

На правах рукописи

Хобракова Эржена Тугденовна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ
 $\text{Ag}_2\text{O-AO}(\text{ЭO}_2)\text{-MoO}_3$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Э}(\text{MoO}_4)_2$
(A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn; Э = Zr, Hf)**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2004

Работа выполнена в лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН) и в лаборатории функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова).

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Цыренова Галина Дашиевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Зломанов Владимир Павлович

доктор химических наук, профессор
Евдокимов Анатолий Аркадьевич

Ведущая организация:

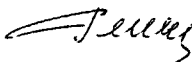
Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ
РАН)

Защита состоится 18 ноября 2004 года в 15 часов 00 мин. на заседании Диссертационного Совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 11, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, корпус СВД.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан 16 октября 2004 года

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
кандидат химических наук



Л.Н. Решетова

Актуальность темы. С целью поиска новых функциональных материалов в последние годы уделяется большое внимание кислородсодержащим соединениям с туннельной структурой, примерами которых могут быть фазы, кристаллизующиеся в структурных типах NASICON'a, пироклора, аллюодита, гексагональной вольфрамовой бронзы, $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ и др.

Представители данных семейств часто встречаются среди сложнооксидных соединений молибдена (VI), которые выявлены при изучении систем типа $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}_x(\text{MoO}_4)_y$. При этом, если двойные молибдаты щелочных и разновалентных элементов исследованы достаточно полно, то сведения об аналогичных фазах с нещелочными одновалентными металлами, и, в частности, с серебром, ограничены. В то же время, специфика кристаллохимии катионов Ag^+ позволяет ожидать формирования соединений с высокой ионной проводимостью, а также проявления сегнетоэлектрического – суперионнопроводящего (СЭ-СИП) состояния. Такие свойства обнаружены у RbAg_4I_5 , $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$, AgSbOSiO_4 , AgSbOGeO_4 , $\text{Ag}_2\text{MgAlF}_7$, $\text{AgI/Ag}_2\text{MoO}_4$, т.д.

К моменту начала выполнения данной работы системы типа $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{AMoO}_4$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$ не изучены. Сведения по двойным молибдатам серебра и двухвалентных элементов ограничивались публикацией [1], посвященной получению кристаллов и определению строения $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$. Данные об образовании двойных молибдатов серебра и четырехвалентных элементов и тройных серебрясодержащих молибдатов отсутствовали полностью.

В связи с этим настоящее исследование направлено на изучение молибдатных систем с участием серебра, двух- и четырехвалентных элементов, синтез и характеризацию существующих в них соединений, выявление влияния природы катионов на характер фазообразования и свойства фаз.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в БИП СО РАН в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Химические науки и науки о материалах (Раздел 3.12)» по темам «Разработка научных основ получения новых сложнооксидных и высокомолекулярных соединений и материалов на их основе» (1998-2000 гг., номер государственной регистрации 01980008521), «Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ» (2001-2003 гг., регистрационный номер 01200113788) и по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез неорганических и металлсодержащих соединений, в том числе сложнооксидных соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI)» (№9.4, 2003 г.). Работа поддержана Федеральной целевой программой «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы» (Государственный контракт № 30278/1606 от 24.09.2002).

Цель работы заключалась в выявлении, получении и изучении свойств новых серебрясодержащих двойных и тройных молибдатов двух- и четырехвалентных элементов.

Цель определила постановку основных задач, составивших предмет настоящего исследования:

- систематическое изучение фазообразования в субсолидусной области систем $\text{Ag}_2\text{O}-\text{AO}-\text{MoO}_3$, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{ЭO}_2-\text{MoO}_3$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{AMoO}_4-\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$, проведение их триангуляции и построение Т-х-диаграмм наиболее важных квазибинарных разрезов (A – двухвалентные элементы, $\text{Э} = \text{Zr}, \text{Hf}$);
- синтез выявленных молибдатов в поли- и монокристаллическом состояниях, определение их кристаллографических, термических и электрофизических характеристик, решение кристаллической структуры некоторых из них;
- установление взаимосвязи кристаллического строения полученных соединений с их оптическими и электрофизическими свойствами.

Научная новизна работы. Впервые построены субсолидусные фазовые диаграммы тройных оксидно-солевых и солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{AO}-\text{MoO}_3$, $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{ЭO}_2-\text{MoO}_3$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4-\text{AMoO}_4-\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$ и 9 Т-х-диаграмм их некоторых квазибинарных разрезов.

Синтезировано 7 новых двойных молибдатов серебра с двух- и четырехвалентными элементами составов $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, кристаллизующихся в четырех структурных типах. Для соединений $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ определены кристаллографические и термические характеристики, выращены монокристаллы, решена кристаллическая структура и изучены некоторые физические свойства. Установлено, что $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$, принадлежащие к структурному типу $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$, обладают высокой ионной проводимостью.

Установлено существование двух новых обширных семейств неорганических соединений – тройных молибдатов серебра с двух- и четырехвалентными элементами составов $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Ag}_2\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_5$ ($A = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{Э} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Впервые выращены монокристаллы одного из представителей первого семейства ($\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$), определено их кристаллическое строение. Показана возможность реализации в соединениях данного семейства СЭ-СИП состояния.

Прикладная ценность полученных результатов. Результаты исследования серебросодержащих систем могут быть включены в справочники по солевым системам.

Рентгенографические данные по 7 новым соединениям включены в базу данных JCPDS PDF-2 с высшим знаком качества и могут быть использованы для рентгенофазового анализа при исследовании фазовых соотношений в сложнocomпонентных системах. Рентгеноструктурные данные по двум двойным молибдатам вошли в базу данных CSD (*Crystal Structure Depot*), что позволит расширить возможности теоретического подхода к установлению закономерностей в строении солей с тетраэдрическими анионами.

Результаты физических исследований $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg}, \text{Mn}$) показали, что благодаря высокой ионной проводимости, они могут применяться в качестве твердых электролитов, а реализация СЭ-СИП состояния в тройных молибдатах $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_6$ позволяет рекомендовать их для использования в устройствах электронной техники.

Структурные данные и электрофизические свойства новых серебросодержащих соединений, несомненно, будут способствовать решению

одной из проблем ионики твердого тела – пониманию процесса ионного переноса в кристаллических средах, что представляют интерес также для материаловедения и структурно-химического дизайна новых неорганических материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности фазообразования в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$, $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--ЭO}_2\text{--MoO}_3$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Э(MoO}_4)_2$, (A – двухвалентные элементы, Э = Zr, Hf);
- особенности кристаллохимии новых молибдатов $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_4\text{Mg}_2\text{Zr(MoO}_4)_6$;
- физико-химические свойства полученных соединений;
- взаимосвязи между строением серебросодержащих двойных и тройных молибдатов двух- и четырехвалентных элементов с их физическими свойствами.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской научно-практической конференции «Эколого-безопасные технологии освоения недр Байкальского региона: Современное состояние и перспективы» (к 300-летию учреждения Приказа рудокопных дел) (Улан-Удэ, 2000 г.); IX Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2000 г.), научно-практической конференции Бурятского государственного университета (Улан-Удэ, 2001 г.); 6th International Workshop “High-temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering. MSU-HTSC VI” (Moscow - St.Petersburg, Russia, 2001); региональной научно-практической конференции «Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях» (Улан-Удэ, 2002 г.); Всероссийских научных чтениях с международным участием памяти чл.-корр. АН СССР М.В.Мохосоева (Улан-Удэ, 2002 г.); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003» (Москва, 2003 г.); Зимней школе по химии твердого тела (Екатеринбург, 2004 г.); Научной сессии БИП СО РАН, посвященной 280-летию Российской академии наук (Улан-Удэ, 2004 г.); III Конференции по фундаментальным и прикладным проблемам физики (молодых ученых, аспирантов, студентов) (Улан-Удэ, 2004 г.).

Основное содержание работы изложено в 12 публикациях.

