры структуры и межатомные расстояния  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  решены с использованием модели структуры  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  (тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 12,9088(1)$ ,  $c = 12,0614(1)$  [7]. Кристаллическая структура данных тройных молибдатов представляет собой трехмерный смешанный каркас, образованный тремя типами полиэдров:  $\text{Mo}$ -тетраэдрами, соединяющимися с тетраэдрами через общие  $O$ -вершины октаэдрами ( $\text{Fe,Zr}(\text{Ti})\text{O}_6$  и  $\text{CsO}_{12}$ -полиэдрами).

Получены и проанализированы колебательные спектры исследуемых соединений и проведено отнесение полос. Колебательные спектры молибдатов в основном содержат линии колебаний группы  $\text{MoO}_4$ . Теоретико-групповой анализ в приближении фактор-группы молибдатов  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  с пр. гр.  $R\bar{3}$  ( $C_{3i}$ ):

$$\Gamma_{\text{внутр}} = 9A_g(\text{КР}) + 9E_g(\text{КР}) + 9A_u(\text{ИК}) + 9E_u(\text{ИК})$$

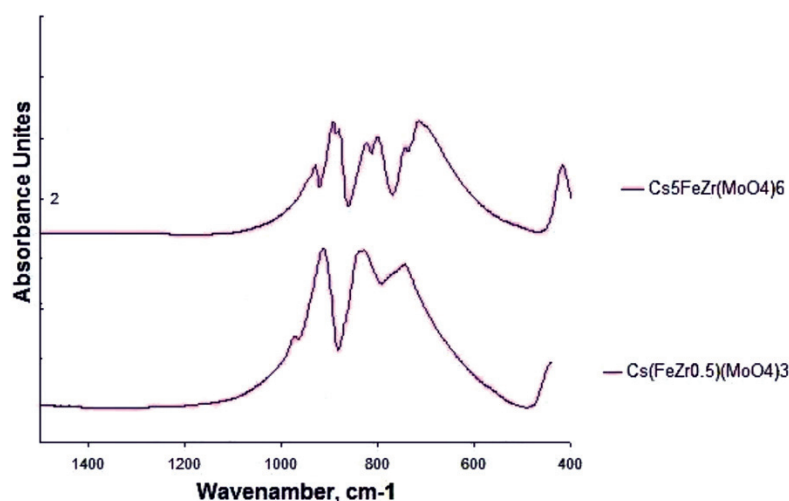
предполагает появление 18 частот, активных в ИК, и 18 частот, активных в КР-спектрах; для соединения  $\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  с пр. гр.  $P6_3$  ( $C_6$ ):

$$\Gamma_{\text{внутр}} = 3A(\text{ИК,КР}) + 6E_1(\text{ИК,КР}) + 6E_2(\text{КР})$$

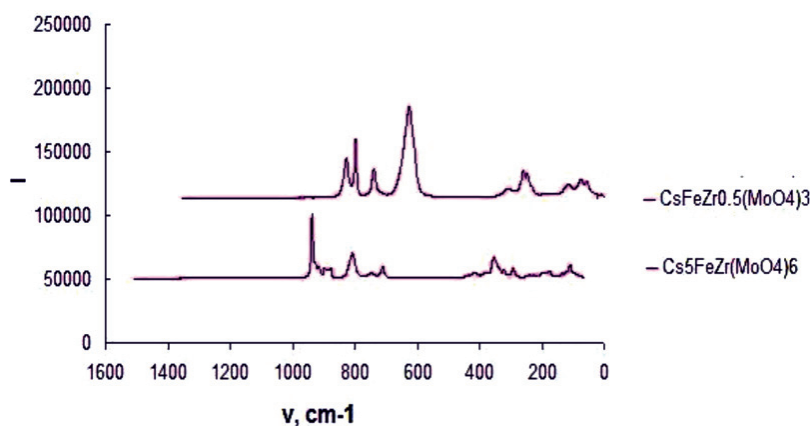
предполагает появление 9 частот, активных в ИК, и 15 частот, активных в КР-спектрах [5]. В экспериментальных спектрах соединений с пр. гр.  $R\bar{3}$  наблюдаются 6–8 ИК полос и 8–11 линий КР-спектра в области внутренних колебаний  $\text{MoO}_4$ -тетраэдра. Для тройных молибдатов с пр. гр.  $P6_3$ : 8–10 ИК полос и 15–16 линий КР (рис. 2 а, б).

