



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.2: 546.776

Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела;

1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

$K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: синтез, структура, термическое поведение и ионная проводимость

Е. В. Ковтунец✉, Т. С. Спиридонова, Ю. Л. Тушинова, Ц. Т. Базарова, А. В. Логвинова, Б. Г. Базаров

ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Соединение $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ синтезировано по керамической технологии. Установлена последовательность химических превращений, происходящих при образовании этого соединения. Обнаружено, что тройной молибдат плавится инконгруэнтно при температуре 634 °С.

Экспериментальная часть: Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда, соединение кристаллизуется в тригональной пр. гр. $R\bar{3}c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.5617(2) \text{ \AA}$; $c = 37.5017(7) \text{ \AA}$; $V = 3622.9(1) \text{ \AA}^3$, $R_{wp} = 3.78$. Методом ИК-спектроскопии, подтверждено наличие изолированных MoO_4 группировок в его структуре. Показано, что проводимость $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ достигает $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ (550 °С) при $E_a = 0.9 \text{ эВ}$. Термические деформации исследованы методом высокотемпературной порошковой рентгенографии в интервале температур 30–500 °С. **Выводы:** Полученный тройной молибдат относится к материалам с высоким тепловым расширением ($\alpha_v = 45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 °С) и характеризуется слабой анизотропией. Результаты импедансной спектроскопии и высокотемпературной рентгенографии позволяют отнести наблюдаемый на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермический эффект при 479 °С к фазовому переходу первого типа.

Ключевые слова: калий, медь, гафний, тройной молибдат, синтез, структура, термическое расширение, ионная проводимость

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-29-00327).

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа, ИК-Фурье, HT-XRD и проводимости выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием БИП СО РАН.

Для цитирования: Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Тушинова Ю. Л., Базарова Ц. Т., Логвинова А. В., Базаров Б. Г. $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: синтез, структура, термические деформации и ионная проводимость. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 380–390. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

For citation: Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Tushinova Yu. L., Bazarova Ts. T., Logvinova A. V., Bazarov B. G. $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: synthesis, structure, thermal deformations and ionic conductivity. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 380–390. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

✉ Ковтунец Евгений Викторович, e-mail: kovtunets@binm.ru

© Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Тушинова Ю. Л., Базарова Ц. Т., Логвинова А. В., Базаров Б. Г., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Развитие современного материаловедения в значительной мере обусловлены достижениями в области синтеза и исследования свойств неорганических сложнооксидных соединений. Тройные молибдаты и вольфраматы являются перспективными объектами ввиду структурного многообразия, возможности варьирования катионного состава, проявления ими востребованных функциональных свойств: сегнетоэлектрических [1], пьезоэлектрических [2], люминесцентных [3, 4], лазерных [5, 6], фотокаталитических [7], магнитных [8], антиферромагнитных [9] ионопроводящих [10–14]. Кристаллические структуры этого класса соединений, как правило, представляют собой трехмерные каркасы с большим числом полостей и сквозных каналов, образованных полиэдрами различных металлов и ЭО₄-тетраэдров (Э = Mo, W). Среди них есть представители широко известных структурных типов – такие, как например: NASICON [15], шеллит [16], аллюодит [17], глазерит [18], лионсит [19] и другие [20].

В данной работе семейство тройных молибдатов состава $M^I_5M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(MoO_4)_6$ [21–29] расширено за счет получения соединения $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$. Проведена первичная характеристика этой фазы. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Кроме того, изучено тепловое расширение и ионопроводящие свойства.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для твердофазного синтеза $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ служили промышленные реактивы K_2CO_3 («ч.д.а.»), CuO и HfO_2 («ос.ч.»), MoO_3 и K_2MoO_4 («х.ч.»). $CuMoO_4$ получали отжигом стехиометрической смеси CuO и MoO_3 (350–500 °С, 50 ч.), молибдат гафния – по реакции: $HfO_2 + 2 MoO_3 = Hf(MoO_4)_2$ (500–750 °С, 50 ч). Чистоту синтезированных препаратов контролировали рентгенографически. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с базой данных ICDD PDF-2 [30].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (детектор VANTEC, $CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, геометрия отражения, вторичный монохроматор, шаг сканирования 0.02076°). Высокотемпературные рентгеновские измерения $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ проводи-

лись на том же приборе с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 16 в диапазоне температур 30–500 °С с шагом 50 °С. Уточнение структуры тройного молибдата $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ и параметры элементарной ячейки рассчитывались с помощью пакета программ Toras 4.2 [31], а визуализация и расчет тензора параметров теплового расширения выполнялись с использованием пакета программ TTT [32]. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки аппроксимировалась полиномами первой и второй степени. По полученным данным были рассчитаны главные значения тензора теплового расширения и построены сечения фигуры коэффициентов теплового расширения.

Инфракрасные (ИК) спектры нарушенного полного внутреннего отражения получены на спектрометре SIMEX FT-801 FT-IR с НПВО-приставкой (ATR), оснащенной алмазным кристаллом (комнатная температура, диапазон от 500 до 1100 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1}).

Термические измерения проводились с использованием термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) (тигель Pt, скорость нагрева 10 °С/мин в токе аргона, интервал температур 30–800 °С).

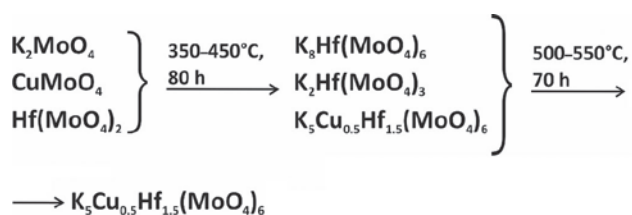
Спектры электрохимического импеданса синтезированного $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ регистрировали импедансметром Z-1500J производства ООО «Элинс» с амплитудой переменного сигнала 200 мВ, в диапазоне частот 1 Гц–1 МГц и сопротивлений 20 мОм–20 МОм, в температурном интервале 200–550 °С. Образец для электрофизических измерений готовили в виде прессованной цилиндрической таблетки диаметром 9 мм и высотой 1.9 мм, на плоские поверхности которой после спекания при температуре 570 °С наносили платиновые электроды.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Твердофазный синтез $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

В однофазном поликристаллическом состоянии тройной молибдат $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ синтезирован отжигом стехиометрических смесей K_2MoO_4 , $CuMoO_4$ и $Hf(MoO_4)_2$ при 350–550 °С в течение 150 ч.