Благодарности. Автор выражает свою искреннюю благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов Хайкиной Е.Г., Базаровой Ж.Г. (БИП СО РАН, Улан-Удэ), Лазоряку Б.И., Морозову В.А., Стефановичу С.Ю (ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва), Солодовникову С.Ф. (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск), Хасанову С.С. (ИФТТ РАН, Черноголовка), Лебедеву О.И. (Антверпенский Университет, Бельгия), коллективу сотрудников лаборатории оксидных систем БИП СО РАН (Улан-Удэ) и лаборатории функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва) Автор благодарит преподавателей Химического факультета Бурятского государственного университета (Улан-Удэ) за предоставленную возможность получить хорошее образование, благодаря которому состоялась эта работа.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), 6 глав экспериментальной части (главы 2-7), обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 161 странице печатного текста, включает 61 рисунок и 25 таблиц, список цитируемой литературы из 180 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы (глава 1) обобщены данные по двойным молибдатам одно-двух-, одно-четырёхвалентных элементов и тройным молибдатам одно-двух-четырёхвалентных элементов. Рассмотрены наиболее распространенные структурные типы (СТ) соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные вещества. Основные методы синтеза и исследования

При выполнении работы в качестве исходных веществ для получения средних молибдатов использовали нитрат серебра квалификации «чда» (AgNO_3), оксиды и карбонаты двухвалентных элементов (NiO , MgCO_3 , CuO , ZnO , CoCO_3 , MnO , CdO , CaCO_3 , SrO , BaCO_3 , PbO), оксиды циркония и гафния (ZrO_2 , HfO_2) и триоксид молибдена (MoO_3) квалификации «х.ч.».

Рентгенографические характеристики всех синтезированных средних молибдатов серебра, двух- и четырехвалентных элементов совпадают с литературными данными и JCPDS PDF-2 Data Base.

Синтез соединений и изучение фазовых равновесий осуществляли твердофазным методом. Отжиг реакционных смесей проводили в фарфоровых и алундовых тиглях, последовательно повышая температуру через 50-100°C, время прокаливания при каждой температуре варьировалось от 20 до 150 часов. Выбор первоначальной и конечной температур определялся свойствами исходных веществ; при конечной температуре нагрев осуществляли до достижения равновесия, которое контролировали рентгенографически.

Субсолидусное строение тройных систем устанавливали методом «пересекающихся разрезов», руководствуясь определенными правилами, которым должна подчиняться триангуляция систем с различными промежуточными фазами.

Монокристаллы новых соединений для исследований получали кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Оптимальные условия подбирали эмпирически, исходя из субсолидусного строения тройных систем и диаграмм состояния квазибинарных разрезов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН УМ1 (CuK_α -излучение, интервал углов 2θ от 7 до 60 град.). Скорость съемки изменяли в зависимости от цели эксперимента от 1.0 до 4.0 град/мин.

Рентгенограммы некоторых образцов для уточнения состава, протяженности областей гомогенности и расчета параметров элементарных ячеек получали в фокусирующей камере-монокроматоре FR-552 Enraf-Nonius ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, внутренний стандарт – германий). Рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2 с точностью ± 0.002 мм, по полученным данным рассчитывали межплоскостные расстояния по программе GINYE¹. Параметры элементарных ячеек рассчитывали подбором изоструктурного соединения (метрические характеристики уточняли методом наименьших квадратов по комплексу программ CSD).

Рентгеноструктурный анализ (РСТА) выращенных монокристаллов выполнены в Институте неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН (ИНХ им. А.В.Николаева СО РАН), г. Новосибирск и в Институте физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН), г. Черноголовка.

Сбор данных и уточнение параметров элементарных ячеек по монокристаллам проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4-SDP (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, максимальный угол $2\theta = 60$ град., лаборатория кристаллохимии ИНХ им. А.В.Николаева СО РАН) и автодифрактометре SIEMENS D500 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, SiO_2 -монокроматор, позиционно-чувствительный детектор Braun, ИФТТ РАН).

Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнялись с помощью комплекса программ SHELXL-97.

Для уточнения структуры некоторых синтезированных соединений применяли полнопрофильный метод анализа поликристаллов (метод Ритвелда) с использованием комплекса программ RIETAN-97. Массивы экспериментальных данных получали при комнатной температуре на порошковых автодифрактометрах Siemens D500 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, SiO_2 -монокроматор, позиционно-чувствительный детектор Braun, ИФТТ РАН) и STADI-P (STOE, геометрия на прохождение, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монокроматор, позиционно-чувствительный детектор PSD, ХФ МГУ им. М.В. Ломоносова) в интервале углов 2θ от 7 до 100 град. с шагом сканирования 0.02 и 0.01 град. Первичную обработку рентгенограмм проводили с помощью программы PROFAN.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы (ДТА и ТГА, соответственно) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы MOM. Величина навески составляла 0.4-0.6 г, скорость подъема температуры $10^\circ/\text{мин}$, максимальная температура нагрева 1000-1050°C. Ошибка в определении температуры $\pm 10^\circ\text{C}$.

В дополнение к термоаналитическим исследованиям, выполняемым на дериватографе, в работе использовался поляризационный термо-оптический метод анализа (ПТОМА)². Этим методом уточняли ход кривой ликвидуса на

¹ Программа разработана в лаборатории оксидных систем БИП СО РАН Шулуновым Р.П.

² Для термооптических исследований поли- и монокристаллических образцов в лаборатории оксидных систем БИП СО РАН создана универсальная установка на основе поляризационного микроскопа ПОЛАМ-211С с нагревательным столиком в группе кхн, сис Хайкиной Е.Г.

диаграммах состояния, так как эффекты полного плавления на дериватограммах ряда промежуточных составов в системах фиксировались слабо. Поликристаллическую смесь помещали в Pt или Pt/Rh петлю, нагрев её осуществляли электрическим током. Температуру исследуемого образца определяли по градуировочной кривой зависимости $T=f(i)$, построенной с использованием точек плавления эталонных соединений. Точность определения температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Исследование кристаллов в сходящемся поляризованном свете позволило получить коноскопическую картину монокристаллов некоторых соединений.

Тестирование образцов методом генерации второй оптической гармоники лазерного излучения (ГВГ) проводилось в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я.Карпова (г. Москва) на двухканальной высокочувствительной установке (размер зерна порошкообразного образца < 3 мкм). В качестве источника излучения использовался лазер ЛТИ-ПЧ-7 с длиной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 6.25 Гц. Мощность импульса излучения составляла около 0.5 МВт, длительность импульса ~ 10 нс. Для проведения температурных исследований ГВГ использовалась высокотемпературная приставка, позволяющая проводить измерения до 1000°C . Скорость изменения температуры составляла $5-8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Определение плотности синтезированных веществ осуществляли пикнометрическим методом при 20 (25) $^\circ\text{C}$. В качестве органического растворителя применялся четыреххлористый углерод. Величина навески исследуемых образцов $0.5-1.0$ г. Ошибка в определении плотности: ± 0.05 г/см³.

Изучение электрофизических свойств синтезированных фаз проводили по схеме плоского конденсатора с помощью мостов переменного тока Р-5083 (1-50 кГц) и Е7-12 (1 МГц) в интервале температур $25-600^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары хромель-алюмель.

Сбор данных с приборов велся в непрерывном режиме через интерфейс, собранный в соответствии со стандартом IEEE-488 с использованием системы GPIB (General Purpose Interface Bus). Передача команд интерфейса, прием и передача байтов данных, ожидание готовности приборов методами последовательного опроса велись согласно стандарту интерфейса и протоколам обмена соответствующих измерительных устройств (Р 5083 и Е7-12). Информация записывалась в IBM PC с одновременным выводом на экран монитора в графическом виде температурных зависимостей проводимости (в виде $\lg(\sigma T)$).

Изображения электронной дифракции (ЭД)³ получены на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20, оснащённом приставкой LINK-2000 для изучения локального элементного состава методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС). Эксперименты электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 4000 EX (ускоряющее напряжение 400 кВ).

³ Эксперименты выполнены Морозовым В А и Лсбедевым О И в Антверпенском Университете, Бельгия

Разрешение микроскопа $1.7\text{\AA}$. Расчет теоретических изображений ЭМВР проводился с использованием программы MacTempas.

