НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1350–1355

УДК 546.05

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R – Al, Fe, Cr, Y)

© 2020 г. Ж. Г. Базарова[1], А. В. Логвинова[1, *], Б. Г. Базаров[1, 2]

[1]Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

[2]Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

*e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru

Поступила в редакцию 07.06.2020 г.
После доработки 16.07.2020 г.
Принята к публикации 21.07.2020 г.

Методом “пересекающихся разрезов” в субсолидусной области впервые исследованы системы Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Fe, Cr, Y). В системах установлено образование 8 новых тройных молибдатов составов $Rb_5RZr(MoO_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe, Y), $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe), $Rb_2YZr_2(MoO_4)_{6.5}$. Определены термические и кристаллографические характеристики отдельных молибдатов.

Ключевые слова: тройные молибдаты, рентгенофазовый анализ, триангуляция, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0002337X20120040

ВВЕДЕНИЕ

Тройные молибдаты поливалентных элементов благодаря своим ионопроводящим [1–7], люминесцентным и сцинтилляционным свойствам [8–15] представляют большой интерес. Разработанные к настоящему времени методы получения новых перспективных молибдатов весьма разнообразны [16–18]. Наиболее распространенным методом получения тройных молибдатов является твердофазный синтез.

Ранее были исследованы системы в субсолидусной области Rb_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$M(MoO_4)_2$, где M = Zr, Hf [19] и установлено образование тройных молибдатов составов 5 : 1 : 2 и 2 : 1 : 4[1]. В системах с R = Ce–Nd кроме этих молибдатов были обнаружены тройные молибдаты состава 1 : 1 : 1. Основу структуры тройного молибдата 5 : 1 : 2 составляют каркасы, состоящие из октаэдрических групп MO_6 и тетраэдров MoO_4, объединенных кислородными вершинами. Позиции M в октаэдрах занимают трехзарядные катионы (редкоземельные ионы) наряду с четырехзарядными. В каркасе структуры имеются полости, в которых размещаются однозарядные катионы.

Из анализа литературных данных следует, что позиции M могут быть заняты также трехзарядными катионами, такими как Al, Fe, Cr, Y, имеющими склонность к октаэдрической координации. Образования соединений с аналогичными составом и строением можно ожидать в системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Fe, Cr, Y).

В связи с этим цель данной работы – исследование фазообразования в системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Fe, Cr, Y), анализ влияния природы трехвалентных катионов и их сочетаний с Zr на тип образующихся структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали промышленные реактивы Rb_2MoO_4 “ч.”, Cr_2O_3, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, Y_2O_3, MoO_3 “ч.д.а.” и $ZrO(NO_3)_2 \cdot \cdot 2H_2O$ квалификации “ч.д.а.”. Средние молибдаты трехвалентных элементов $R_2(MoO_4)_3$ были получены методом твердофазного синтеза из триоксида молибдена и соответствующих оксидов трехвалентных элементов ступенчатым отжигом при температурах 400–800°C в течение 150 ч. Синтез $Zr(MoO_4)_2$ проводили по твердофазной методике ступенчатым отжигом стехиометрической смеси азотнокислого цирконила и триоксида молибдена в интервале температур 400–750°C в течение 100–150 ч.

[1] Здесь и далее отношение молей исходных компонентов.

