УЛК 544.016.2+546.7

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ ИЗ ГЕТЕРОПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

© 2021 г. Я. А. Мороз^{1, *}, Н. С. Лозинский¹, А. Н. Лопанов², К. А. Чебышев³

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина

²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

 3 Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 8 $3050\,\mathrm{У}$ краина

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г. После доработки 26.03.2021 г. Принята к публикации 28.03.2021 г.

В работе представлены результаты по синтезу соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы методом термического разложения гетерополиоксометаллатов. Из водных растворов синтезированы вольфрамофосфатометаллаты состава $Ct_5[PW_{11}O_{39}(H_2O)Z] \cdot nH_2O$ со структурой аниона Кеггина, где $Ct = Rb^+$, Cs^+ ; $Z = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} . Изучены процессы термического разложения этих соединений, идентифицированы продукты их термолиза — фазы со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы. Результаты исследований подтверждают, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в структуру пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы с общей формулой $Ct_{nx}P_xZ_xW_{2-2x}O_6$. Аналогичные по химическому составу фазы не были известны. Температура их синтеза снижена на $200^{\circ}C$, а время прокаливания сокращено в два раза по сравнению с традиционными методами синтеза. Установленные схемы термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия будут полезны для прогнозирования термических свойств и фазового состава продуктов термолиза аналогичных гетерополиоксометаллатов при разработке новых неорганических материалов на их основе.

Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, вольфрам, термический анализ, продукты термолиза, структуры пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы

DOI: 10.31857/S0002337X21080224

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств нестехиометрических соединений переменного состава со структурой типа пирохлора с общей формулой $A_{1+x}A'_{1-x}B_yB'_{2-y}O_{6+x}X_{1-x}$ ($A_2B_2O_6X$), где A-Na, K, Ca, Sr, Ba, Ag, Pb, Sb, Mn, Fe, Zn, Ce, Y, U, Th, Sn, Bi; B-Nb, Ta, Ti, Ru, Sb, W; X-O, F, OH^- , H_2O , показало наличие у них ряда ценных свойств: сегнетоэлектрических, полупроводниковых, оптических, магнитных, ионообменных, каталитических и др., обусловленных особенностями самой структуры пирохлора, что позволяет разрабатывать новые композиционные материалы на их основе [1-13].

Традиционные методы синтеза вольфрамосодержащих соединений со структурой пирохлора основаны на высокотемпературном (800—1000°C) прокаливании в течение двух и более часов смеси исходных компонентов: оксидов, легкоразлагающихся на оксиды соединений или смеси веществ, полученных совместным осаждением из растворов. Однако они имеют ряд недостатков, свойственных термическому (керамическому) методу в целом, в сравнении, например, с синтезом из водных растворов. Для получения кристаллов пирохлоров используют метод охлаждения раствора в расплаве. Конгруэнтно плавящиеся полимолибдаты щелочных металлов применяют в качестве низкоплавких растворителей для раствор-расплавной кристаллизации молибдатов и других сложных оксидов [14—19].

Перспективным подходом к получению сложных оксидов является использование термического разложения индивидуальных прекурсоров — гетерометаллических комплексов, содержащих ио-

ны металлов в необходимом соотношении. Такой подход существенно (до 2–3 ч) снижает время синтеза по сравнению с традиционным керамическим методом. Другим преимуществом прекурсорного подхода является возможность расширить потенциальное морфологическое разнообразие получаемых сложнооксидных и сульфидных систем [20–23].

Получение многих металлооксидных наноматериалов основано на первоначальном синтезе комплексов металлов в качестве прекурсора для последующего их термолиза. Метод контролируемого термолиза является наиболее простым и эффективным способом получения металлсодержащих наночастиц и металлополимерных нанокомпозитов [24—26].

При термолизе некоторых гетерополивольфрамометаллатов с 3d-элементами образуются соединения со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы (**ГВБ**) [27, 28].