2. Тройные оксидно-солевые системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$ (A – двухвалентные элементы)

2.1. Фазовые соотношения в системах

Методом «пересекающихся разрезов» установлено субсолидусное строение тройных оксидно-солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb}$). По фазовым соотношениям системы разделяются на две группы: к первой относятся системы с Mg, Mn, Co, Cu , ко второй – с $\text{Ni, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$.

На рис.1 приведены субсолидусные фазовые диаграммы систем, представляющих каждую группу.

Первая группа систем (рис.1а-1з) характеризуется наличием промежуточной фазы состава $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$, формирование которой начинается при $350\text{--}400^\circ\text{C}$.

Для систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$ ($A = \text{Mg, Mn, Co}$) характерно наличие неквазибинарного разреза $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO}$, поэтому для триангуляции рассматривалась система $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--MoO}_3$.

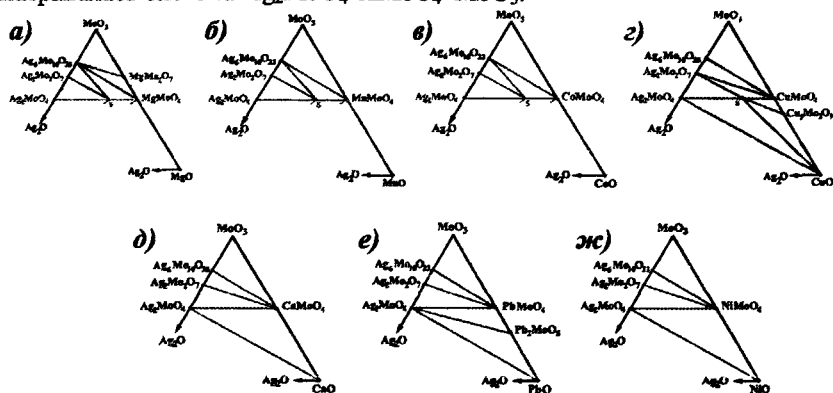


Рис. 1. Субсолидусное строение тройных оксидно-солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$: $A = \text{Mg}$ (а, 490°C), Mn (б, 470°C), Co (в, 500°C), Cu (г, 400°C), Ca (д, 470°C), Ni (е, 450°C), Pb (жс, 460°C), $S = \text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Триангулирующее сечение системы с участием CuO (рис.1г) характеризуется квазибинарностью разреза $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CuO}$. Следует отметить, что молибдаты $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ и $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также Ag_2MoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, не сопряжены и сосуществование этих соединений невозможно.

Во второй группе тройных оксидно-солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$ ($A = \text{Ni, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb}$) образование каких-либо промежуточных фаз в условиях эксперимента не зафиксировано. На рис. 1д-1жс приведены триангулирующие сечения систем с кальцием, никелем и свинцом. Фазовые соотношения в этих системах определяется числом существующих промежуточных соединений на боковой стороне треугольника AO--MoO_3 .

2.2. Т-х-диаграммы разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--A}\text{MoO}_4$

Поскольку во всех тройных системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$ разрезы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--A}\text{MoO}_4$ являются квазибинарными и образование новых соединений зафиксировано на них, далее более детально методами РФА, ДТА, ТГА и ПТОМА исследовались фазовые равновесия именно этих разрезов. Для многих из них построены Т-х-диаграммы.

Изучение $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--A}\text{MoO}_4$ подтвердило характер фазовых соотношений, выявленный при исследовании тройных оксидно-солевых систем. Разрезы либо характеризуются образованием одной промежуточной фазы (системы с Mg, Mn, Co, Cu), либо являются эвтектическими ($A = \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), что определяется природой двухвалентного элемента.

Система $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ (рис. 2а) характеризуется образованием граничного твердого раствора незначительной протяженности на основе Ag_2MoO_4 , а также наличием двух перитектических точек. Одна из них отвечает температуре 580°C при составе жидкой фазы 3 мол.% MgMoO_4 , другая соответствует 15 мол.% MgMoO_4 и 740°C . Промежуточная фаза $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (II) претерпевает обратимый полиморфный переход при $500\text{--}530^\circ\text{C}$ и плавится инконгруэнтно при 740°C . Это соединение обладает небольшой областью гомогенности, распространяющейся в сторону MgMoO_4 ; ее протяженность при комнатной температуре можно оценить в ≈ 1 мол.%, а при $500^\circ\text{C} \approx 2\text{--}2.5$ мол.%.

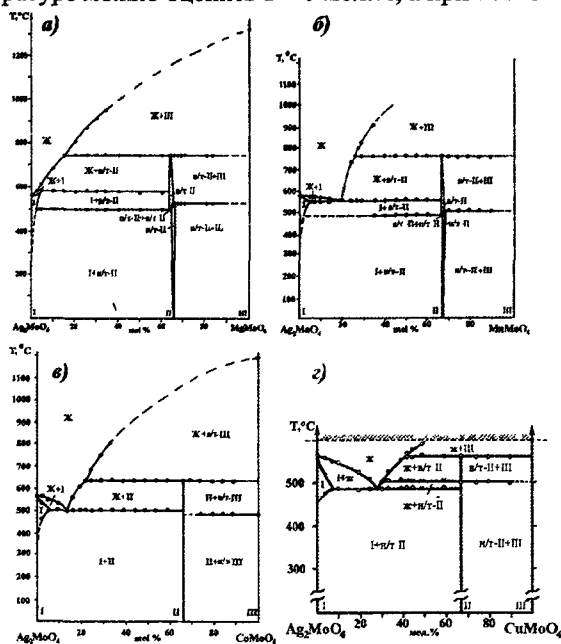


Рис. 2. Т-х-диаграммы разрезов: а) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$, б) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$, в) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$, г) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CuMoO}_4$, I - Ag_2MoO_4 , II - $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ (н/т - низко-, в/т - высокотемпературная модификации), III - AMoO_4 , Ж - жидкая фаза (расплав)

В системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$ эвтектика отвечает температуре 560°C при составе жидкой фазы 20 мол.% MnMoO_4 , перитектическая точка соответствует 25 мол.% MnMoO_4 и 760°C (рис. 2б). Соединение $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (II) плавится инконгруэнтно при 760°C и претерпевает обратимый полиморфный переход при $450\text{--}500^\circ\text{C}$. Как и в случае с магнием, промежуточная фаза обладает небольшой областью гомогенности, ее протяженность при комнатной температуре можно оценить в ≈ 1 мол.%, а при 500°C 2 мол.%

В системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ промежуточная фаза $\text{Ag}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ плавится инконгруэнтно при более низкой температуре – 630°C (рис. 2в). Эвтектика при 500°C соответствует 15 мол.% CoMoO_4 , точка перитектики отвечает температуре 630°C и составу 22 мол.% CoMoO_4 . В образцах с большим содержанием молибдата кобальта фиксируется эндоэффект при 480°C , который относится к полиморфному превращению CoMoO_4 .

Система $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CuMoO}_4$. На рис. 2г представлена Т-х-диаграмма данного разреза, ограниченная по температуре 600°C . Промежуточное соединение состава 1:2, формирующееся на разрезе, плавится инконгруэнтно при 560°C , состав перитектики лежит вблизи 42 мол.% CuMoO_4 . Эвтектика между молибдатами серебра и меди (II) отвечает температуре 480°C и составу 72 мол.% Ag_2MoO_4 и 28 мол.% CuMoO_4 . На термограммах образцов, соответствующих двойному соединению и вблизи фазы, фиксируются эндоэффекты при 500°C , которые отнесены к фазовому переходу $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Причиной, по которой пришлось ограничить построение диаграммы состояния по температуре, является нарушение квазибинарности разреза $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CuMoO}_4$.

Разрезы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$ с крупными двухвалентными катионами (Cd, Ca, Sr, Ba, Pb) и никелем являются эвтектическими; образование каких-либо промежуточных соединений в условиях эксперимента не наблюдается (рис. 3а-3в). Характер фазовой диаграммы для системы с CdMoO_4 установлен ранее [2].

