

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344.3.

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>

### Фазообразование в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$

Ю. Л. Тушинова<sup>1,2✉</sup>, Б. Г. Базаров<sup>1,2</sup>, Е. В. Ковтунец<sup>1</sup>, Ж. Г. Базарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,

ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,

ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

#### Аннотация

Систематические исследования субсолидусного строения тройных молибдатных систем позволяют расширить представительство тройных молибдатов. В настоящей работе впервые исследовано твердофазное взаимодействие в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  методом рентгенофазового анализа.

Для определения квазибинарных разрезов использовали метод «пересекающихся разрезов». Выявлено образование новых фаз  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ . Определены их термические характеристики методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Тройной молибдат  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.7117(1)$ ,  $c = 38.5464(5)$  Å (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ). Систему  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  характеризует существование десяти квазибинарных сечений.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные дополняют информацию по фазовым равновесиям в конденсированных тройных системах, содержащих молибдаты четырехвалентного и двух различных одновалентных элементов. Таким образом, открываются возможности комбинирования составов тройных молибдатов за счет катионных замещений, что позволит управлять их свойствами.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, триангуляция, твердофазный синтез, тройной молибдат, молибдат серебра, молибдат рубидия, молибдат гафния, рентгенофазовый анализ

**Благодарности:** работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0008. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

**Для цитирования:** Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Ковтунец Е. В., Базарова Ж. Г. Фазообразование в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 594–599. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>

**For citation:** Tushinova Yu. L., Bazarov B. G., Kovtunets E. V., Bazarova J. G. Phase formation in the  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 594–599. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>

✉ Тушинова Юнна Лудановна, e-mail: [tushinova@binm.ru](mailto:tushinova@binm.ru)

© Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Ковтунец Е. В., Базарова Ж. Г., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Одним из путей поиска новых сложнооксидных соединений является изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В последние десятилетия в результате интенсивных исследований тройных молибдатных систем получены молибдаты с различной комбинацией катионного состава [1–4]. В настоящее время процесс пополнения данного класса веществ активно продолжается [5–9]. Следует отметить, что исследования свойств выявленных тройных молибдатов показывают их перспективность в практическом плане. К примеру, высокие значения ионной проводимости серебряносодержащих соединений, полученные в [10, 11], позволяют отнести их к разряду суперионных проводников.

Систематическое изучение фазовых равновесий позволяет получить более полную информацию о взаимодействии компонентов и числе образующихся фаз, а в дальнейшем проследить общие закономерности фазообразования. Так, тройные молибдатные системы, содержащие в качестве одного из компонентов молибдат четырехвалентного элемента, а именно циркония или гафния, являются одними из объектов детального изучения в работах [12–16]. Целью настоящей работы являлось исследование фазообразования в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  в субсолидусной области.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве реагентов использовали промышленные реактивы:  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (ос.ч.),  $\text{HfO}_2$  (х.ч.),  $\text{AgNO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{MoO}_3$  (ч.д.а.).

Для получения исходных молибдатов из стехиометрических смесей соответствующих реактивов использовали метод твердофазного синтеза. Ступенчатый отжиг образцов проводили в муфельной печи, при этом образцы многократно перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Молибдат серебра был получен при температурах синтеза 200–450 °С, общая продолжительность отжига составила 150 ч. Синтез средних молибдатов рубидия и гафния проводили в интервале температур 400–550 °С (молибдат рубидия) и 400–750 °С (молибдат гафния) в течение 80–100 ч.

Синтез тройных молибдатов составов  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  проводили из стехиометрических количеств реакционных смесей  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ . Отжиг проводили в интервале температур 290–500 °С при ступенчатом повышении температуры с ша-

гом 30 °С с многократным перетиранием образцов. Время отжига составило 60 ч.

Фазовые равновесия в тройной системе исследовали методом «пересекающихся разрезов» [17]. Изучение взаимодействия в субсолидусной области проводилось рентгенографически в две стадии. На первой стадии определялся фазовый состав точек пересечения всех возможных разрезов, соединяющих составы компонентов и промежуточных фаз элементов ограничения. На второй – дополнительно изучали отдельные квазибинарные разрезы системы, а также некоторые составы из трехфазных областей. Свидетельствами достижения равновесия являлись стабилизация фазового состава образцов после нескольких последовательных отжигов и взаимная непротиворечивость фазового состава, позволяющая провести триангуляцию систем.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, шаг сканирования: 0.01°). При анализе рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-2.

Обработку экспериментальных данных и уточнение параметров элементарной ячейки соединения  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  выполняли методом Ле-Бейля с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 [18].

Термический анализ проведен на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH. Съемка образцов проводилась в платиновых тиглях в атмосфере аргона со скоростью нагрева и охлаждения – 10 °С/мин. Масса образцов составляла 17–20 мг.

## 3. Результаты и обсуждение

Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  проводилось с учетом литературных данных по двойным огранивающим системам.