Цель данной работы — синтез соединений со структурой пирохлора и ГВБ методом термического разложения вольфрамофосфатометаллатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам, приведенным в работах [29, 30]. Для синтеза 11-вольфрамофосфатокобальтата цезия 7.0 г (2.2 ммоля) $Na_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 15H_2O$ растворили в 75 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании на магнитной мешалке медленно по каплям добавляли 5.1 мл (12.8 ммоля) раствора гидроксида натрия, содержащего 0.1 г/мл NaOH, значение рН полученной смеси растворов находилось в интервале 4.5-5.5. Затем добавляли 0.52 г $(2.2 \text{ ммоля}) \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл воды, и 1.85 г CsCl (11.0 ммоля), растворенного в 5 мл воды. Полученную смесь растворов профильтровывали через бумажный фильтр и помещали в чашку Петри. Через несколько суток образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и перекристаллизовывали из воды.

По аналогичной методике синтезировали 11-вольфрамофосфатокобальтат рубидия, в которой хлорид цезия был заменен на эквивалентное количество хлорида рубидия. Аналогично синтезировали цезиевые и рубидиевые соли 11-вольфрамофосфатоникелата и 11-вольфрамофосфатокупрата, хлорид кобальта был заменен на эквивалентное количество хлорида никеля или хлорида меди.

Химический состав соединений установлен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation, USA, ошибка метода 5%); электронной микроскопии с использованием электронного микроскопи JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA (ошибка метода -5%), и гравиметрического анализа при определении водорода в виде воды (ошибка метода -0.04%).

Илентификацию вольфрамофосфатометаллатов и продуктов их термолиза проводили по электронным и ИК-спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа (РФА). Использовали спектрофотометр Helios Gamma фирмы Thermo Electron Corporation и инфракрасный спектрометр Vertex 70. РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (Си K_{α} -излучение) в диапазоне $10^{\circ} \le 2\theta \le 60^{\circ}$ со скоростью 1 град/мин. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с использованием FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR методом полного профиля Le Bail. Термогравиметрические (**ТГ**) исследования проводили на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) при скорости нагрева образцов 10°С/мин в среде аргона, навеска образца 15−20 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из водных растворов синтезированы соединения с общей формулой: $Ct_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O$, где $Ct = Rb^+$, Cs^+ , $Z = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} . Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили при комнатной температуре по следующим реакциям:

$$\begin{split} H\big[PW_{12}O_{40}\big]^{2-} + 6OH^{-} &= \\ &= \big[PW_{11}O_{39} (H_{2}O)\big]^{7-} + HWO_{4}^{-} + 2H_{2}O, \\ \big[PW_{11}O_{39} (H_{2}O)\big]^{7-} + Z^{2+} &= \big[PW_{11}O_{39}Z(H_{2}O)\big]^{5-}, \\ \big[PW_{11}O_{39}Z(H_{2}O)\big]^{5-} + 5Ct^{+} + mH_{2}O &= \\ &= Ct_{5} \big[PW_{11}O_{39}Z(H_{2}O)\big] \cdot mH_{2}O. \end{split}$$

Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов приведен в табл. 1.

Электронные спектры поглощения водных растворов этих соединений свидетельствуют об октаэдрическом окружении 3d-элементов, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (рис. 1). Так, в спектрах поглощения растворов вольфрамофос-

Соединение	Рассчитано/найдено, мас. %						
	Rb	Cs	P	W	Н	3 <i>d</i> -элемент	
$Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Ni(H_{2}O)] \cdot 8H_{2}O$	12.85/12.82	_	0.93/0.94	60.81/60.80	0.55/0.54	1.76/1.80	
$Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Co(H_{2}O)] \cdot 8H_{2}O$	12.85/12.80	_	0.93/0.92	60.81/60.83	0.55/0.56	1.77/1.83	
$Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Cu(H_{2}O)] \cdot 9H_{2}O$	12.76/12.80	_	0.92/0.93	60.40/60.47	0.60/0.62	1.90/1.88	
$\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	_	18.70/18.93	0.87/0.86	57.06/56.94	0.49/0.42	1.66/1.60	
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$	_	19.04/19.16	0.89/0.88	57.93/57.90	0.31/0.30	1.69/1.60	
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$	_	19.01/19.00	0.89/0.90	57.86/57.90	0.29/0.28	1.82/1.80	

Таблица 1. Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов

фатоникелатов присутствуют характерные для октаэдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами в области 422, 708 и 778 нм, для вольфрамофосфатокобальтатов — 539 нм, для вольфрамофосфатокупратов — 874 нм. При этом наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения комплексов при переходе от аква- $[Z(H_2O)_6]^{2+}$ к вольфрамофосфатометаллатным комплексам $[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-}$ в длинноволновую область спектра, что обусловлено изменением силы поля лигандов.

ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную спектрам известных соединений со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла (рис. 2), например, приведенных в работе [31]. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов цезиевых солей 11-вольфрамофосфатоникелатов и 11-вольфрамофосфатокобальтатов приведены в работе [32].

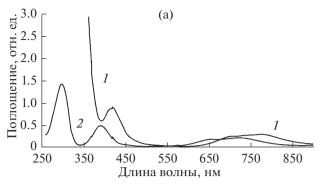
Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести полученные соединения к вольфрамофосфатометаллатам со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на 3*d*-элемент.

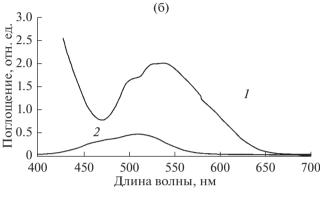
Результаты термического анализа указывают на то, что вольфрамофосфатометаллаты термически не устойчивы и при нагревании до 200°С происходит их дегидратация, а в интервале температур 550—600°С — кристаллизация продуктов термолиза: фаз со структурой пирохлора и ГВБ (рис. 3, табл. 2). На рентгенограммах вольфрамофосфатоникелата рубидия, прокаленного при температуре 600°С в течение 1 ч, присутствуют ре-

флексы одной фазы — пирохлора (ICDD PDF № 00-050-1861). Его рентгенограмма проиндицирована в предположении кубической сингонии, параметр решетки a=10.27 Å. Рентгенограммы соединений $Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$ и $Rb_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 9H_2O$, прокаленных при температуре $600^{\circ}C$, содержат линии двух фаз — пирохлора и ГВБ (ICDD PDF № 01-070-0803). Рентгенограммы вольфрамофосфатометаллатов цезия, прокаленных при $600^{\circ}C$ в течение 1 ч, содержат рефлексы двух фаз: пирохлора (основная фаза, ICDD PDF № 00-047-0566) и $Cs_3[PW_{12}O_{40}]$ (примесная фаза, ICDD PDF № 00-050-1857), а прокаленные при $850^{\circ}C$ — пирохлора и ГВБ (ICDD PDF № 01-081-1244) (рис. 4).

Оксидные соединения вольфрама(IV) с кубической гранецентрированной структурой пирохлора с общей формулой $A_2B_2O_6$, или $Ct_{nx}M_xW_{2-x}O_6$, относятся к нестехиометрическим соединениям переменного состава, где Ct-K, Rb, Cs, M-Fe, Co, Ni, Zn, Cr и другие элементы. В данном случае роль элемента M выполняют фосфор(V) и 3d-элемент, и продукты термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия $Ct_5[PW_{11}O_{39}Z]$ можно представить формулой $Ct_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_6$. Их составаы удовлетворяют общей формуле $Ct_{nx}P_xZ_xW_{2-2x}O_6$.

Электронные микрофотографии продуктов термолиза вольфрамофосфатоникелатов, прокаленных при 600° С, указывают на отсутствие областей с различной морфологией поверхности и на равномерное распределение Rb, P, Ni, W, O на поверхности порошка $Rb_5[PW_{11}O_{39}Ni]$ в характеристическом рентгеновском излучении ($RbK_{\alpha 1}$, $PK_{\alpha 1}$, $NiK_{\alpha 1}$, $WL_{\alpha 1}$, $OK_{\alpha 1}$). Аналогичные результаты





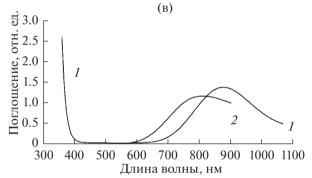


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов с концентрацией 0.03 моль/л вольфрамофосфатометаллатов [PW $_{11}$ O $_{39}$ Z(H $_2$ O)] (*I*) и аквакомплексов Z(H $_2$ O) $_6^{2+}$ 0.1 моль/л (*2*) никеля (а), кобальта (б), меди (в).