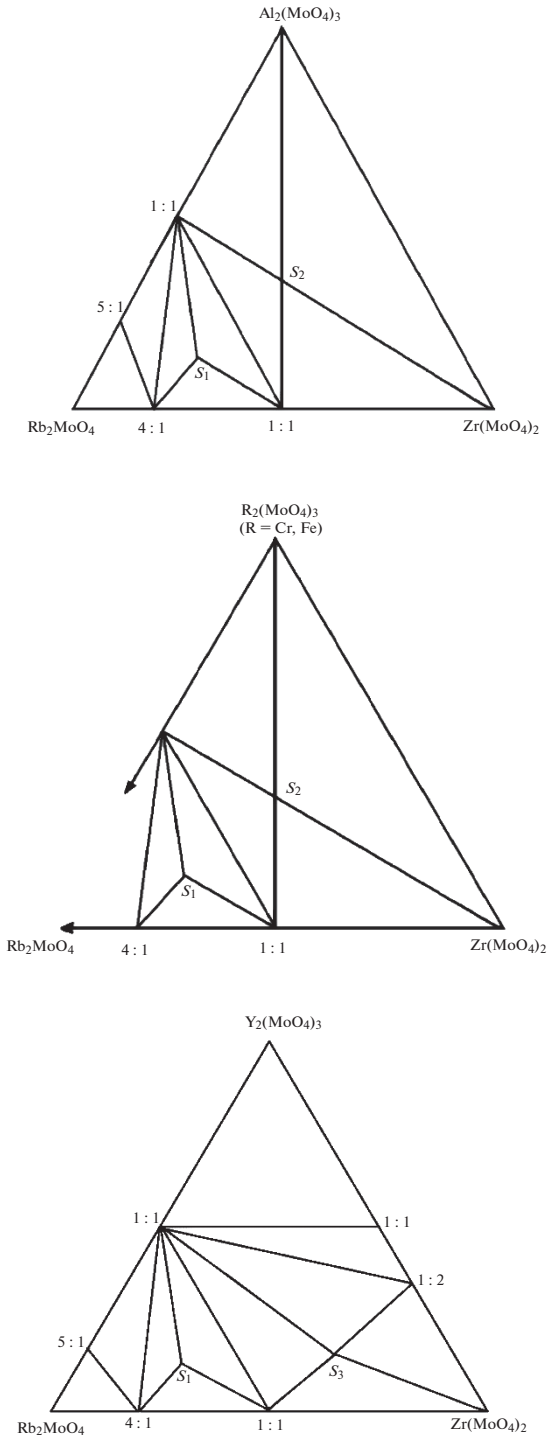

Рис. 1. Фазовые соотношения в системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$: S_1 (5 : 1 : 2) – $Rb_5RZr(MoO_4)_6$, S_2 (1 : 1 : 1) – $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$, S_3 (2 : 1 : 4) – $Rb_2RZr_2(MoO_4)_{6.5}$.

Фазообразование в системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Fe, Cr, Y) изучали методом "пересекающихся разрезов" в субсолидусной области при температурах 400–620°C. Образцы для исследования готовили твердофазным синтезом по обычной керамической технологии. Прокаливание образцов проводили на воздухе в муфельной печи.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с использованием CuK_α-излучения. Термический анализ полученных соединений проведен на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом "пересекающихся разрезов" в субсолидусной области (400–620°C) с учетом литературных данных по двойным ограняющим сторонам исследованы фазовые равновесия в системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Fe, Cr, Y). Определены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция (рис. 1).

В двойной ограняющей системе Rb_2MoO_4–$Zr(MoO_4)_2$ образуются молибдаты составов $Rb_8Zr(MoO_4)_6$ (4 : 1) и $Rb_2Zr(MoO_4)_3$ (1 : 1) [20]. В системе Rb_2MoO_4–$Y_2(MoO_4)_3$ образуются двойные молибдаты составов 5 : 1 и 1 : 1 [21]. В работе [22] установлена неквазибинарность для системы Rb_2MoO_4–$Fe_2(MoO_4)_3$, а для системы с Al неквазибинарность наблюдается лишь в низкотемпературной области. При 450°C система становится квазибинарной и в ней образуются двойные молибдаты $Rb_5Al(MoO_4)_4$ (5 : 1) и $RbAl(MoO_4)_2$ (1 : 1). В системах $R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Fe) двойные молибдаты не обнаружены.

Тройные солевые системы отличаются по типу триангуляции и образуют 3 группы: первая группа – система с участием молибдата алюминия, вторая – системы с молибдатами железа и хрома, третья – система с молибдатом иттрия. Новые тройные молибдаты получены при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей Rb_2MoO_4, $R_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400–550°C при ступенчатом повышении температуры с шагом 50°C и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки.