К внутренним колебаниям  $\text{MoO}_4$ -групп отнесены полосы с частотами  $970$ – $700$  см<sup>-1</sup> (валентные) и  $464$ – $401$  см<sup>-1</sup> (деформационные колебания). Несоответствие числа экспериментально зарегистрированных линий КР-спектра и полос ИК-поглощения предсказанному теоретически свидетельствует о низкой симметрии положений атомов  $\text{Mo}$ .

ИК-спектры  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  содержат полосы поглощения при  $970$ – $700$  см<sup>-1</sup> валентных колебаний  $\text{Mo-O}$  в  $\text{MoO}_4$ -тетраэдре. Для свободного  $\text{MoO}_4$ -иона (точечная группа симметрии  $T_d$ ) частоты валентных колебаний следующие:  $\nu_1 = 936$  и  $\nu_3 = 895$  см<sup>-1</sup>. Таким образом, полосы поглощения  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  соответствуют  $\nu_1 = 960$ ,  $892$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_3 = 807$ ,  $702$  см<sup>-1</sup> и  $\nu_4 = 425$  см<sup>-1</sup> (рис. 3).



*a*



*б*

Рис. 2. ИК- (а) и КР-спектры (б) тройных молибдатов  $Cs_5FeZr(MoO_4)_6$  и  $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры фазовых переходов и плавления. ДСК-кривые соединений  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$  показывают эндотермические эффекты при температурах выше  $450^\circ C$ , относящиеся к фазовым переходам I рода вследствие температурного гистерезиса (рис. 4). Установлены температура плавления тройного молибдата  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$  при  $745^\circ C$ , фазовый переход при  $545^\circ C$ . На температурной кривой охлаждения наблюдается экзо-пик при  $524^\circ C$ , что характеризует ги-

стерезис температурной кривой и, следовательно, фазовый переход первого рода.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена микроморфология и определены спектроскопические характеристики  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$ . Методом электронной микроскопии подтвержден элементный состав тройного молибдата  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$ , размер частиц варьирует в диапазоне 10–100 нм (рис. 5). Элементный состав тройного молибдата  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$  по данным электронной микроскопии представлен в таблице.

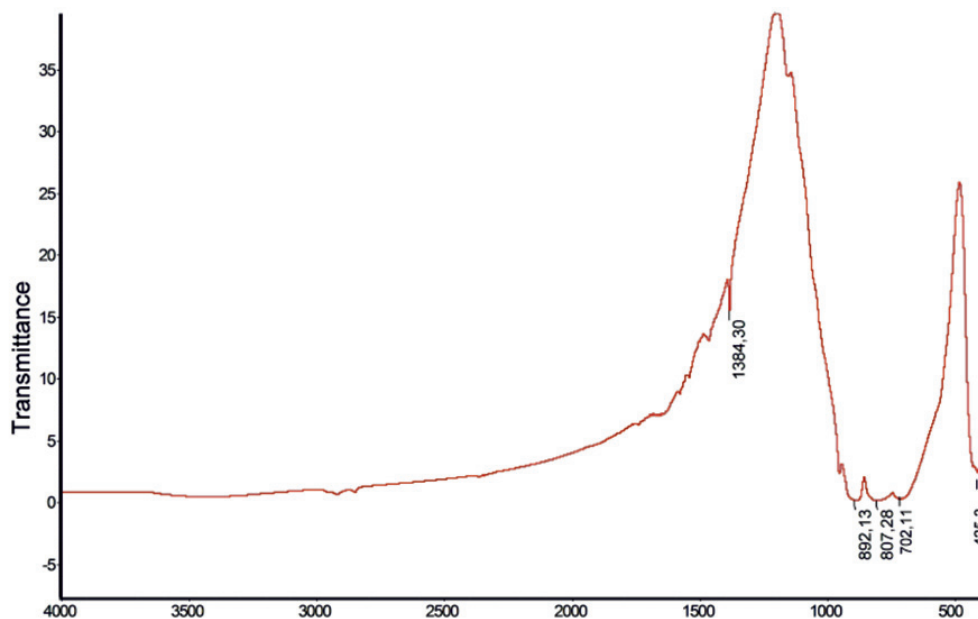


Рис. 3. ИК-спектры тройного молибдата  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$