В двойной системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4$  образуется одно соединение состава  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ , которое плавится при 435 °С [19]. При кристаллизации из раствора в расплаве были получены монокристаллы, состав которых был определен в процессе расшифровки структуры как  $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$  [20]. Отмечено, что методом твердофазных реакций синтезировать однофазный образец данного состава не удастся. И, по видимому, найденный состав кристалла является предельным по содержанию серебра и может быть получен только из расплава. Показано, что только при предельных субсолидусных

температурах однофазными являлись образцы  $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$  с  $0 \leq x \leq 0.10$ , что составляет около 2 мол. % [20].

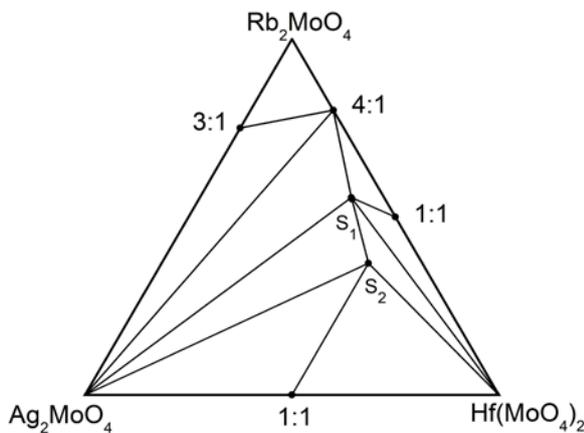
Двойная система  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  характеризуется наличием двух соединений составов  $\text{Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$  с температурами плавления 655 и 650 °С соответственно [21, 22].

В двойной системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  установлено образование одного соединения  $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ , плавящегося инконгруэнтно при 570 °С [23].

При синтезе двойных молибдатов ориентировались на условия получения и температуры плавления, приведенные в литературе.

При исследовании фазовых равновесий в субсолидусной области системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  выявлено образование новых фаз  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  –  $S_1$  и  $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  –  $S_2$ . Следует отметить, что рефлексы новой фазы  $S_1$  наблюдаются на рентгенограммах образцов предполагавшегося разреза  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ .

В тройной серебро-рубидий-гафниевой молибдатной системе фазовые соотношения при 430 °С характеризуются следующими квазибинарными разрезами:  $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  (рис. 1). В изученных условиях отсутствуют разрезы, исходящие из вершины треугольника, в которой находится молибдат рубидия. Таким образом, изученная система деся-



**Рис. 1.** Фазовые равновесия в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  в субсолидусной области (400–430 °С):  $S_1\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $S_2\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$

тью квазибинарными разрезами разбивается на девять вторичных треугольников.

Сопоставляя результаты с полученными ранее в [24], можно отметить некоторое сходство с фазовой диаграммой системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , несмотря на существенное отличие в элементах ограничения. Так, в бинарной системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4$  реализуется состав  $\text{RbLiMoO}_4$ , а в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  промежуточная фаза имеет достаточно протяженную область гомогенности. Подобие заключается в том, что при триангуляции системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  часть стабильных сечений исходит из вершины концентрационного треугольника, в которой находится молибдат лития. А в нашем случае – стабильны сечения с участием молибдата серебра. И на обеих фазовых диаграммах отсутствуют стабильные сечения, исходящие из вершины треугольника, в которой находится молибдат рубидия. Наблюдается отличие в количестве обнаруженных тройных молибдатов. В обеих системах выявлены тройные молибдаты составов  $\text{Rb}_5\text{Me}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Rb}_3\text{MeHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Ag}$ ). Однако в отличие от литиевой системы в системе с молибдатом серебра не зафиксировано образование соединения аналогичного состава  $\text{RbLiHf}(\text{MoO}_4)_3$ .

Соединения аналогичного состава  $\text{Me}_3\text{Me}'\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_6$  были получены с  $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$  и  $\text{Me}' = \text{Li}$  [16]. Они были отнесены к трем структурным типам двойных молибдатов. Тройные молибдаты  $\text{Me}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$ ) изоструктурны  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ , молибдат  $\text{Na}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  – триклинному  $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ . Дифрактограмма  $\text{Tl}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  проиндцирована в предположении реализации сверхструктуры типа ромбического  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  с утроением наименьшего параметра  $c$ . В нашем случае структурный аналог для фазы пока не подобран. По-видимому, изменение катионного состава приводит к формированию иной структуры. На кривой ДСК для образца  $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  (рис. 2) наблюдается один эндоэффект, соответствующий плавлению. Однако результаты рентгенофазового анализа охлажденного расплава, позволяют сделать предположение об инконгруэнтном характере плавления.

Синтезированный тройной молибдат  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  по данным РФА изоструктурен ранее изученному  $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ , кристаллизующемуся в тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ), структура которого установлена в [24]. Основа кристаллической структуры –

ажурный смешанный каркас из  $(\text{Hf, Li})\text{O}_6$ -октаэдров и  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров, в крупных пустотах которого располагаются атомы рубидия. Все рефлексы на рентгенограмме соединения  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  удовлетворительно индицируются в предположении изоструктурности  $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  [24]. Результаты уточнения методом Ле-Бейля, представлены в табл. 1, а расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 3. Согласно результатам дифференциально-сканирующей калориметрии соединение плавится при 597 °С.