Последовательность химических превращений, протекающих при образовании $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ из стехиометрической смеси простых молибдатов, по данным РФА может быть проиллюстрирована схемой:



При этом образование тройного молибдата протекает через стадию формирования двойных соединений калия-гафния.

В случае использования в качестве исходных веществ оксидов и карбоната калия взаимодействие протекает сложнее – появление $K_2Mo_3O_{10}$ сохраняется в продуктах отжига вплоть до $500^\circ C$.

3.2. Уточнение структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

В качестве стартовой модели для уточнения структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ методом Ритвельда взяты позиционные атомные параметры структуры $Rb_5Co_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ [27]. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсона VII. Уточнение проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров с одновременным графическим моделированием фона. С целью сокращения числа уточняемых параметров параметры изотропного смещения (B_{iso}) для атомов O принимали эквивалентными.

Уточнение было стабильным и давало низкие R-факторы, результаты уточнения, полученные для $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, представлены в табл. 1, основные межатомные расстояния в табл. 2, координаты атомов и параметры изотропного смещения в табл. 3, экспериментальная, вычисленная, разностная рентгенограммы показаны на рис. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

| Соединение | $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Пр.гр. | Тригональная, $R\bar{3}c$ |
| $a, \text{\AA}$ | 10.5617(2) |
| $c, \text{\AA}$ | 37.5017(7) |
| $V, \text{\AA}^3$ | 3622.9(1) |
| Z | 6 |
| 2θ -интервал, $^\circ$ | 10–100 |
| $R_{wp}, \%$ | 3.78 |
| $R_p, \%$ | 3.01 |
| $R_{exp}, \%$ | 2.67 |
| χ^2 | 1.42 |
| $R_B, \%$ | 1.35 |

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (\AA) в кристаллической структуре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

| Тетраэдр MoO_4 | | Полиэдр $K1O_9$ | |
|---------------------------|---------------|--------------------|---------------|
| Mo–O1 | 1.854(16) | K1–O2 | 3.189(13) × 3 |
| Mo–O2 | 1.852(11) | K1–O3 | 2.739(18) × 3 |
| Mo–O3 | 1.727(17) | K1–O4 | 2.865(14) × 3 |
| Mo–O4 | 1.670(12) | Полиэдр $K2O_{12}$ | |
| $\langle Mo(1)–O \rangle$ | 1.776 | K2–O1 | 3.368(12) × 2 |
| Октаэдр $(Cu1/Hf1)O_6$ | | K2–O1' | 3.481(13) × 2 |
| (Cu1/Hf1)–O1 | 2.017(16) × 6 | K2–O2 | 2.928(16) × 2 |
| Октаэдр $(Cu2/Hf2)O_6$ | | K2–O3 | 3.071(16) × 2 |
| (Cu2/Hf2)–O2 | 2.087(13) × 6 | K2–O3' | 3.328(12) × 2 |
| | | K2–O4 | 2.866(12) × 2 |

Таблица 3. Относительные координаты и параметры атомного смещения (\AA^2) $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

| Атом | x | y | z | B_{iso} | Засел. |
|---------|-----------|-----------|------------|-----------|----------------------------|
| Cu1/Hf1 | 0 | 0 | 0 | 0.6(1) | $Cu_{0.15(1)}Hf_{0.85(1)}$ |
| Cu2/Hf2 | 0 | 0 | 1/4 | 0.2(2) | $Cu_{0.35(1)}Hf_{0.65(1)}$ |
| Mo | 0.3504(3) | 0.0565(2) | 0.03253(5) | 1.2(1) | |
| K1 | 0 | 0 | 0.3531(2) | 4.5(3) | |
| K2 | 0.3801(7) | 0 | 1/4 | 3.1(2) | |
| O1 | 0.163(1) | 0.030(1) | 0.0331(3) | 1.3(2) | |
| O2 | 0.479(2) | 0.238(1) | 0.0518(3) | 1.3(2) | |
| O3 | 0.353(2) | 0.909(2) | 0.0517(3) | 1.3(2) | |
| O4 | 0.405(1) | 0.058(1) | 0.9907(3) | 1.3(2) | |

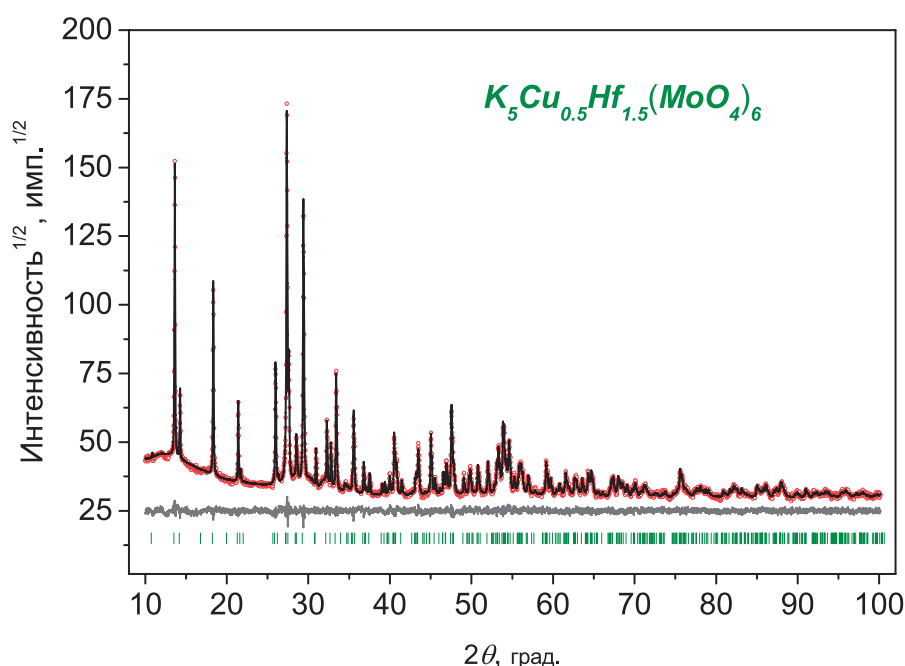


Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Кристаллографические данные $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (номер депонирования CSD 2386835). Данные доступны для загрузки на веб-сайте (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллическая структура $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из последовательно чередующихся слегка искаженных MoO_4 -тетраэдров и двух типов (Cu/Hf) -октаэдров, соединяющихся через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются два сорта катионов калия (рис. 2).