Изоструктурность изоформульных соединений установлена методами РФА и ИК-спектроскопией. Тройные молибдаты $Rb_5RZr(MoO_4)_6$ (R = Al, Fe, Cr) изоструктурны между собой и ранее изученному тройному молибдату $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ (кристаллизуются в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3$, $Z = 2$) [23]. Молибдаты $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe) изо-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек полученных соединений

Соединение	a, Å	c, Å	V, Å^3
$Rb_5AlZr(MoO_4)_6$ ($P6_3$, $Z = 2$)	10.067(0)	14.929(2)	1310.5(3)
$Rb_5CrZr(MoO_4)_6$ ($P6_3$, $Z = 2$)	10.110(9)	15.001(0)	1328.0(7)
$Rb_5FeZr(MoO_4)_6$ ($P6_3$, $Z = 2$)	10.142(0)	15.135(1)	1348.4(1)
$RbAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$ ($R\bar{3}$, $Z = 6$)	13.080(0)	12.045(1)	1784.9(2)
$RbCrZr_{0.5}(MoO_4)_3$ ($R\bar{3}$, $Z = 6$)	13.086(0)	12.014(1)	1781.9(2)
$RbFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ ($R\bar{3}$, $Z = 6$)	13.043(0)	12.229(1)	1801.9(3)

структурны между собой и ранее изученному тройному молибдату $CsFeZr_{0,5}(MoO_4)_3$ (кристаллизуются в тригональной сингонии с пр.гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$) [24]. Индицирование параметров элементарных ячеек полученных соединений составов (5 : 1 : 2) и (1 : 1 : 1) проводили по монокристальным данным изоструктурных соединений. Вычисление выполняли по однозначно проиндицированным линиям порошковых рентгенограмм тройных молибдатов состава с помощью пакета программ TOPAS 4.2 (табл. 1).

На рис. 2 в качестве примера представлены экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы $RbAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм.

Структурный аналог фазы $Rb_2YZr_2(MoO_4)_{6.5}$ – S_3 – не найден, его рентгенограмма приведена на рис. 3.

Исследованиями в тройных солевых системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ установлены образование 8 новых соединений (рис. 4), кристаллизующихся в трех различных структурных типах: S_1 (5 : 1 : 2) – $Rb_5RZr(MoO_4)_6$ (R = Al, Fe, Cr, Y); S_2 (1 : 1 : 1) – $Rb_2RZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Fe, Cr); S_3 (2 : 1 : 4) – $Rb_2YZr_2(MoO_4)_{6.5}$, а также трансформация вида фазовых диаграмм в зависимости от природы молибдатов трехвалентных металлов.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены термические характеристики соединений состава 1 : 1 : 1. В качестве

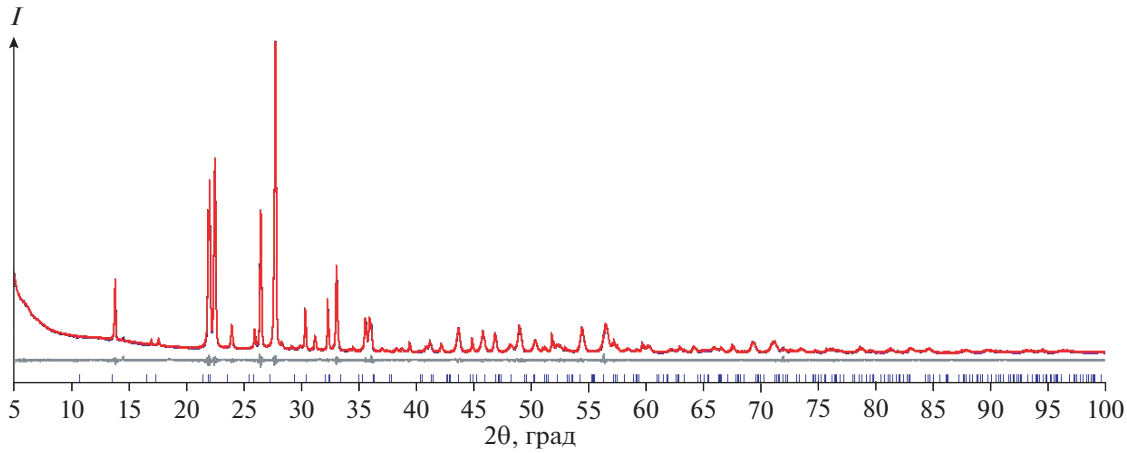

Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы $RbAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$ с помощью пакета программ TOPAS 4.2: верхняя линия – совпадение рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм; нижняя – разница между экспериментальными и рассчитанными значениями; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям.