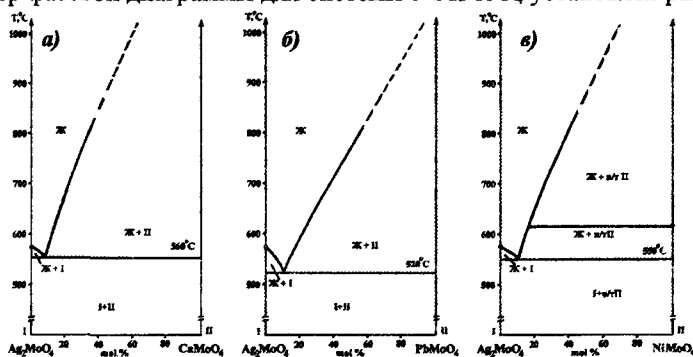


Рис. 3. Т-х-диаграммы разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--CaMoO}_4$ (а), $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--PbMoO}_4$ (б), $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$ (в), I - Ag_2MoO_4 , II - AMoO_4 (н/т - низко-, в/т - высокотемпературная модификации), Ж - жидкая фаза (расплав).

3. Двойные молибдаты серебра и двухвалентных элементов

3.1. Синтез $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg, Mn, Co, Cu}$)

В индивидуальном поликристаллическом состоянии фазы выделены в результате отжига стехиометрических смесей средних молибдатов серебра и двухвалентных элементов при 450-500°C в течение 150-200 часов. По данным РФА реакция между средними молибдатами серебра и двухвалентных элементов начинается при 350-400°C и протекает через стадию образования димолибдата серебра.

Сравнение рентгенограмм синтезированных соединений показало, что $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg, Mn, Co}$) составляют изоструктурный ряд с серебряно-цинковым молибдатом, а $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеет иное строение

Из-за инконгруэнтного характера плавления выявленных двойных молибдатов серебра и двухвалентных элементов применяли кристаллизацию из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования в воздушной атмосфере. Традиционно при выращивании кристаллов в молибдатных системах одно-двухвалентных элементов в качестве растворителя применяют полимолибдаты одновалентного металла. В нашем случае использование димолибдата серебра не позволило получить кристаллы хорошего качества. Монокристаллы, пригодные для проведения полного РСтА, получены при использовании смеси средних молибдатов серебра и двухвалентных элементов. Составы реакционных смесей, использованных в качестве шихты, выбирались исходя из соответствующих Т-х-диаграмм. Области первичной кристаллизации, наиболее подходящие для выращивания монокристаллов, определяли с помощью ПТОМА и ряда ростовых опытов.

Рентгеноструктурное исследование выращенных монокристаллов $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg, Mn, Co, Cu}$) проведено в ИНХ им. А.В.Николаева СО РАН в группе дхн, проф. Солодовникова С.Ф. Двойные молибдаты серебра и двухвалентных элементов кристаллизуются в двух СТ: к первому относятся соединения с магнием, марганцем и кобальтом, ко второму – соединение с медью.

3.2. Кристаллическая структура $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg, Mn, Co}$)

Измеренные параметры решеток соединений с магнием, марганцем и кобальтом указали на близость структур к строению $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [3] и $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [1].

Кристаллографические данные изученных соединений приведены в таблице.

Таблица. Кристаллографические характеристики $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg, Co, Mn}$), пр гр $P \bar{1}$ ($Z = 2$), СТ $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$

A	Параметры элементарной ячейки		ρ (г/см ³)	
	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	выч	эксп
Mg	6 978(1), 8 715(2), 10 294(2)	107 56(2), 105 11(2), 103 68(2)	541 4(2)	4 565 4 55
Co	6.989(1), 8 738(2), 10 295(2)	107 67(2), 105 28(2), 103.87(2)	541.8(2)	4.986 4.97
Mn	7 088(2), 8.872(3), 10 408(3)	106 90(2), 105 67(2), 103.80(2)	566 9(2)	4 719 4.70

В структуре $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) три кристаллографически независимых атома Мо имеют обычную тетраэдрическую кислородную координацию с близкими средними расстояниями Мо–О, атомы двухвалентных элементов находятся внутри деформированных стандартных октаэдров.

Кристаллическая структура соединений представляет собой смешанный каркас из спаренных октаэдров AO_6 и тетраэдров MoO_4 (рис. 4). Катионы серебра располагаются в пустотах каркаса, которые представляют собой вытянутые каналы вдоль оси a .

Для $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}$) характерен полиморфный переход в высокотемпературную форму, сопровождающийся лишь некоторым уширением линий рентгенограммы порошка. Эту особенность можно связать со строением соединений:

переход связан с увеличением степени беспорядка в структуре, характерной для части атомов серебра в низкотемпературной форме.

3.3. Кристаллическая структура $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ по морфологии отличаются от $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$), относятся к ромбической сингонии, пр.гр. Pnma ($a = 5.0749(3) \text{ \AA}$, $b = 11.300(2) \text{ \AA}$, $c = 18.127(3)$, $Z = 4$).

Кристаллическая структура (рис. 5) характеризуется наличием протяженных вдоль оси a бесконечных колонок октаэдров меди CuO_6 , связанных общей гранью, октаэдры второго сорта – октаэдры серебра $\text{Ag}(2)\text{O}_6$ и $\text{Ag}(3)\text{O}_6$ – формируют зигзагообразные ленты (типа вольфрамитовых), вытянутые в том же направлении, все эти фрагменты объединены тетраэдрами MoO_4 в каркас, в пустотах которого располагаются катионы серебра $\text{Ag}(1)$. Окружение каждого $\text{Ag}(1)$ можно представить в виде

Рис. 5. Кристаллическая структура двойного молибдата $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$, проекция на плоскость bc (а) и ac (б). Выделена элементарная ячейка.

треугольных призм, что свидетельствует о связи $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ со структурой $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [4].

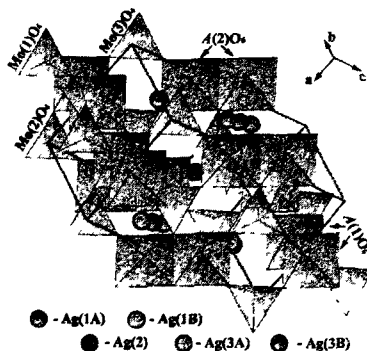
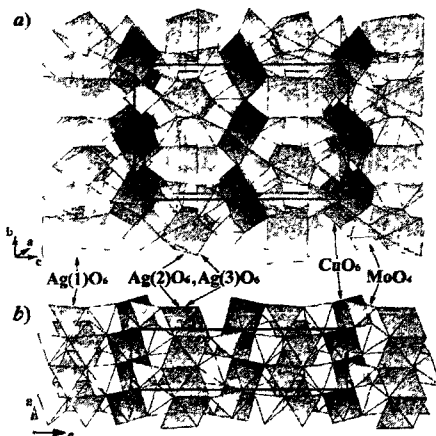


Рис. 4. Кристаллическая структура двойных молибдатов состава $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$). Выделена элементарная ячейка.



3.4. Физические свойства двойных молибдатов $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$

3.4.1. Оптические свойства

Исследование оптически отрицательных кристаллов $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в сходящемся поляризованном свете при комнатной температуре показало их двуосность, что подтверждает низкую симметрию кристаллов.

Монокристаллы $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ при комнатной температуре прозрачны. С повышением температуры кристаллы темнеют и при 550°C они становятся темно-желтого цвета. Вблизи температуры плавления фазы на поверхности кристаллов появляются продукты разложения соединения.

3.4.2. Электрофизические свойства

Особенность кристаллического строения фаз $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$), а именно существование заселенных Ag-катионами широких каналов, предполагает проявление высокой ионной проводимости.