Атомы меди и гафния статистически распределены по двум специальным кристаллографическим позициям $(Cu1/Hf1)$ и $(Cu2/Hf2)$ с точечной симметрией $\bar{3}$ и 32 соответственно. В позиции $(Cu1/Hf1)$ распределены $0.85(1)Hf + 0.15(1)Cu$ с длинами связей $(Cu1/Hf1)-O$ $2.017(16)$ Å, в позиции $(Cu2/Hf2)$ размещаются $0.65(1)Hf + 0.35(1)Cu$ и расстояние $(Cu2/Hf2)-O$ составляет $2.087(16)$ Å. Полученные значения для связей $Cu/Hf-O$ близки к расстояниям $Hf1-O1 = 2.0288$ Å и $Hf1-O12 = 2.0806$ Å в двойном молибдате $K_8Hf(MoO_4)_6$ [33].

Катионы молибдена окружены четырьмя атомами кислорода и образуют тетраэдры со средней длиной связи $Mo-O = 1.776$ Å. Искажение MoO_4 тетраэдров связано с различным окру-

жением атомов кислорода. Так, наиболее длинные связи $Mo-O$ формируются атомами $O(2)$ и $O(1)$, которые входят в октаэдрическое окружение катионов меди и гафния. Самые короткие связи в молибденовых тетраэдрах с $O(3)$ и $O(4)$,

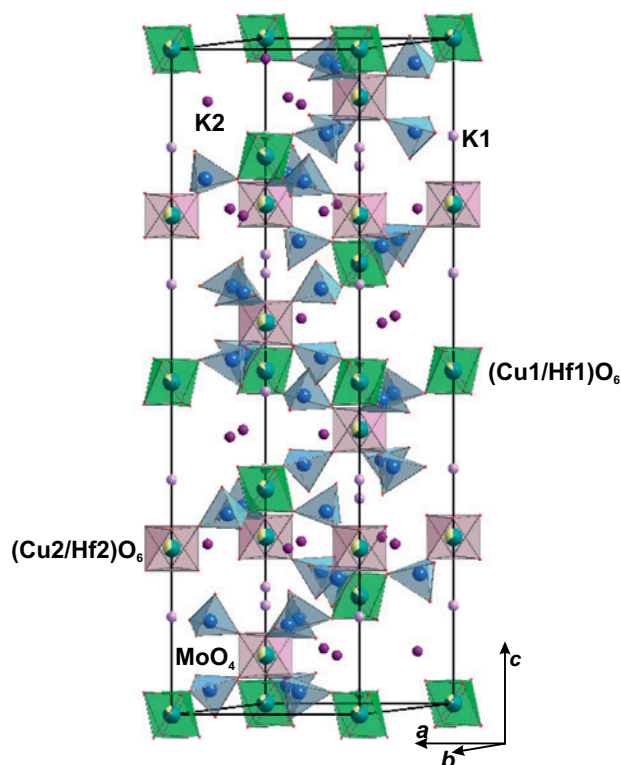


Рис. 2. Элементарная ячейка $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

эти атомы кислорода также участвуют в создании связей с щелочными катионами калия, которые заполняют полости и образуют два вида полиэдров, девятивершинник $K1O_9$ с расстояниями $\langle K1-O \rangle$ от 2.739(18) до 3.189(13) Å и двенадцати-вершинник $K2O_{12}$ с длиной связи $\langle K2-O \rangle$ изменяющейся в более широком интервале от 2.866(12) до 3.481(13) Å.

3.3. ИК-спектры

Для уточнения координации атомов молибдена получен НПВО ИК-спектр поглощения $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, представленный на рис. 3. В спектрах колебаний молибдатов наблюдаются интенсивные полосы MoO_4 в диапазоне 700–980 cm^{-1} (валентные колебания), соответствующие симметричному и ассиметричному растяжению связей $Mo-O$ в молибденовых тетраэдрах. Также в спектрах присутствуют полосы, наблюдаемые при 300–410 cm^{-1} , относящиеся к изгибным модам связей $O-Mo-O$ (деформационные колебания) [34].

Как правило, диапазон экспериментальных ИК-спектров охватывает только моды растяжения MoO_4 -тетраэдров. В спектре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ можно выделить десять полос ИК-поглощения в области 500–1000 cm^{-1} , которые относятся к внутренним колебаниям MoO_4 -групп (табл. 4).

3.4. Термическое поведение

Термическое поведение $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ изучено методами высокотемпературной порошковой рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

На рис. 4 показана кривая ДСК, которая содержит два эндотермических эффекта с максимумами при 479 °С и интенсивный при 634 °С, относящийся к плавлению образца. По кривой ТГ потеря веса не наблюдается. Рентгенографически в охлажденном плаве тройного молибдата фиксируется присутствие $CuMoO_4$, HfO_2 , $K_2Mo_4O_{13}$.