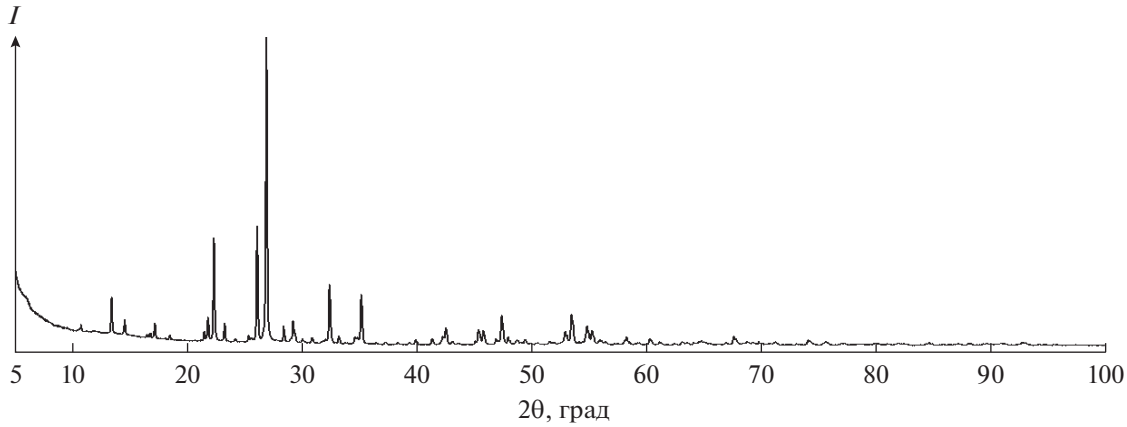

Рис. 3. Рентгенограмма соединения $Rb_2RZr_2(MoO_4)_{6.5}$.

Фазы	Al	Fe	Cr	Bi	Y
(5 : 1 : 2) S_1					
(1 : 1 : 1) S_2				–	–
(2 : 1 : 4) S_3	–	–	–	∅	

Рис. 4. Области существования новых тройных молибдатов с цирконием: S_1 – $Rb_5RZr(MoO_4)_6$, S_2 – $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$, S_3 – $Rb_2RZr_2(MoO_4)_{6.5}$; поля изоструктурных соединений окрашены одним цветом; прочерки – тройные молибдаты в системах не обнаружены; ∅ – структура не определена.

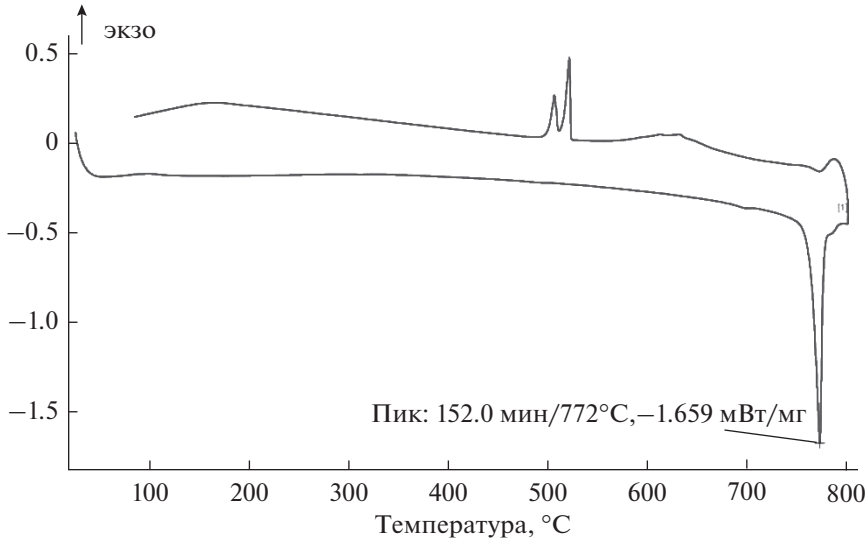

Рис. 5. Кривая ДСК соединения $RbAlZr_{0,5}(MoO_4)_3$ (1 : 1 : 1).