Пронизывающие кристаллический каркас вдоль направления a каналы можно представить в виде полиэдрического окружения катионов $\text{Ag}(2)$ и $\text{Ag}(3)$ (рис. 6а). В местах соединения полиэдров имеются наиболее узкие места, сечения которых показаны на рис. 6б и 6с. Оценка размеров полиэдров и находящихся в них катионов показала, что $\text{Ag}(2)$ и $\text{Ag}(3)$ могут свободно мигрировать внутри выделенных полостей и в направлении a . Следует отметить, что увеличение радиуса двухвалентного элемента ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mn}$) ведет к увеличению размеров поперечного сечения канала.

Для фаз $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ на переменном токе измерена электропроводность в интервале температур от 80 до 480°C . К сожалению, измерения выше указанной температуры (480 – 490°C) не проводились из-за аппаратного ограничения измерения тока, связанного с резким увеличением проводимости образцов.

На рис. 7 и 8 представлены температурные зависимости электропроводности $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в виде кривых $\lg \sigma$ (Т) при частоте 0.5 кГц. Для каждого двойного молибдата зафиксировано два интервала температур, при которых происходит резкое увеличение (при повышении температуры) или уменьшение (при понижении температуры) значения проводимости, что свидетельствует о наличии фазовых переходов второго рода, т.к. на термограммах фаз отсутствуют тепловые эффекты в этом температурном интервале. Близость кривых $\lg \sigma$ (Т) в цикле нагрев – охлаждение указывает на обратимость процесса. Фазовые переходы отвечают

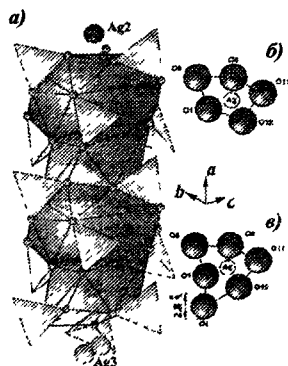


Рис. 6. Канал в кристаллической структуре $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}$) полиэдрическое окружение катионов серебра вдоль оси a (а), проекции поперечного сечения его наиболее узких мест (б и в)

лишь за изменение энергии активации проводимости, для обоих переходов характерно отсутствие существенной перестройки анионной подрешетки.

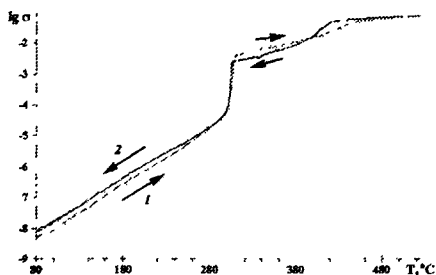


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (0,5 кГц) при нагревании (1) и охлаждении (2).

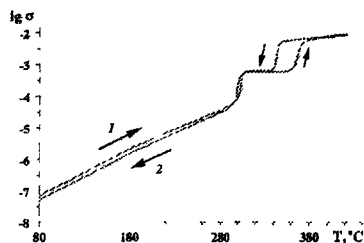


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (0,5 кГц) при нагревании (1) и охлаждении (2).

Первый фазовый переход наблюдается при относительно невысоких температурах: 280°C для серебро-магниевого и 300°C для серебро-марганцевого молибдата. Начало второго перехода фиксируется при 400 и 360°C, соответственно для $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 8, 9).

Анализ экспериментальных данных и особенностей кристаллического строения $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ позволяет предположить возможный механизм возникновения проводимости по катионам серебра. В области ниже 280 и 300°C в двойных молибдатах серебра-магния и серебра-марганца, соответственно, существует смешанная ионно-электронная проводимость. При дальнейшем повышении температуры катионы серебра $\text{Ag}(2)$ начинают движение внутри каналов вдоль направления a (рис. 6) и мигрируют в позиции $\text{Ag}(3)$. Этому соответствуют первые скачки на температурных зависимостях проводимости (рис. 7, 8). Вторые менее интенсивные скачки связаны с перемещением катионов серебра из $\text{Ag}(3)$ в $\text{Ag}(2')$.

Величина проводимости (σ) двойных молибдатов $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ достигает значений порядка 10^{-3} - 10^{-2} См/см при температурах ≥ 290 - 300°C , при этом энергия активации ($E_{\text{акт}}$) составляет относительно небольшую величину, что позволяет отнести изучаемые объекты к классу суперионных проводников.

4. Двойные молибдаты серебра с цирконием и гафнием

4.1. Фазовые соотношения в тройных оксидно-солевых системах Ag_2MoO_4 - ЭO_2 - MoO_3 ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$)

Тройная оксидно-солевая система Ag_2MoO_4 - ZrO_2 - MoO_3 исследована методом РФА (с привлечением ДТА, ПТОМА) в интервале температур 250-500°C. Анализ фазового состава точек пересечения разрезов, исходящих из исходных соединений и промежуточных фаз двойных систем, показывает, что при температуре 350°C на разрезе Ag_2MoO_4 - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ начинается формирование двух новых соединений. С увеличением температуры до 500°C скорость взаимодействия возрастает, и прокаливание смеси средних

молибдатов составов 2:1 и 1:1 приводит к получению $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (S_1) и $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (S_2) в индивидуальном состоянии. Триангулирующее сечение тройной оксидно-солевой системы в субсолидусной области представлено на рис. 9а.

На разрезе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ тройной оксидно-солевой системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--HfO}_2\text{--MoO}_3$ обнаружен один двойной молибдат состава $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ (S) (рис. 9б).

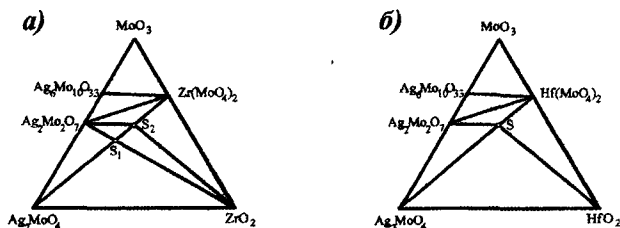


Рис. 9. Субсолидусное строение тройных оксидно-солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{ЭO}_2\text{--MoO}_3$: а) $\text{Э} = \text{Zr}$, $S_1\text{--Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $S_2\text{--Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (470°C); б) $\text{Э} = \text{Hf}$, $S\text{--Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ (450°C).

4.2. Т-х-диаграммы разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$)

Изучение квазибинарных разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$) в широком температурном и полном концентрационном диапазоне методами РФА и ДТА дало возможность выявить последовательность химических превращений, протекающих при твердофазном взаимодействии молибдата серебра с молибдатами циркония и гафния, установить характер фазовых равновесий на соответствующих квазибинарных разрезах и построить Т-х-диаграммы. Установлено, что по фазовым соотношениям они идентичны системам $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$).

Как указано выше, разрез $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ характеризуется образованием двух промежуточных фаз $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (S_1) и $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (S_2). Из Т-х-диаграммы, представленной на рис. 10а, видно, что соединения плавятся инконгруэнтно при 540 и 590°C , соответственно. Составы и температуры двух перитектических точек. 30 мол.% $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и 540°C , 33 мол.% $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и 590°C . Координаты эвтектики: 20 мол.% $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и 510°C .

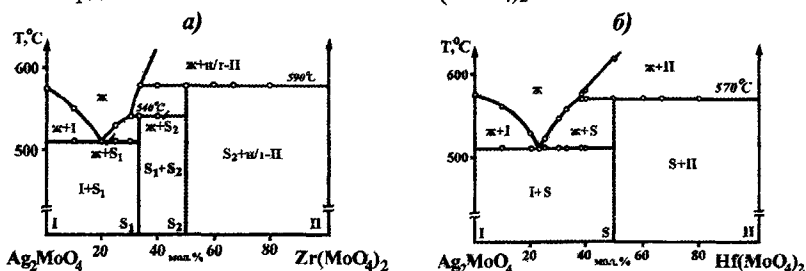


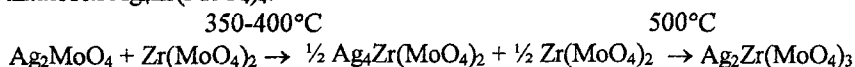
Рис. 10. Т-х-диаграммы разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}(\text{MoO}_4)_2$: а) $\text{Э} = \text{Zr}$, I – Ag_2MoO_4 , II – $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $S_1\text{--Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $S_2\text{--Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, б) $\text{Э} = \text{Hf}$, I – Ag_2MoO_4 , II – $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, S – $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$

Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ приведена на рис. 106 и характеризуется наличием одной промежуточной фазы $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ (S), плавящейся инконгруэнтно при 570°C. Перитектическая точка соответствует 39 мол.% $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и 570°C, координаты эвтектики – 23 мол.% $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и 510°C. Граничные твердые растворы не зафиксированы.