Для уточнения природы эндотермического эффекта, наблюдаемого при 479 °С, образец циклически снимался в режиме «нагрев-охлаждение» в диапазоне температур 200–600 °С (без плавления). На всех полученных ДСК-кривых охлаждения отсутствуют какие-либо эффекты, в то время как на кривых нагревания эффект

Таблица 4. Частоты колебаний в ИК-спектре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, cm^{-1}

| Отнесение | Частоты колебаний в ИК-спектре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, cm^{-1} |
|----------------|---|
| $\nu_1(MoO_4)$ | 946, 926, 912 |
| $\nu_2(MoO_4)$ | 898, 878, 848, 832, 806, 734, 714 |

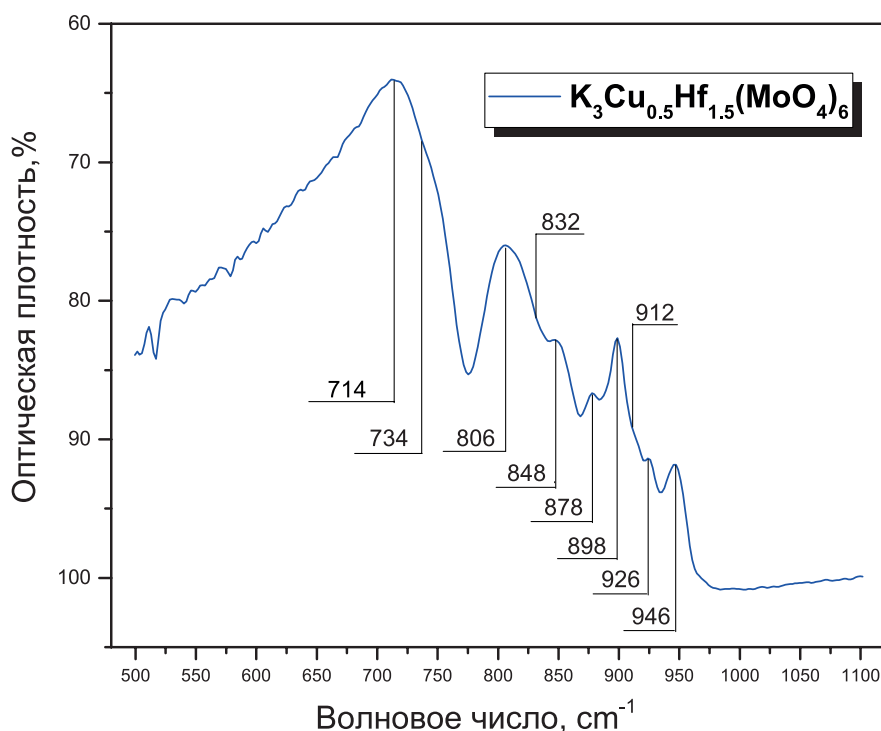


Рис. 3. НПВО-ИК-спектр $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

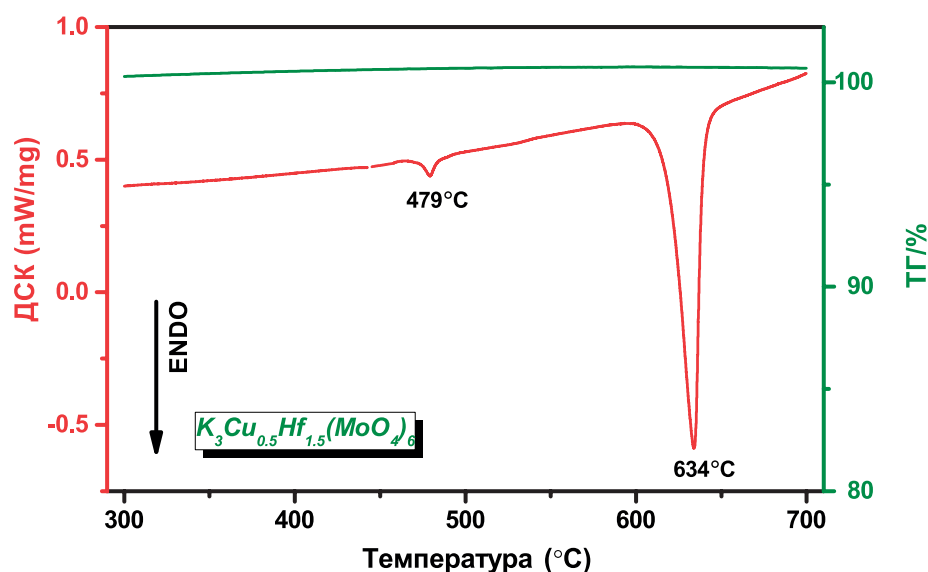


Рис. 4. Кривая термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

воспроизводится в интервале температур 474–483 °С с высокой точностью.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, полученные методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции, приведены на рис. 7 и в табл. 5. Параметры a и c увеличиваются во всем температурном диапазоне. Коэффициенты термического расширения (КТР) (см. табл. 6) вычислялись с использова-

нием уравнений аппроксимации кривых зависимостей параметров и объема элементарной ячейки от температуры (табл. 7). Параметр a и объем элементарной ячейки аппроксимировались с помощью линейных функций. Параметр c имел явный перегиб в области от 400 до 500 °С, что совпадает с наблюдаемым на кривой ДСК эндотермическим эффектом при 479 °С, поэтому использовался полином второй степени. Сечение фигуры тензора термического расши-

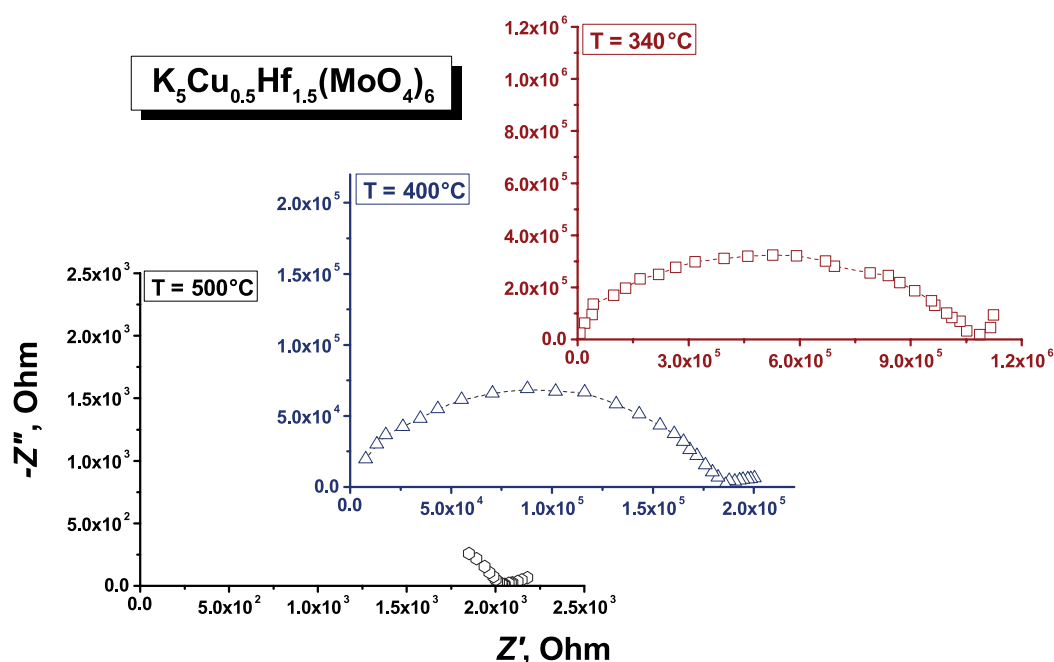


Рис. 5. Годографы импеданса $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

