

СЕМЕЙСТВО ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $M_{7+3x}Cs_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$

*Яковлева М.С.⁽¹⁾, Филатова А.А.⁽¹⁾, Спиридонова Т.С.⁽²⁾,
Солодовников С.Ф.⁽³⁾, Солодовникова З.А.⁽³⁾, Хайкина Е.Г.^(1,2)*

⁽¹⁾ Бурятский государственный университет
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, д.24а

⁽²⁾ Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

⁽³⁾ Институт неорганической химии СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

Сложные соединения, в катионную часть которых входят трехзарядный и два разных однозарядных катиона, а в анионную – молибдат-ионы, занимают важное место в постоянно растущем классе тройных молибдатов. В их ряду можно выделить достаточно обширное семейство соединений $M_{7+3x}Cs_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$ ($M = Na, R = Bi, Tm, Yb, Lu, In; M = Ag, R = Yb, Lu, In$). Протяженность области гомогенности этих фаз с увеличением размера трехзарядного катиона несколько возрастает и составляет $0 \leq x \leq 0.10-0.20$ в случае $R = Ln, In$ и $0.45 \leq x \leq 0.70$ при $R = Bi$. В данной работе исследованы процессы твердофазного синтеза соединений состава $M_{7+3x}Cs_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$ ($x = 0; R = Ln, In$), проведена характеристика полученных фаз, а также изучены их термическое поведение и ионопроводящие свойства. Структура соединений рассматриваемого семейства уточнена методом РСА по монокристалльным данным для тройного молибдата натрия, цезия, тулия в ацентричной пр. гр. $P \bar{6}c2$. Структура частично разупорядочена – одна из четырех позиций цезия расщеплена на две, один из атомов тулия занимает свою позицию совместно с натрием. Атомы молибдена имеют тетраэдрическую координацию, смешанная позиция Tm/Na – октаэдрическая, катионы натрия имеют тригонально-призматическое или октаэдрическое кислородное окружение. Структура содержит колонки (стержни) вокруг оси \bar{b} из координационных полиэдров катионов, соединенных в трехмерный каркас мостиковыми MoO_4 -тетраэдрами. Изучено термическое поведение фаз состава $M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$. Установлено, что все соединения плавятся инконгруэнтно, по данным терморентгенографии демонстрируют слабо анизотропное (в ряде случаев – практически изотропное) тепловое поведение. Коэффициент теплового расширения натриевых тройных молибдатов вдоль оси c (α_c) больше, чем вдоль оси a (α_a), в случае серебросодержащих фаз наблюдается обратная зависимость. Объемное расширение серебросодержащих молибдатов меньше, чем натриевых, тем не менее все рассматриваемые фазы могут быть отнесены к группе среднерасширяющихся материалов. Ионная проводимость $Na_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ при $500^\circ C$ достигает значений порядка 10^{-3} См/см при энергии активации в 0.8–1.0 эВ. Вдвое большая электропроводность аналогичных серебросодержащих тройных молибдатов фиксируется уже при $400^\circ C$.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).