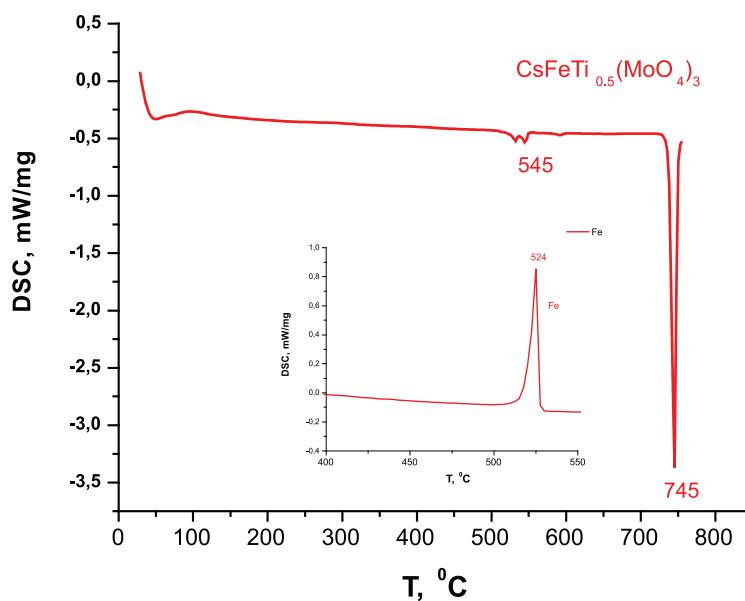


Рис. 4. ДСК-кривые  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$  в режиме нагревания и охлаждения

В работе изучены магнитные свойства соединения  $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ . Молибдат  $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$  парамагнитен до 5 К (рис. 6 а, б) с парамагнитным моментом  $6,05 (1) \mu_B$ , который является типичным для высокоспинового иона  $Fe^{3+}$  ( $5,9 \mu_B$ ). Ниже этой температуры наблюдается отклонение от

закона Кюри – Вейсса. Зависимость магнитной восприимчивости при 2 К показывает гистерезис с коэрцитивностью  $0,02T$  (рис. 6 б). Исследованный молибдат является парамагнитным при комнатной температуре и проявляет при низких температурах ферро- (или ферри-) магнитные взаимодействия.