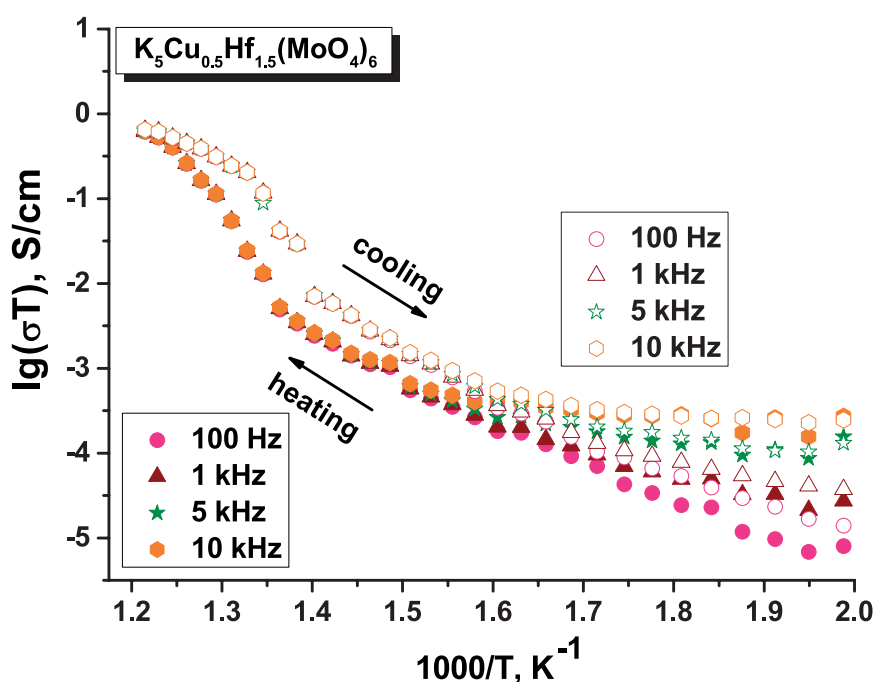


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

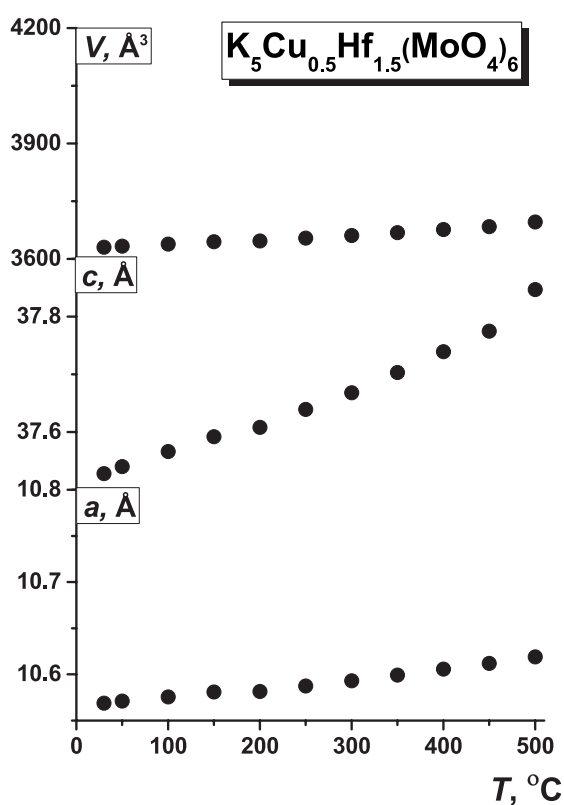


Рис. 7. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Таблица 5. Параметры элементарной ячейки при температуре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

| T, °C | a, Å | c, Å | V, Å³ |
|-------|------------|-----------|-----------|
| 30 | 10.5689(4) | 37.528(2) | 3630.3(4) |
| 50 | 10.5710(3) | 37.540(2) | 3632.9(3) |
| 100 | 10.5756(3) | 37.566(1) | 3638.6(2) |
| 150 | 10.5810(4) | 37.592(2) | 3644.9(3) |
| 200 | 10.5815(7) | 37.608(3) | 3646.8(5) |
| 250 | 10.5874(4) | 37.639(2) | 3653.8(3) |
| 300 | 10.5932(4) | 37.668(2) | 3660.6(3) |
| 350 | 10.5994(5) | 37.703(2) | 3668.3(4) |
| 400 | 10.6058(4) | 37.739(2) | 3676.3(3) |
| 450 | 10.6119(4) | 37.775(3) | 3684.0(4) |
| 500 | 10.6190(3) | 37.847(2) | 3696.0(3) |

Таблица 6. Коэффициенты термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

| T, °C | α_a | α_c | α_v |
|-------|------------|------------|------------|
| 30 | 9.8(3) | 8(2) | 28(2) |
| 50 | 9.8(3) | 9(1) | 28(2) |
| 100 | 9.8(3) | 11(1) | 30(2) |
| 150 | 9.8(3) | 12.5(8) | 32(2) |
| 200 | 9.8(3) | 14.4(5) | 34(2) |
| 250 | 9.8(3) | 16.3(4) | 36(2) |
| 300 | 9.8(3) | 18.2(5) | 38(2) |
| 350 | 9.8(3) | 20.0(8) | 40(2) |
| 400 | 9.8(3) | 22(1) | 42(2) |
| 450 | 9.8(3) | 25(1) | 43(2) |
| 500 | 9.8(3) | 26(2) | 45(2) |

Е. В. Ковтунец и др. $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: синтез, структура, термическое поведение и ионная проводимость

Таблица 7. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, аппроксимированных линейными и квадратичными полиномиальными функциями $a_0 + a_1 \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$ в интервале температур 30–500 °C

| Параметр | a_0 | a_1 | a_2 | R^2 |
|----------|-----------|----------|--------|---------|
| a | 10.565(1) | 0.104(4) | | 1.00000 |
| c | 37.530(6) | 0.26(7) | 0.7(1) | 0.99434 |
| V | 3625(2) | 132(6) | | 1.00000 |

рения сопоставлено с проекцией структуры на плоскость bc на рис. 8.