<table>
<tr><th>R^{3+} / M^{+}</th><th>La</th><th>Ce–Nd</th><th>Sm–Tb</th><th>Dy–Lu</th><th>Al, Fe</th><th>Y</th></tr>
<tr><td>K</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td colspan="3">5 : 1 : 2</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Rb</td><td>–</td><td colspan="5">5 : 1 : 2</td></tr>
<tr><td>–</td><td>1 : 1 : 1</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td></tr>
<tr><td>–</td><td colspan="3">2 : 1 : 4</td><td>1 : 1 : 1</td><td>2 : 1 : 4</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Cs</td><td></td><td colspan="3">–</td><td colspan="2">5 : 1 : 2</td></tr>
<tr><td>–</td><td colspan="3">2 : 1 : 4</td><td>1 : 1 : 1</td><td>2 : 1 : 4</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Tl</td><td>–</td><td colspan="5">5 : 1 : 2</td></tr>
<tr><td>–</td><td colspan="5">2 : 1 : 4</td></tr>
<tr><td>–</td><td>1 : 1 : 1</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td></tr>
</table>

Рис. 6. Области существования тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов и циркония.

примера на рис. 5 представлена кривая ДСК $RbAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (1 : 1 : 1). Молибдат не имеет полиморфной модификации и плавится инконгруэнтно при 772°C, при охлаждении наблюдается кристаллизация продуктов его разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная работа является продолжением исследований систем тройных молибдатов одно-, трех- и четырехвалентных элементов. На рис. 6 приведены результаты работ [25], дополненные данными настоящей работы.

Таким образом, природа катионов одновалентного и трехвалентного металлов влияет как на фазовые диаграммы систем M_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$, где M = K, Rb, Cs, Tl; R – трехвалентные металлы, так и на образование и состав тройных молибдатов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены в рамках государственного задания БИП СО РАН, при частичной поддержке РФФИ (проект 18-03-00557а и проект 18-08-00799а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorokin N.I.* Ionic Conductivity of $KMgCr(MoO_4)_3$ Molybdate. // Crystallogr. Rep. 2017. V. 62. P. 416–418.
2. *Павлова Э.Т., Цыренова Г.Д., Лазоряк Б.И., Солодовников С.Ф.* Строение и свойства двойных серебросодержащих молибдатов состава $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ (a = = Mg, Mn, Cu) // Вестн. Бурятского государственного ун-та. Химия. Физика. 2015. № 3. P. 3–7.
3. *Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A., Basovich O.M., Solodovnikova Z.A., Pokholok K.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Khaikina E.G.* Synthesis, Crystal Structure and Properties of Alluaudite-Like Triple Molybdate $Na_{25}Cs_8Fe_5(MoO_4)_{24}$ // J. Solid State Chem. 2014. V. 220. P. 217–220.
4. *Jena P., Nallamuthua N., Patro P.K., Venkateswarlu M., Satyanarayana N.* Structural Characterization and

Electrical Conductivity Studies of $BaMoO_4$ Nanorods Prepared by Modified Acrylamide Assisted Sol–Gel Process // Adv. Appl. Ceram. V. 113. № 6. P. 372–379.