4.3. Синтез двойных молибдатов серебра с цирконием и гафнием

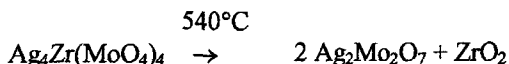
В индивидуальном поликристаллическом состоянии соединения $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Ag}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$) выделены после 80-100-часового отжига при 500°C.

Следует отметить, что в случае синтеза $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ первичным продуктом твердофазного взаимодействия молибдатов серебра и циркония является $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$:



По данным РФА новые двойные молибдаты $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ изоструктурны между собой. В связи с тем, что серебро-циркониевые и серебро-гафниевый молибдаты плавятся инконгруэнтно, разлагаясь при этом на полимолибдат или молибдат серебра и ЭO_2 ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$), получение их монокристаллов затруднено.

Ниже приведена схема реакции разложения для одного соединения с цирконием:



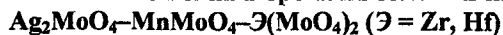
В продуктах разложения фазы $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ после охлаждения зафиксировано присутствие Ag_2MoO_4 и низкотемпературной модификации $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$.

Подобрать изоструктурный прототип для $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Ag}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$) пока не удалось. Предварительный РФА по характеру расположения рефлексов на порошкограммах позволяет отнести синтезированные соединения к фазам со структурой искаженного шеелита.

5. Тройные молибдаты серебра, двух- и четырехвалентных элементов

Принцип фазового усложнения является основой для создания нового класса ионных проводников, сегнето- и пьезоэлектриков. Используя полученные результаты по двойным молибдатным системам, с целью поиска новых материалов на основе молибдатов, изучались фазовые равновесия в системах с участием серебра, двух- и четырехвалентных элементов.

5.1. Фазовые соотношения в тройных солевых системах



В качестве модельных объектов были выбраны системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$. Методом «пересекающихся разрезов» изучены субсолидусные области этих систем и проведена их триангуляция.

Две ограничивающие концентрационный треугольник $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ стороны $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$ и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ характеризуются образованием двойных молибдатов $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно. На третьей боковой стороне $\text{MnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ наличие каких-либо фаз в условиях эксперимента не зафиксировано. Изучение фазового состава точек пересечения разрезов показало, что при температуре 400°C на разрезах $\text{MnMoO}_4\text{--Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ формируются новые соединения $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ (S_1) и $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ (S_2) (рис. 11а).

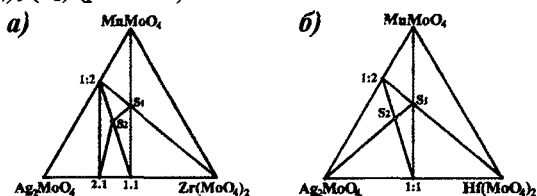


Рис. 11. Субсолидусное строение тройных солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (а) и $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (б) при 500°C , S_1 – фаза состава 1 2 1, S_2 – фаза состава 2:2:1

Триангулирующее сечение системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ при 500°C имеет иной вид (рис. 11б). Это связано с тем, что в ограничивающей системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ образуется только одно соединение: $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$. В системе $\text{MnMoO}_4\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$, как и в случае с цирконием, формирование каких-либо фаз в условиях эксперимента не зафиксировано.

В рассматриваемой тройной солевой системе зафиксировано образование двух промежуточных фаз составов: $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$ (S_1) и $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ (S_2), как и в системе с молибдатов циркония.

Аналогичные фазы $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Ag}_2\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_5$ найдены в системах с $A = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ и $\text{Э} = \text{Zr}, \text{Hf}$.

5.2. Синтез тройных молибдатов

Все соединения $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Ag}_2\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_5$ ($A = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$; $\text{Э} = \text{Zr}, \text{Hf}$) синтезированы твердофазным методом в поликристаллическом виде. По данным РФА молибдаты первого состава, содержащие катионы $\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ и Cu , изоструктурны между собой, а фаза с Ni кристаллизуется в ином структурном типе.

Уточнение элементного состава соединений $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_6$ проводилось для одного представителя $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ с помощью РФС в 4-5 местах для 10 различных кристаллитов. Содержание кислорода не определялось в виду его малого заряда, приводящего к большой ошибке в РФС экспериментах.

Полученное отношение катионов $\text{Ag}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{Mo} = 3.034 \pm 0.05:1.544 \pm 0.039:0.776 \pm 0.025:4.644 \pm 0.052$ близко к формуле $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и мало отличается для разных кристаллитов, что показывает равномерное распределение элементов в образце.

Для определения структуры кристаллизации из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования получены монокристаллы тройного молибдата серебра, марганца и циркония $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, пригодные для рентгеноструктурного исследования.

5.3. Кристаллическая структура $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$

По данным РСТА, проведенного в ИФТТ РАН Хасановым С.С., соединение $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии и относится к пр гр. $P 2_12_12_1$ ($Z=4$, $a = 5.3632 \text{ \AA}$, $b = 21.3621 \text{ \AA}$, $c = 18.9463 \text{ \AA}$).

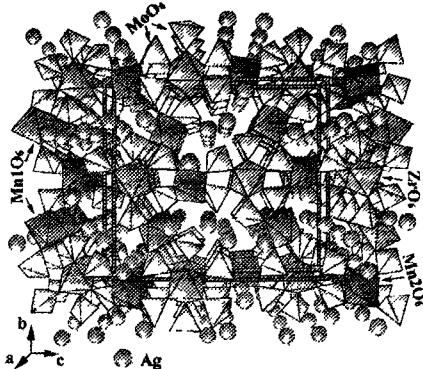


Рис. 13. Кристаллическая структура тройного молибдата $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$

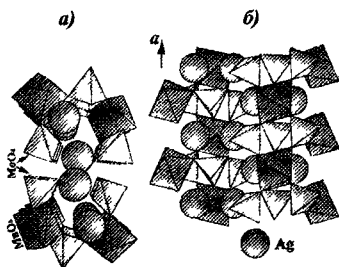


Рис. 14. Канал в структуре $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ в плоскости bc (а) и вдоль оси a (б).

Кристаллическая структура $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ представляет собой трехмерный каркас из изолированных октаэдров марганца MnO_6 , циркония ZrO_6 и тетраэдров молибдена MoO_4 , соединяющихся между собой через кислородные вершины (рис. 13). Катионы серебра располагаются в полостях каркаса, представляющих собой обширные каналы, каждый из которых образован четырьмя марганцевыми октаэдрами и шестью тетраэдрами молибдена (рис. 14).

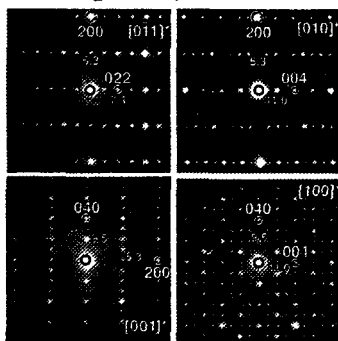


Рис. 15. Электронная дифракция основных зон $[011]^*$, $[010]^*$, $[001]^*$ и $[100]^*$ для $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$

Для прецизионного уточнения структуры проводилось исследование с помощью ЭД и ЭМВР. Полученные дифракционные картины основных зон $[011]^*$, $[010]^*$, $[001]^*$ и $[100]^*$ для $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ показаны на рис. 15 и могут быть полностью проиндцированы в пр. гр. $P 2_12_12_1$ с параметрами, определенными методом рентгеновской дифракции

На изображениях ЭД для основных зон $[011]^*$, $[010]^*$, $[001]^*$ и $[100]^*$ наблюдаются рефлексы $h00$, $0k0$, $00l$, где h, k, l — нечетные, которые являются

запрещенными для пр.гр. $P 2_12_12_1$. Однако, интенсивность этих рефлексов ниже, чем интенсивность рефлексов $h00$, $0k0$, $00l$ с h , k , l – четными. Следует отметить, что рефлексы $h00$, где h – нечетные, наблюдаемые на дифракционных картинах $[010]^*$ and $[001]^*$, не проявляются при вращении кристаллита вокруг $h00$ оси, когда не существует условий для возникновения двойной дифракции, обусловленной динамическим рассеянием электронов.