получены для продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия (рис. 5).

Полученные результаты подтверждают, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в структуру пирохлора и ГВБ состава $Cs_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_6$. Аналогичные по химическому составу фазы не найдены в литературе. Процессы термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия со структурой аниона Кеггина можно представить следующими схемами:

$$Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Z(H_{2}O)] \cdot nH_{2}O \rightarrow Rb_{5}PW_{11}O_{39}Z \rightarrow Rb_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_{6}$$
 (пирохлор + ГВБ),

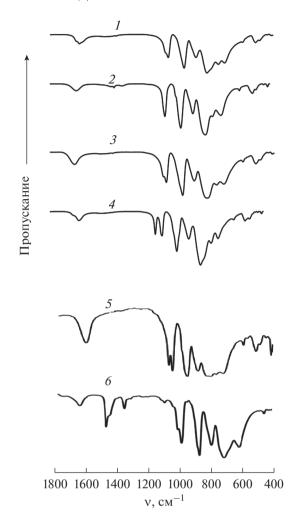


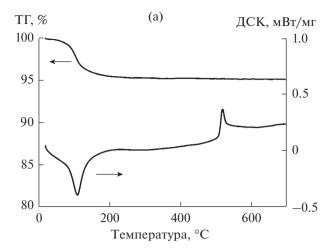
Рис. 2. ИК-спектры вольфрамофосфатометаллатов: $1-\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}, 2-\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \ 3-\text{Rb}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \ 4-\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \ 5-\text{Cs}_{5.25}\text{H}_{1.75}\text{-}}{[\alpha-\text{PW}_{11}\text{MgO}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot (1-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{4.25}\text{H}_{2.75}\text{-}}{[\alpha-\text{PW}_{11}\text{MgO}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}} \cdot 3\text{I}.$

$$Cs_{5}[PW_{11}O_{39}Z(H_{2}O)] \cdot mH_{2}O \rightarrow Cs_{5}PW_{11}O_{39}Z \rightarrow$$

 $\rightarrow (пирохлор) + Cs_{3}PW_{12}O_{40} \rightarrow$
 $\rightarrow Cs_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_{6}(пирохлор + \Gamma BE).$

Установленные схемы термолиза рубидиевых и цезиевых солей вольфрамофосфатометаллатов со структурой аниона Кеггина, вероятно, имеют более общий характер и применимы для прогнозирования продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов других структурных типов гетерополианионов, например, Доусона ($[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, $[P_2W_{17}O_{61}Z]^{m-}$ и т.д.), а также для других элементов Z, входящих в их структуру.

При исследовании каталитической активности фаз со структурой пирохлора и ГВБ, полученных методом термолиза гетерополивольфрамо-



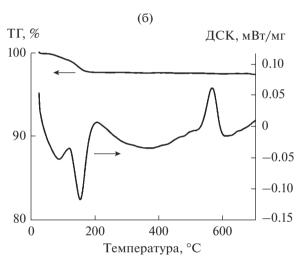


Рис. 3. Результаты термического анализа вольфрамофосфатометаллатов: а $-Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Co(H_{2}O)] \cdot 8H_{2}O;$ б $-Cs_{5}[PW_{11}O_{39}Cu(H_{2}O)] \cdot 4H_{2}O.$

металлатов, установлено, что они перспективны для приготовления катализаторов реакций окисления органических соединений: показана их вы-

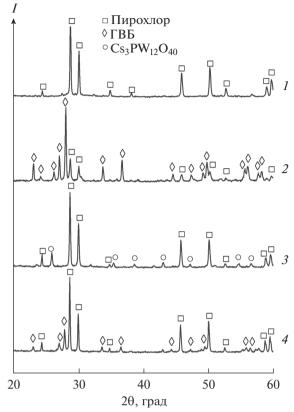


Рис. 4. Рентгенограммы вольфрамофосфатометаллатов, прокаленных при различных температурах: $I-Rb_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 8H_2O$ при $600^{\circ}C; 2-Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$ при $600^{\circ}C; 3-Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$ при $600^{\circ}C; 4-Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$ при $800^{\circ}C.$

сокая активность и селективность в реакции окисления изопропилового спирта в ацетон кислородом воздуха [8].