5. *Балсанова Л.В.* Синтез кристаллов серебросодержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств // Вестн. ВСГУТУ. 2015. V. 56. № 5. P. 63–69.
6. *Доржиева С.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.* Новые молибдаты в системах Rb_2MoO_4–MI_2MoO_4–$Zr(MoO_4)_2$ (M = Na, K) как перспективные ионопроводящие материалы // Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 1(33). С. 17–21.
7. *Spiridonova T.S., Solodovnikov S.F., Savina A.A., Kadyrova Y.M., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Stefanovich S.Y., Khaikina E.G.* New Triple Molybdate $Rb_2AgIn(MoO_4)_3$: Synthesis, Framework Crystal Structure and Ion-Transport Behavior // Acta Crystallogr., Sect. C. 2018. V. 74. P. 1603–1609.
8. *Lim C.S., Aleksandrovsky A.S., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Ikonnikov D.A., Atuchin V.V.* Triple Molybdate Scheelite-Type Upconversion Phosphor $NaCaLa(MoO_4)_3$: Er^{3+}/Yb^{3+}: structural and spectroscopic properties // J. Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 15541.
9. *Доржиева С.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Непомнящих А.И., Шендрик Р.Ю., Базарова Ж.Г.* Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 300–303.
10. *Liao J., Zhou D., Yang B., Liu R., Zhang Q., Zhou Q.H.* Sol-Gel Preparation and Photoluminescence Properties of $CaLa_2(MoO_4)_4$: Eu^{3+} Phosphors // J. Lumin. 2013. V. 134. P. 533–538.
11. *Кожевникова Н.М.* Синтез и люминесцентные свойства люминофора $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$: Er^{3+} с шеелитоподобной структурой // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 650–654.
12. *Софич Д., Доржиева С.Г., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Шендрик Р.Ю.* Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 5. С. 943–945.
13. *Guo C., Yang H.K., Jeong J.-H.* Preparation and Luminescent Properties of Phosphor $MgD_2(MoO_4)_4$: Eu^{3+} (M = Ca, Sr, and Ba) // J. Lumin. 2010. V. 130. № 8. P. 1390–1393.
14. *Liao C., Cao R., Wang W., Hu W., Zheng G., Luo Z., Liu P.* Photoluminescence Properties and Energy Transfer of $NaY(MoO_4)_2$: R (R = Sm^{3+}/Bi^{3+}, Tb^{3+}/Bi^{3+}, Sm^{3+}/Tb^{3+}) Phosphors // Mater. Res. Bull. 2018. V. 97. P. 490–496.
15. *Song M., Liu Y., Liu Y., Wang L., Zhang N., Wang X., Huang Z., Ji C.* Sol-Gel Synthesis and Luminescent Properties of a Novel $KBaY(MoO_4)_3$: Dy^{3+} Phosphor for White Light Emission // J. Lumin. 2019. V. 211. P. 218–226.
16. *Grossman V.G., Bazarova J.G., Molokeev M.S., Bazarov B.G.* New Triple Molybdate $K_5ScHf(MoO_4)_6$: Synthesis, Properties, Structure and Phase Equilibria in the M_2MoO_4–$Sc_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (M = Li, K) Systems // J. Solid State Chem. 2020. V. 283. P. 121143.
17. *Bazarova Zh.G., Grossman V.G., Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Chimitova O.D., Bazarova Ts.T.* Phase Diagrams for the M_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ Systems, where M = Li-Cs, Tl and Ln = La-Lu // Chim. Techno Acta. 2017. V. 4. № 4. P. 224–230.
18. *Braziulis G., Janulevicius G., Stankeviciute R., Zalga A.* Aqueous Sol–Gel Synthesis and Thermoanalytical Study of the Alkaline Earth Molybdate Precursors // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. P. 613–621.
19. *Гонгорова Л.И.* Фазовые равновесия, строение и свойства новых молибдатов в системах Rb_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2012. 20 с.
20. *Золотова Е.С.* Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1986. 25 с.
21. *Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
22. *Кадырова Ю.М.* Фазообразование, синтез и строение новых соединений M_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$ и Li_2MoO_4–M_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$ (M – щелочной металл; R = In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2010. 24 с.
23. *Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д., Глинская Л.А., Базарова Ж.Г.* Кристаллическая структура тройного молибдата $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ – новой фазы в системе Rb_2MoO_4–$Fe_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1038–1043.
24. *Намсараева Т.В.* Фазовые равновесия, кристаллические структуры и свойства новых двойных и тройных молибдатов в системах Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2010. 23 с.
25. *Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г.* Фазообразование в системах K_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La–Lu, Y) // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1318–1324.