Следовательно, причиной для появления запрещенных в пр.гр. $P 2_12_12_1$ рефлексов $h00$, $0k0$, $00l$ с h , k , l – нечетными является двойная дифракция.

Исследования методом ЭМВР выполнены для двух зон $[100]$ и $[\bar{2}10]$, когда структура $Ag_4Mn_2Zr(MoO_4)_6$ может быть интерпретирована в виде катионных и кислородных колонок. Вычисленные изображения для различных значений дефокуса и толщины хорошо согласуются с экспериментальными в различных частях.

Структуры остальных тройных молибдатов аналогичного состава $Ag_4A_2Zr(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Co, Zn$) уточняли методом Ритвельда, используя в качестве исходных позиционных параметров координаты атомов соединения с марганцем. Для выбранной модели наблюдаются хорошие совпадения экспериментальной и вычисленной рентгенограмм.

5.4. Физические свойства тройных молибдатов серебра, двух- и четырехвалентных элементов

Тестирование изоструктурной серии образцов $Ag_4A_2Zr(MoO_4)_6$ ($A = Mg, Mn, Co, Zn, Cu$) методом ГВГ показало, что соединения относятся к нецентросимметричной пространственной группе, т.е. подтвердился выбор группы $P 2_12_12_1$. Для одного из них проведено измерение величины сигнала ГВГ при изменении температуры, и на рис. 16 представлена температурная зависимость для соединения с магнием $Ag_4Mg_2Zr(MoO_4)_6$

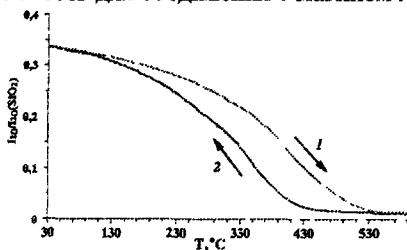


Рис. 16. Температурная зависимость величины сигнала генерации второй оптической гармоники для $Ag_4Mg_2Zr(MoO_4)_6$ при нагревании (1) и при охлаждении (2).

Отсутствие сигнала при температурах выше 500°C указывает на переход из полярной фазы в центросимметричную. Вид зависимости сигнала ГВГ при повышении и понижении температуры характеризует обратимый фазовый переход второго рода, который можно отнести к сегнетоэлектрическому.

Рассмотрение кристаллической структуры тройного молибдата $Ag_4Mn_2Zr(MoO_4)_6$ показал, что размеры канала позволяют ионам серебра свободно мигрировать внутри него вдоль оси a и в плоскости bc (рис. 14), что создает предпосылки для возникновения ионной проводимости по серебру, как и в случае двойных серебрясодержащих молибдатов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами данные позволяют создать более полную картину химического взаимодействия в молибдатных системах с участием одно- и двухвалентных элементов и дополняют общую информацию о существующих в них двойных фазах.

Как известно, на характер формирования структур образующихся фаз оказывают влияние размеры одно- и двухвалентных катионов. Синтезированные нами серебросодержащие соединения по мотивам построения кристаллической структуры более близки к натриевым фазам. Так, двойные молибдаты серебра с Mg, Mn, Co, а также ранее известный сереброцинковый молибдат кристаллизуются в СТ натрий-магниевого молибдата.

Расхождения в строении синтезированных нами молибдатов серебра с натрийсодержащими соединениями связаны с заметными отклонениями от стехиометрии натриевых фаз, обусловленными близостью ионных радиусов натрия и двухвалентных катионов и протеканием гетеровалентного замещения двух ионов натрия на двухвалентный катион. Препятствием заметному изоморфизму серебра и двухвалентного катиона с очевидностью можно назвать большую величину ионного радиуса серебра по сравнению с радиусом натрия. Состав структурно исследованных кристаллов оказался стехиометрическим, хотя отмечается возможность небольшого отклонения в сторону дефицита серебра – $\text{Ag}_{2-2x}\text{A}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$.

Двойной молибдат серебра-меди кристаллизуется в СТ литий-железистого молибдата, что характерно и для натриевого аналога.

При сопоставлении результатов электрофизических измерений синтезированных нами новых фаз СТ $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ со значениями проводимости двойных молибдатов лития и натрия, следует отметить, что проводимость соединений серебра достигает значений на порядок выше. Выявленная высокая ионная проводимость позволяет отнести новые двойные молибдаты серебра $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ к классу суперионных проводников и предполагает их применение в качестве твердых электролитов.

На фазовые соотношения в молибдатных системах одно-двухвалентных элементов оказывают влияние не только величины ионных радиусов, но и их природа. Серебросодержащие системы до начала нашего исследования однозначно располагались между натриевыми и калиевыми системами, т.к. радиус катиона серебра по значению лежит между радиусами натрия и калия. Однако по результатам проведенной работы по фазовым соотношениям и количеству образующихся фаз серебряные системы ближе к литиевым и натриевым системам с крупными двухвалентными катионами, включая кадмий, двойные молибдаты серебра не образуются, а найденные промежуточные фазы в системах с Mg, Cu, Zn, Co, Mn имеют один стехиометрический состав 1:2.

Все системы $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$ можно разделить на четыре группы в зависимости от сочетания катионов одно- и двухвалентных элементов

В I^{yo} группу входят системы Li, Ag, Na с $\text{A}^{2+} = \text{Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Fe, Mn}$; для них характерно образование двойных молибдатов, кристаллизующихся в

СТ $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Na}_{20}\text{Zr}_{90}(\text{MoO}_4)_{12}$ Исключение составляет система Ag и Ni, которая является эвтектической и относится ко второй группе. Необходимо отметить, что все соединения имеют или могут иметь переменный состав

II^{yo} группу образуют системы эвтектического типа, сюда входят системы крупных двухвалентных катионов и всех одновалентных металлов.

III^a группа систем молибдатов одновалентных катионов: K, Rb, Tl, Cs и средних по размерам двухвалентных, включая Cd, представлена большим набором стехиометрических фаз разных составов, кристаллизующихся в различных СТ.

Молибдатные системы крупных одновалентных катионов: K, Rb, Tl, Cs и двухвалентных: Sr, Pb, Ba составляют IV^{yo} группу, для них характерно образование соединений состава 1:1 со слоистой пальмиеритоподобной структурой.

Исследования по молибдатным системам серебра с цирконием и гафнием показали, что в них формируются фазы, которые по данным РФА, можно отнести к структуре искаженного шеелита, что свойственно для натрий- и калийсодержащих фаз с четырехвалентными элементами.

Изучение фазовых равновесий в молибдатных системах с участием серебра, двух- и четырехвалентных элементов позволило выявить существование новых семейств тройных молибдатов составов 2:2:1 и 1:2:1, тогда как, ранее известные соединения одно-, двух- и четырехвалентных металлов имели составы 5:1:3, 1:1:1 и 2:1:6.