Значение α_a во всем исследуемом температурном диапазоне остается постоянным и составляет $9.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что говорит о линейном характере расширения ячейки в плоскости ab . С ростом температуры значение α_c возрастает от 8 до $26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Анизотропия термического расширения у $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ проявлена слабо, соотношение $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ варьируется от 1.2 до 2.7 в зависимости от температуры (см. табл. 8).

Как и в случае изоформульных аналогов $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр.гр. $R3c$) [28] и $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}$) [29], структура $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ может быть представлена

как чередование 2D-квазислоев, образованных $(Cu1/Hf1)O_6$ -октаэдрами и MoO_4 -тетраэдрами, соединяющихся между собой $(Cu2/Hf2)O_6$ -октаэдрами и двенадцативершинниками K_2O_{12} (рис. 8). Для описания термических деформаций в каркасных материалах используют концепцию «жестких структурных элементов» (RUM), которые представляют собой колебательные моды, ответственные за связанное вращение жестких групп (rigid body) внутри каркаса, где между «жесткими» полиэдрами существуют относительно гибкие связи за счет присутствия мостиковых атомов кислорода [35]. С этих позиций термическое расширение в плоскости ab обусловлено взаимодействием «жестких» $Hf1O_6$ -октаэдров, MoO_4 -тетраэдров и относительно «мягких» $Cu1O_6$ -октаэдров. Таким образом, движущая сила термического расширения в плоскости ab вызвана деформирующимися с повышением температуры связями $Cu1-O$. Слабую анизотропию в кристаллографическом направлении c , можно объяснить присутствием в межслоевом пространстве в два раза большего количества легко деформирующихся $Cu2-O$ связей и полным отсутствием «жестких» $Mo-O$ связей.

Как видно из табл. 8, объемное термическое расширение α_v у $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6 = 45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 °C практически совпадает со значени-

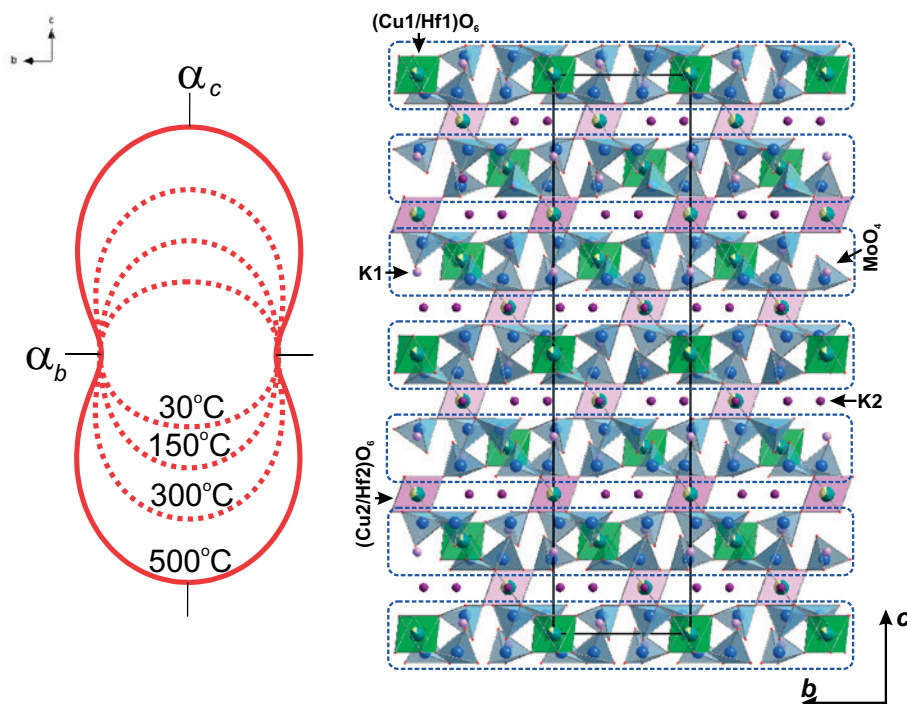


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ на плоскость bc в сопоставлении с сечениями тензора термического расширения при 30, 150, 300 и 500 °C. Синим пунктиром выделены «квази» 2D(двухмерные)-слои

Таблица 8. Кристаллографические характеристики и КТЛР некоторых тройных молибдатов состава $K_5A_{0.5}\Delta_{1.5}(MoO_4)_6$ (A – двух-, Δ – четырехвалентный элемент) [28, 29]

| Соединение | $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ | $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ | $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Пр.гр. | $R\bar{3}c$ | $R\bar{3}c$ | $R\bar{3}$ |
| $a, \text{\AA}$ | 10.5617(2) | 10.6026(1) | 10.6604 (2) |
| $c, \text{\AA}$ | 37.5017(7) | 37.6253(5) | 37.9769 (9) |
| $V, \text{\AA}^3$ | 3622.9(1) | 3663.0(1) | 3737.6 (2) |
| $\alpha_p \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 $^\circ\text{C}$ | 9.8(3) | 10.9(2) | 11.3(1) |
| $\alpha_p \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 $^\circ\text{C}$ | 26(2) | 22(2) | 37(2) |
| $\alpha_v \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 $^\circ\text{C}$ | 45(2) | 43.7(1) | 59.8(1) |
| $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ при 500 $^\circ\text{C}$ | 2.7 | 2 | 3.3 |

ем для изоформульного циркониевого аналога $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ и примерно на 30 % ниже чем у $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$.