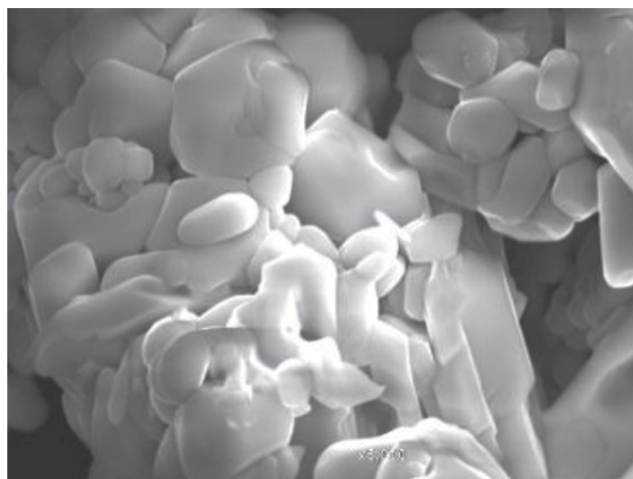
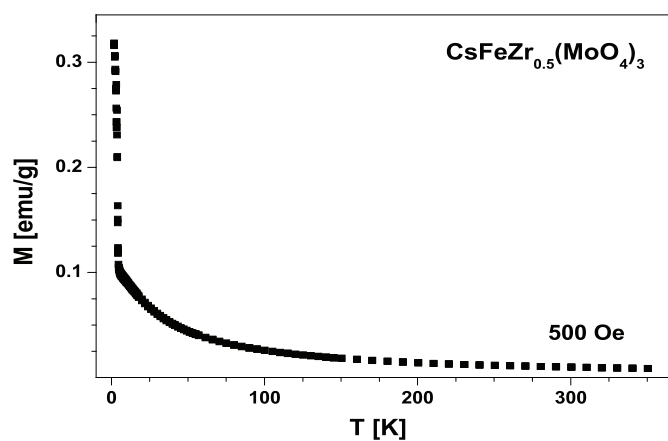
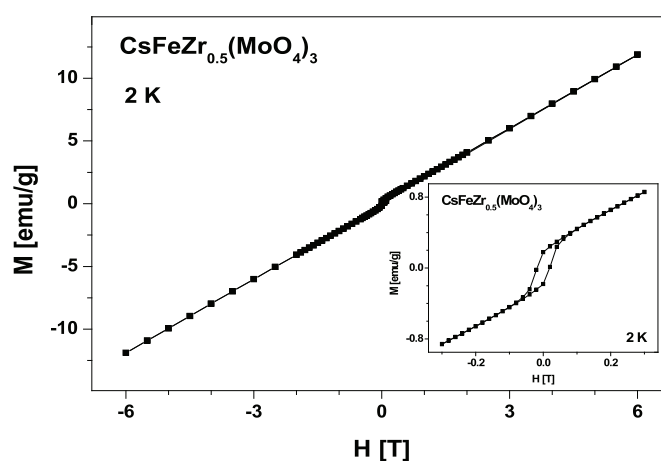


Рис. 5. Микроморфология тройного молибдата  $CsFeTi_{0.5}(MoO_4)_3$  в приближении 1500 мкм



a



б

Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости  $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$  от температуры (а) и напряженности поля (б)

Элементный состав тройного молибдата  
 $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$

Спектр	O	Ti	Fe	Mo	Cs	ИТОГ
Суммарный спектр	32,29	2,91	7,18	38,47	18,56	100,00
Спектр 2	36,79	2,77	6,21	38,06	16,17	100,00
Спектр 3	33,28	3,06	7,49	37,99	18,19	100,00
Спектр 4	35,25	2,84	6,79	38,34	16,78	100,00
Среднее	34,55	2,89	6,92	38,21	17,42	100,00
Станд. отклонение	1,82	0,12	0,55	0,23	1,14	
Максимальная	36,79	3,06	7,49	38,47	18,56	
Минимальная	32,89	2,77	6,21	37,99	16,17	

### Заключение

Установлено образование двойных и тройных молибдатов железосодержащих молибдатов цезиевого ряда – составов  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ ,  $\text{Cs}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsFeTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ . Определены кристаллографические, термические и спектроскопические характеристики полученных соединений. Определены магнитные свойства

соединения  $\text{CsFeZr}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$  и установлено, что исследованный молибдат является парамагнитным при комнатной температуре и проявляет при низких температурах (ниже 10 К) ферро- (или ферри-) магнитные взаимодействия.

### Список литературы

1. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Аншиц А.Г., Верещагина Т.А., Глинская Л.А., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, № 4. – С. 634–636.
2. Доржиева С.Г., Базаров Б.Г., Буш А.А., Базарова Ж.Г. // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 5–0. – С. 14–19.
3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Бамбуров В.Г., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н. // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 431, № 1. – С. 58–62.
4. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др. // Журн. структурн. химии. – 2004. – Т. 45, № 6. – С. 1038–1043.
5. Фомичев В.В., Ефремов В.А., Балданова Д.Д., Кондратов О.И., Петров К.И. // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 1184–1190.
6. 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.
7. Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A., Kamensev K.E., Bazarova J.G. // Sol. St. Commun. – 2015. – Vol. 217. – P. 25–27.
8. Namsaraeva T., Bazarov B., Mikhailova D., Sarapulova A., Ehrenberg H., Kuratieva N., Senyshyn A. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – № 18. – P. 2832–2841.