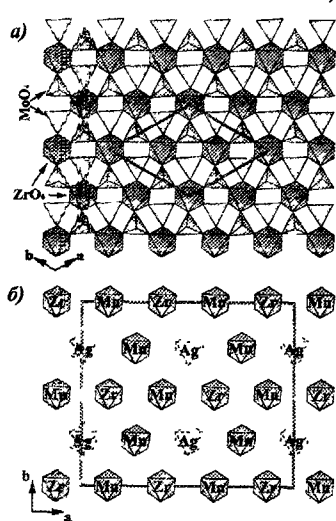


Рис. 17. Проекция структуры новых тройных серебросодержащих $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ на плоскость (001) молибдатов $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ с гексагональной (а) и модель полиэдрического субъчейкой высокотемпературной представления структуры модификации среднего молибдата циркония $\text{Ag}_4\text{M}_{12}\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P\bar{3}c$). Полиэдрическое (100) (б)

Определение кристаллической структуры одного из представителей первого семейства показало, что серебросодержащие молибдаты отличаются не только по составам, но и по строению. Характерной особенностью структур тройных молибдатов 5:1:3 и 1:1:1 является статистическое распределение атомов двух- и четырехвалентных элементов в одних позициях. Это не наблюдается в соединениях серебра, строение которых представляет собой трехмерный каркас из изолированных октаэдров двух- и четырехвалентных элементов и тетраэдров молибдена, соединяющихся между собой через кислородные вершины. Детальный анализ показал, что прослеживается связь структуры

представление гексагональной структуры молибдата циркония $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ вдоль направления (001) показано на рис. 17а, трехмерный каркас состоит из изолированных полиэдров ZrO_6 и MoO_4 , связанных через вершины. В структуре можно выделить слои октаэдров циркония, разделенные слоями тетраэдров молибдена. Замещение атомов циркония на атомы марганца и серебра приводит к формированию двух различных катионных слоев, один из которых построен октаэдрами марганца и циркония, второй – октаэдрами циркония и полиэдрами серебра (рис. 17б).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование субсолидусной области тройных оксидно-солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AO--MoO}_3$ ($A = \text{Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Ca, Pb}$), построено 7 Т-х-диаграмм их квазибинарных разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$. Установлено формирование четырех новых соединений $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Cu}$). Подтверждено существование двойного молибдата серебра и цинка.
2. Раствор-расплавным методом выращены монокристаллы $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Cu}$), проведено их рентгеноструктурное исследование, определены кристаллографические и термические характеристики. Соединения $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg, Mn, Co}$) кристаллизуются в триклинной сингонии, пр.гр. $P\bar{1}$ (СТ $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$), $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ – в ромбической сингонии, пр.гр. $Pnma$.
3. Изучены электрофизические свойства некоторых двойных молибдатов серебра и двухвалентных элементов. Показано, что благодаря особенностям строения, они обладают высокой ионной проводимостью.
4. Впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области тройных оксидно-солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--ЭO}_2\text{--MoO}_3$ ($\text{Э} = \text{Zr, Hf}$), установлено образование 3 новых двойных молибдатов серебра с цирконием и гафнием составов $\text{Ag}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Ag}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$. Построены две Т-х-диаграммы разрезов $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Э}(\text{MoO}_4)_2$.
5. Проведено исследование фазообразования в субсолидусной области тройных солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Э}(\text{MoO}_4)_2$, выявлены и синтезированы в поликристаллическом состоянии 24 соединения, представляющие два новых обширных семейства тройных серебросодержащих молибдатов составов $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Ag}_2\text{A}_2\text{Э}(\text{MoO}_4)_5$ ($A = \text{Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn}$; $\text{Э} = \text{Zr, Hf}$).
6. Раствор-расплавной кристаллизацией впервые получены монокристаллы тройного молибдата $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и рентгеноструктурным методом определено его кристаллическое строение. Установлено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. $P2_12_12_1$.
7. Методом генерации второй оптической гармоники показано, что тройные молибдаты $\text{Ag}_4\text{A}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Zn, Cu}$) до 400°C не имеют центра симметрии. Этот факт и особенности кристаллического строения позволяют отнести подобные фазы к классу СЭ-СИП соединений.

- Установлено влияние природы двухвалентных катионов на характер фазообразования в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$. Показано, что одним из определяющих факторов является размер двухвалентного катиона.
- Определено место серебросодержащих систем в общем ряду двойных и тройных молибдатных систем типа $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$, $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{--Э}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--Э}(\text{MoO}_4)_2$.

Цитируемая литература

- Giquel-Mayer. P.C., Mayer M, Perez G. Etude Structural du Molybdate Double d'Argent et de Zinc $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. // Acta Crystallogr. Sect.B. 1981. V. B37. № 5. P. 1035-1039.
- Цыренова Г.Д., Гыпылова С.С., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С. Фазовые диаграммы систем $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--CdMoO}_4$. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 12. С. 2057-2063
- Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В. Рентгеноструктурное исследование двойных молибдатов $\text{Na}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_6$, $\text{R} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 6. С. 1148-1154.
- Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. Кристаллическая структура литий-железистых молибдатов $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. // Кристаллография 1970. Т. 15. № 4. С. 710-715.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

- Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Хобракова Э.Т. Фазообразование в системе $\text{Ag}_2\text{O--MgO--MoO}_3$ и кристаллическая структура нового двойного молибдата $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$. // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 12. – С. 2082-2087.
- G. D. Tsyrenova, S. F. Solodovnikov, E. G. Khaikina, E. T. Khobrakova, Zh. G. Bazarova, and Z. A. Solodovnikova Phase Formation in the Systems $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MO--MoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) and Crystal Structures of $\text{Ag}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$). // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 6 P. 2158-2167.
- Цыренова Г.Д., Сультимова Л.Б., Хобракова Э.Т. Твердофазный метод получения серебросодержащих соединений. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции “Экологобезопасные технологии освоения недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы”. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2000. С. 227-228.
- Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Хобракова Э.Т. Выращивание кристаллов серебро- и таллийсодержащих молибдатов. // Сборник тезисов докладов на IX Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2000. М.: ИК РАН, 2000. С. 632.
- Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Хальбаева К.М., Сультимова Л.Б., Хобракова Э.Т. Фазообразование в молибдатных серебро- и таллийсодержащих системах. // Теория и практика рационального природопользования (к 10-летию Байкальского института

- природопользования СО РАН) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2001. С. 148-152.
6. *Tsyrenova G., Solodovnikov S., Khaikina E., Khobrakova E.* Silver and divalent metals' double molybdates: synthesis, structure and properties. // 6th International Workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering" MSU-HTSC VI (June 24-30. 2001. Moscow–St. Petersburg, Russia). Moscow, 2001. P. III-17.
 7. *Хобракова Э.Т., Цыренова Г.Д., Хайкина Е.Г., Базарова Ж.Г.* Молибдатные системы, содержащие серебро и двухвалентные элементы. // Материалы региональной научно-практической конференции «Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях», 26-27 марта 2002 г. Улан-Удэ. БГУ. 2002. С. 105.
 8. *Хобракова Э.Т.* Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{AMoO}_4$ (A – двухвалентные элементы). // Материалы XL международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», апрель 2002 г. Новосибирск. 2002. С. 168-169.
 9. *Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Хальбаева К.М., Хобракова Э.Т., Бурдакова И.Б.* Двойные, тройные серебросодержащие молибдаты. // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева. Тез. докл Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. 2002. С.91-92
 10. *Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Хальбаева К.М., Хобракова Э.Т., Бурдакова И.Б.* Двойные, тройные молибдаты серебра // Материалы Международного симпозиума (Вторые Самсоновские Чтения) "Принципы и процессы создания неорганических материалов". Хабаровск: Изд-во «РИОТИП». 25-28 сентября 2002 г. С. 131-132.
 11. *Хайкина Е.Г., Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Хальбаева К.М., Бурдакова И.Б., Хобракова Э.Т.* Сложнокатионные молибдаты серебра // Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Тез. докл. 19-21 ноября 2002 г Санкт-Петербург. С 269.
 12. *Хобракова Э.Т.* Синтез, кристаллическое строение и свойства серебросодержащих молибдатов. // Матер. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2003». Секция Химия. Т. 2. 15-18 апреля 2003 г. М.: МГУ. 2003. С. 245.



Подписано в печать 12.10.2004
Формат 60×88 1/16. Объем 1.75 усл.п.л.
Тираж 120 экз. Заказ № 150
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»
119992 г.Москва, Ленинские горы, д.1
Главное здание МГУ, к.102

№ 193 11

РНБ Русский фонд

2005-4

14585