Гетерополивольфрамометаллаты с дефектными структурами анионов (лакунарными гетерополианионами) имеют свойство достраивать

Таблица 2. Результаты термического и рентгенофазового анализов вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия

* *	•	•		**	
Соединение	t, °C	Число молей H ₂ O	t, °C	Фазовый состав	
Соединение	дегидратация		кристаллизация продуктов термолиза		
$Rb5[PW11O39Ni(H2O)] \cdot 8H2O$	200	9	600	Пирохлор	
		9	800	Пирохлор	
$Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Co(H_{2}O)] \cdot 8H_{2}O$	200	9	600	Пирохлор + ГВБ	
			800	Пирохлор + ГВБ	
$Rb_{5}[PW_{11}O_{39}Cu(H_{2}O)] \cdot 9H_{2}O$	200	10	600	Пирохлор + ГВБ	
			800	Пирохлор + ГВБ	
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 7H_2O$	200	8	600	Пирохлор + $Cs_3PW_{12}O_{40}$	
			800	Пирохлор + ГВБ	
$Cs_{5}[PW_{11}O_{39}Co(H_{2}O)] \cdot 4H_{2}O$	200	5	600	Пирохлор + $Cs_3PW_{12}O_{40}$	
			800	Пирохлор + ГВБ	
$Cs_{5}[PW_{11}O_{39}Cu(H_{2}O)] \cdot 4H_{2}O$	200	5	600	Пирохлор + $Cs_3PW_{12}O_{40}$	
			800	Пирохлор + ГВБ	

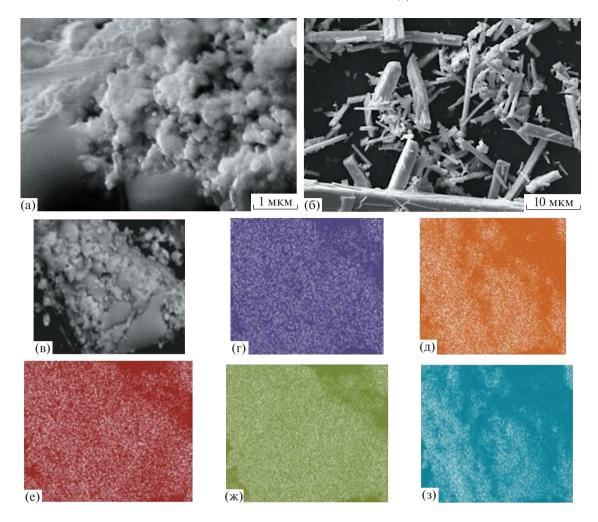


Рис. 5. Морфология частиц продуктов термолиза 11-вольфрамофосфатов рубидия $Rb_5[PW_{11}NiO_{39}]$ (а) и цезия $Cs_5[PW_{11}NiO_{39}]$ (б), прокаленных при $600^{\circ}C$ (сканирующая электроная микроскопия); контраст во вторичных электронах (а, б); обратно рассеянных электронах (в); в характеристическом рентгеновском излучении: $RbK_{\alpha 1}$ (г), $PK_{\alpha 1}$ (д), $NiK_{\alpha 1}$ (e), $WL_{\alpha 1}$ (ж), $OK_{\alpha 1}$ (3).

структуру аниона путем присоединения различных катионов и групп с образованием, например, анионов $[XW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{m-}$, где X - B, Si, Ge, P, As, Sb, Fe, Co, Zn, Cu; Z - Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Cu, Mg, V и др. Из возможных комбинаций X и Z для соединений $Ct_m[XW_{11}O_{39}Z(H_2O)]$ в настоящее время изучена лишь незначительная часть продуктов их термолиза. Процессы замещения атомов вольфрама на другие элементы в структурах гетерополиоксометаллат-анионов могут быть использованы для целенаправленного синтеза гетерополиоксометаллатов необходимого химического состава и их термолиза с целью получения новых соединений со структурой пирохлора и ГВБ. Состав и свойства этих соединений можно целенаправленно конструировать и контролировать на уровне отдельных атомов в структуре. Высокая степень их однородности обусловлена тем,

что в исходных гетерополиоксометаллатах химические элементы распределяются на молекулярном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического разложения вольфрамофосфатометаллатов состава $Ct_5[PW_{11}O_{39}(H_2O)Z]$ · nH_2O получены новые соединения — фазы со структурой пирохлора и ГВБ с общей формулой: $Ct_{nx}P_xZ_xW_{2-2x}O_6$, где $Ct=Rb^+$, Cs^+ ; $Z=Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} . Температура синтеза снижена на $200^{\circ}C$, а время прокаливания сокращено в два раза (до 1 ч) по сравнению с традиционными методами синтеза полобных соединений.