Значение α_v позволяют отнести $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ к материалам с высоким термическим расширением [36].

Принимая во внимание результаты, полученные методом высокотемпературной рентгенографии и импедансной спектроскопии (п. 3.5.), наблюдаемый на кривой ДСК эндотермический эффект при 479 $^\circ\text{C}$ можно отнести к фазовому переходу (тип I).

3.5. Электропроводность

На рис. 5 показаны импедансные спектры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, представляющие собой высокочастотный единичный неразделимый полукруг (при высоких температурах – часть полукруга (например, рис. 5, 500 $^\circ\text{C}$)), обусловленный объёмным и зернограничным вкладом проводимости, и низкочастотный луч, появление которого на годографе при использовании блокирующих электродов является доказательством ионной природы проводимости в исследуемом образце.

Температурная зависимость проводимости для $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ показана на рис. 6.

На представленной зависимости наблюдается скачок при 473 $^\circ\text{C}$, что совпадает с эндотермическим эффектом при 479 $^\circ\text{C}$ на кривой ДСК (рис. 4), отвечающим полиморфному превращению. Температурная кривая охлаждения (рис. 6) позволяет зафиксировать температурный гистерезис, что указывает на переход первого рода. Ниже фазового перехода для тройного молибдата $E_a = 0.8$ эВ, значение σ при 300 $^\circ\text{C}$ составляет $2.4 \cdot 10^{-7}$ См/см, а выше фазового перехода энергия активации – 0.9 эВ, величина проводимости достигает $7.5 \cdot 10^{-4}$ См/см при 550 $^\circ\text{C}$.

4. Заключение

Таким образом, методом твердофазного синтеза получен тройной молибдат $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, который дополнил семейство изоструктурных соединений $M^I_5M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(MoO_4)_6$. Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе тройного молибдата калия, меди, гафния из стехиометрической смеси средних молибдатов. Изучена термическая устойчивость полученного соединения. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда в тригональной пр. гр. $R\bar{3}c$. Координация атомов молибдена в структуре подтверждается экспериментальным ИК-спектром, на котором присутствуют характерные линии мод растяжения MoO_4 -тетраэдров. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции исследовано тепловое расширение $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ и показано, что это соединение относится к материалам с высоким термическим расширением. Изучены ионопроводящие свойства тройного молибдата, проводимость при 550 $^\circ\text{C}$ достигает значения $7.5 \cdot 10^{-4}$ См/см, $E_a = 0.9$ эВ. Результаты, полученные методом высокотемпературной рентгенографии и импедансной спектроскопии, позволяют отнести наблюдаемый на кривой ДСК эндотермический эффект при 479 $^\circ\text{C}$ к фазовому переходу первого рода.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Ben N. W., Ben R. A. Ferroelectric properties and alternative current conduction mechanisms of lithium rubidium molybdate. *Ionics*. 2019;25: 4003–4012. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02921-w>
- Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., ... Lazoryak B. I. New ferroelastic $K_2Sr(MoO_4)_2$: synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;237: 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011>
- Spassky D., Vasil'ev A., Jamal M. U., ... Nagirnyi V. Temperature dependent energy transfer to Eu^{3+} emission centres in $K_3Eu(MoO_4)_4$ crystals. *CrystEngComm*. 2024;26(8): 1106–1116. <https://doi.org/10.1039/d3ce01201h>
- Wang J., Luo L., Huang B., ... Wang J. The preparation and optical properties of novel $LiLa(MoO_4)_2:Sm^{3+},Eu^{3+}$ red phosphor. *Materials*. 2018;11(2): 297. <https://doi.org/10.3390/ma11020297>
- Loiko P., Pavlyuk A., Slimi S., ... Mateos X. Growth, spectroscopy and laser operation of monoclinic $Nd:CsGd(MoO_4)_2$ crystal with a layered structure. *Journal of Luminescence*. 2021;231: 117793. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117793>
- Binish B., Durairaj M., Girisun Sabari T. C., Mani Rahulan K. Engineering the nonlinear optical properties of barium molybdate by doping Sn^{4+} ions for optical limiting device applications. *Ceramics International*. 2023;49(11): 17629–17638. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.129>
- Nasri R., Larbi T., Amlouk M., Zid M. F. Investigation of the physical properties of $K_2Co_2(MoO_4)_3$ for photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29: 18372–18379. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9951-x>
- Chimitova O. D., Bazarov B. G., Bazarova J. G., ... Ehrenberg H. The crystal growth and properties of novel magnetic double molybdate $RbFe_5(MoO_4)_7$ with mixed Fe^{3+}/Fe^{2+} states and 1D negative thermal expansion. *CrystEngComm*. 2021;23: 3297–3307. <https://doi.org/10.1039/D1CE00118C>
- Liu M., Zhang Y., Zou T., Garlea V. O., ... Liu J.-M. Antiferromagnetism of double molybdate $LiFe(MoO_4)_2$. *Inorganic Chemistry*. 2020;59: 8127–8133. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00432>
- Grossman V. G., Molokeev M. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. Potassium and thallium conductors with a trigonal structure in the $M_2MoO_4-Cr_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($M = K, Tl$) systems: synthesis, structure, and ionic conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;873: 159828. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159828>
- Savina A. A., Morozov V. A., Buzlukov A. L., ... Khaikina E. G. New solid electrolyte $Na_9Al(MoO_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity. *Chemistry of Materials*. 2017;29: 8901–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>
- Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molokeev M. S., ... Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $Rb_7Ag_{5-5x}Sc_{2+x}(XO_4)_9$ ($X = Mo, W$). *Journal of Solid State Chemistry*. 2022;305: 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>
- Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., ... Kuchumov B. M. Nonstoichiometry in the systems $Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Co, Cd$), crystal structures of $Na_{3.36}Co_{1.32}(MoO_4)_3$, $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$ and $Na_{3.72}Cd_{1.14}(MoO_4)_3$, crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>
- Котова И. Ю., Белов Д. А., Стефанович С. Ю. Ag^+ -проводящие насиконоподобные фазы. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(8): 1259–1263. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16552999>
- Buzlukov A. L., Fedorov D. S., Serdtsev A. V., ... Medvedeva N. I. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022;134: 42–50. <https://doi.org/10.1134/S1063776122010071>
- Xu D., Zhang H., Pang L., ... Zhou D. Novel B-site scheelite structure ceramic $Bi(Ge_{0.5}Mo_{0.5})O_4$ and its dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 2023;106(11): 6675–6683. <https://doi.org/10.1111/jace.19282>
- Солодовников С. Ф., Гуляева О. А., Савина А. А., ... Денисова Т. А. Молибдаты и вольфраматы семейства аллюодита: кристаллохимия, состав и ионная подвижность. *Журнал структурной химии*. 2022;63(7): 96516. https://doi.org/10.26902/JSC_id96516
- Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molokeev M. S., ... Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $Rb_7Ag_{(5-3x)}Sc_{(2+x)}(XO_4)_9$ ($X = Mo, W$). *Journal of Solid State Chemistry*. 2022;305: 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>
- Bugaris D. E., Loye H.-C. $Li_3Al(MoO_4)_3$, a lyonsite molybdate. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 2012;C68: i34–i36. <https://doi.org/10.1107/S0108270112020513>
- Grossman V. G., Molokeev M. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. Synthesis and characterization of a new magnesium molybdates $Tl_{1.85}M_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb$) with a langbeinite type structure. *Solid State Sciences*. 2023;142: 107249. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107249>
- Klevtsova R. F., Bazarova Zh. G., Glinskaya L. A., ... Fedorov K. N. Synthesis of ternary potassium, magnesium, and zirconium molybdates. The crystal structure of $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. *Journal of Structural Chemistry*. 1994;35: 286–290. <https://doi.org/10.1007/BF02578278>
- Klevtsova R. F., Bazarova Zh. G., Glinskaya L. A., Bazarov B. G., Fedorov K. N., Klevtsov P. V. Crystal structure investigation of ternary molybdate $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. *J Struct Chem*. 1995;36: 813–817. <https://doi.org/10.1007/BF02579674>
- Klevtsova R. F., Bazarov B. G., Glinskaya L. A., ... Bazarova Zh. G. Synthesis and X-ray study of single crystals of $K_5(Cd_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ triple molybdate. *J Struct Chem*. 2002;43: 939–943. <https://doi.org/10.1023/A:1023686325616>
- Grossman V. G., Molokeev M. S., Bazarova J. G., Bazarov B. G. High ionic conductivity of $K_xTl_{5-x}(Mg_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions. *Solid State Sciences*. 2022;134: 107027. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.107027>
- Bazarov B. G., Klevtsova R. F., Sarapulova A. E., Fedorov K. N., Glinskaya L. A., Bazarova Zh. G. Synthesis and crystal structure of ternary molybdate compound