Исследованные процессы термического разложения и установленные схемы термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия

будут полезны для прогнозирования термических свойств и фазового состава продуктов термолиза аналогичных гетерополиоксометаллатов при разработке новых неорганических материалов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Редозубов С.С., Ненашева Е.А., Гайдамака И.М., Зайцева Н.В. Низкотемпературные керамические материалы на основе соединений со структурой типа пирохлора в системе Bi_2O_3 –ZnO– Nb_2O_5 // Heoprah. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 81–86. https://doi.org/10.31857/S0002337X20010121
- 2. Шляхтина А.В., Белов Д.А., Кнотько А.В., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. Межузельная и вакансионная кислородионная проводимость в симметричных твердых растворах $\operatorname{Ln}_{2\pm x}\operatorname{Zr}_{2\pm x}\operatorname{O}_{7\pm x/2}$ (Ln − Nd, Sm) // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1119—1134. https://doi.org/10.7868/S0002337X14100157
- 3. Бакланова Я.В., Денисова Т.А., Краснов А.Г., Пийр И.В., Секушин Н.А. Электрофизические свойства титанатов висмута со структурой типа пирохлора Ві_{1.6}М_хТі₂О_{7 δ} (М Іп, Li) // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 972—979. https://doi.org/10.7868/S0424857017080114
- 4. *Ikeda S., Itani T., Nango K., Matsumura M.* Overall Water Splitting on Tungsten-Based Photocatalysts with Defect Pyrochlore Structure // Catal. Lett. 2004. V. 98. № 4. P. 229–233. https://doi.org/10.1007/s10562-004-8685-y
- 5. *Jitta R.R.*, *Gundeboina R.*, *Veldurthi N.K.*, *Guje R.*, *Muga V.* Defect Pyrochlore Oxides: as Photocatalyst Materials for Environmental and Energy Applications a Review // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. V. 90. № 11. P. 1937–1948. https://doi.org/10.1002/jctb.4745
- 6. Спиридонов Ф.М., Петрова Е.Б., Белова И.Д. Синтез, структура и свойства соединений семейства пирохлора. Обзорная информация. Сер. Научно-технические прогнозы в области катализа, коррозии и синтеза сегнетоматериалов. М.: НИИТЭХИМ, 1976. 80 с.
- 7. Лопанов А.Н., Лозинский Н.С., Мороз Я.А. Химические процессы, протекающие при формировании, и функциональные свойства рутениевых модифицированных резисторов // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 9. С. 1724—1730. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2955-8
- 8. *Чередниченко Л.А.*, *Мороз Я.А*. Каталитические свойства гетерополивольфраматов с 3*d*-элементами и продуктов их термолиза // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560–565. https://doi.org/10.1134/S0453881118050039
- 9. Okuhara T., Watanabe H., Nishimura T., Inumaru K., Misono M. Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2230–2238. https://doi.org/10.1021/CM9907561
- 10. Никульшин П.А., Можаев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А. Влияние

- состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисоединений со структурой Андерсона [$X(OH)_6Mo_6O_{18}$]ⁿ⁻ (X=Co,Ni,Mn,Zn) и [$Co_2Mo_{10}O_{38}H_4$]⁶⁻, на их каталитические свойства // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. C.660-672.
- 11. Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R. Nickel-Containing Keggin-Type Polyoxometalates as Hydrogen Evolution Catalysts: Photochemical Structure—Activity Relationships // Chem. Plus. Chem. 2015. V. 80. P. 1389—1398. https://doi.org/10.1002/cplu.201500074
- 12. Camarillo-Cisneros J., Arzola-Álvarez C., Cabral-Lares R.M., Arzate-Quintana C., Arzola-Rubio A. Optical Properties of W_{1 x}Mo_xO₃ · 0.33H₂O Semiconductor Oxides Synthesized by Hydrothermal and Microwave Techniques // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 119. Art. 107984. 9 p. https://doi.org/10.3390/polym11111740
- 13. Солодовников С.Ф., Иванникова Н.В., Солодовникова З.А., Золотова С.С. Синтез и рентгенографическое исследование поливольфраматов калия, рубидия и цезия с дефектными структурами пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 1011—1019.
- 14. *Клевцов П.В., Синайко В.А.* О двойных вольфраматах калия, рубидия и цезия с трехвалентными металлами Al, Ge, Cr и Fe // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 8. С. 2104—2107.
- 15. Капышев А.Г., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н., Кацнельсон Л.М. Выращивание и исследование монокристаллов антисегнетоэлектрика со структурой пирохлора $Pb_2Li_{1/2}Nb_{3/2}O_6$ // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 4. С. 838—840.
- Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 286 с.
- 17. *Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.* Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
- Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Корольков И.В., Юдин В.Н., Уваров Н.Ф., Плюснин П.Е., Саранчина Е.М. Строение и свойства твердых растворов α-Cs₂Mo_{2-x}W_xO₇// Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 993—1001. https://doi.org/10.26902/JSC_id40567
- 19. Дробашева Т.И., Снежков В.И., Расторопов С.Б. Ионные расплавы поливольфраматов, молибдатов щелочных металлов и их применение для выращивания кристаллов целевого назначения // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 5. С. 69—70.
- 20. Нестеров А.А., Коган В.А., Бородкин С.А., Криков В.В., Васильева Г.И., Васильев И.В. Низкотемпературный синтез фаз ВаТіО₃ и РbТіО₃ со структурой типа перовскита с использованием в качестве прекурсоров комплексных соединений бария и свинца // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 4. С. 353—361.
- 21. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. Термическое разложение кислых карбоксилатов кобальта(II) с анионами ненасыщенных дикарбоновых кислот // Журн. неорган.

- химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 65—72. https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146
- 22. Белова Е.В., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. Новые цимантренкарбоксилатные комплексы Сd как прекурсоры оксидных систем на основе CdMn₂O₄// Спектроскопия координационных соединений: сб. науч. тр. XVII Междунар. конф. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. С. 23—24.
- 23. Семенов В.Н., Самофалова Т.В., Наумов А.В., Овечкина Н.М. Осаждение слоев сульфидов кадмия и свинца из тиосульфатно-тиомочевинных комплексов и исследование их свойств // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 2. С. 240—248. https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/762
- 24. Jeon B., Kim T., Lee D., Shin T.J., Oh K.W., Park J. Photothermal Polymer Nanocomposites of Tungsten Bronze Nanorods with Enhanced Tensile Elongation at Low Filler Contents // Polymers. 2019. V. 11. № 11. Art. 1740. 16 p. https://doi.org/10.3390/polym11111740
- Pyrochlore Oxide Nanoparticles: Electrical and Dielectric Properties / Farid M.A. Lambert: Academic, 2015. 80 p.
- Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.

- 27. *Мороз Я.А.*, *Чередниченко Л.А.* О некоторых закономерностях термолиза гетерополиоксометаллатов с 3*d*-элементами // Журн. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 95—103.
- 28. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А., Бурховецкий В.В.* Исследование продуктов термолиза вольфрамофосфатов цезия // Журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 126—135. https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-125
- 29. *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
- 30. *Мороз Я.А.* Закономерности синтеза гетерополисоединений с 3*d*-элементами // Журн. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92—110.
- 31. Kato C.N., Ukai N., Miyamae D., Arata S., Kashiwagi T., Nagami M., Mori T., Kataoka Y., Kitagawa Y., Uno H. Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Magnesium-Substituted Polyoxometalates. Advanced Topics in Crystallization / Ed. Mastai Y. 2015. 372 p. https://doi.org/10.5772/59598
- 32. *Weakley T.J.R.* Crystal Structure of Cesiumaquanickelo(II)undeca-tungstophosphate Dihydrate // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1987. V. 17. № 3. P. 383–391.