$K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$. *Journal of Structural Chemistry*. 2005;46: 756–760. <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0197-8>

26. Bazarov B. G., Sarapulova A. E., Klevtsova R. F., Glinskaya L. A., Fedorov K. N., Bazarova Zh. G. Synthesis, structure and vibration spectra of the triple molybdates $Tl_5A_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, $A = Ca, Sr, Ba, Pb$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;448 (1–2): 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.086>

27. Aksenov S. M., Pavlova E. T., Popova N. N., Tsyrenova G. D., Lazoryak B. I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_xB_yC_z(MoO_4)_n$ with the heteropolyhedral open MT-frameworks: synthesis, crystal structure of $Rb_5\{Hf_{1.5}Co_{0.5}(MoO_4)_6\}$, and comparative crystal chemistry. *Solid State Sciences*. 2024;151: 107525. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525>

28. Ковтунец Е. В., Тушинова Ю. Л., Логвинова А. В., Базарова Ц. Т., Базаров Б. Г. Термическое расширение тройного молибдата $K_5[Mn_{0.5}Zr_{1.5}](MoO_4)_6$. *Вестник ВСГУТУ*. 2024;3(94): 90–97. https://doi.org/10.53980/24131997_2024_3_90

29. Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Тушинова Ю. Л., Логвинова А. В., Базарова Ц. Т., Базаров Б. Г. Термическое расширение и ионная проводимость $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2024;14(4): 444–452. <https://doi.org/10.21285/achb.939>

30. ICDD PDF-2 Database, Cards № 01-072-0735, 01-073-0488, 01-077-0699, 01-083-2240.

31. Coelho A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*. 2018;51: 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>

32. Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (THETATOTENSOR - TTT). *Физика и химия стекла*. 2013;39(3): 505–509. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19106793>

33. Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Пасечнюк Н. П. Кристаллическая структура бинарных молибдатов $K_8Zr(MoO_4)_6$ и $K_8Hf(MoO_4)_6$. *Кристаллография*. 1977;22: 1191–1195.

34. Fomichev V. V., Poloznikova M. E., Kondratov O. I. Structural features and spectroscopic and energy characteristics of alkali metal molybdates and tungstates. *Russian Chemical Reviews* 1992;61(9): 877–888. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001004>

35. Петрушина М. Ю., Коренев С. В., Дедова Е. С., Губанов А. И. Материалы AM_2O_8 ($A = Zr, Hf$; $M = W, Mo$) с отрицательным тепловым расширением. *Журнал структурной химии*. 2020;61(11): 1749–1776. https://doi.org/10.26902/JSC_id63209

36. Петьков В. И., Шипилов А. С., Суханов М. В. Тепловое расширение $MZr_2(PO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$; $T = As, V$). *Неорганические материалы*. 2015;51(11): 1163–1169. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100127>

Информация об авторах

Ковтунец Евгений Викторович, к. ф.-м. н., н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>

kovtunets@binm.ru

Спиридонова Татьяна Сергеевна, к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>

spiridonova@binm.ru

Тушинова Юнна Лудановна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>

tushinova@binm.ru

Базарова Цырендыжит Тушиновна, к. х. н., ведущий инженер лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9697-6320>

basst@list.ru

Логвинова Александра Владимировна, инженер лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9850-2719>

logvinova_alexandra@bk.ru

Базаров Баур Гармаевич, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>

bazbg@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.10.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.