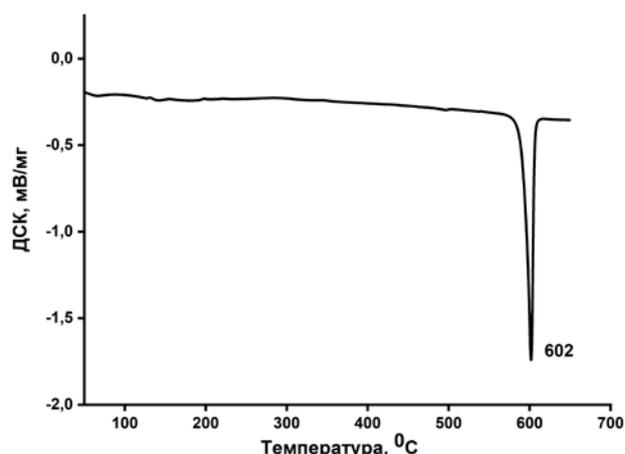
**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики и параметры уточнения элементарной ячейки методом Ле-Бейля соединения  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

Соединение	$\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$
Пр.гр.	<i>R</i> 3с
<i>a</i> , Å	10.7117 (1)
<i>c</i> , Å	38.5464 (5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3830.27 (9)
2θ-интервал, °	8–100
<i>R</i> <sub>wp</sub> , %	4.10
<i>R</i> <sub>p</sub> , %	3.26
<i>R</i> <sub>exp</sub> , %	2.15
χ <sup>2</sup>	1.90
<i>R</i> <sub>B</sub> , %	0.46

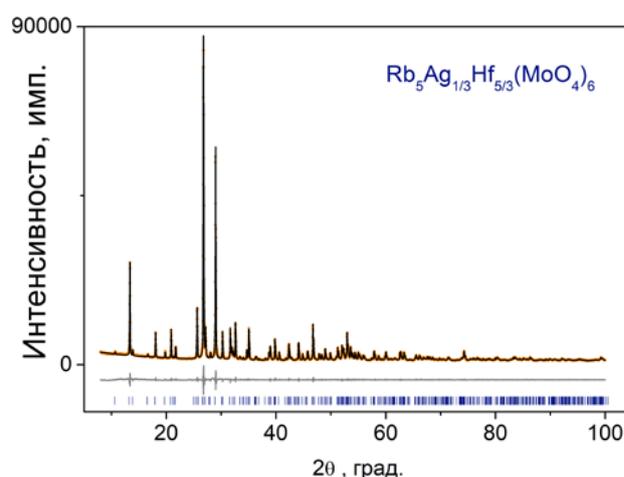
Таким образом, ряд соединений состава  $\text{Me}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$  (Me = K, Rb, Tl) [16] дополнен еще одним представителем. Кроме того, все эти тройные молибдаты входят в уже достаточно обширную группу изоструктурных соединений, структура которых впервые была решена на представителе  $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$  [25]. Все упомянутые соединения имеют каркасные структуры, построенные из изолированных октаэдров  $\text{MO}_6$  и тетраэдров  $\text{XO}_4$ , различающихся характером взаимного расположения полиэдров, в результате образуется различное количество полостей разнообразных по форме и вариации изоморфных замещений.

#### 4. Заключение

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$  выявлено образование новых тройных молибдатов и проведена ее триангуляция.



**Рис. 2.** Кривая ДСК для образца  $\text{Rb}_5\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$



**Рис. 3.** Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы  $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

#### 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

1. Кожевникова Н. М., Мохосоев М. В. *Тройные молибдаты*. Улан-Удэ: Издательство Бурятского государственного университета; 2000. 298 с.
2. Хайкина Е. Г., Солодовников С. Ф., Басович О. М., Солодовникова З. А., Кадырова Ю. М., Савина А. А., Золотова Е. С., Юдин В. Н., Спиридо-

нова Т. Н. Тройные молибдаты одно-, одно- и трех(двух)валентных металлов. *Chimica Techno Acta*. 2015;(2)4: 373–390. Режим доступа: <http://hdl.handle.net/10995/37014>

3. Dridi W., Zid M. F. Crystal Structure of New One-Dimensional Triple Molybdate  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ . *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59: 1128–1132. <https://doi.org/10.1134/S0022476618050153>

4. Базарова Ж. Г., Чимитова О. Д., Гроссман В. Г., Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л. Закономерности образования тригональных тройных молибдатов  $\text{M}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$  в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (M=K, Tl, Rb; Ln=La–Lu). *Успехи современного естествознания*. 2016;10: 14–19. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27179218>

5. Спиридонова Т. С., Савина А. А., Кадырова Ю. М., Белых Е. П., Хайкина Е. Г. Новые соединения  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  (X = Mo, W): синтез и свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 73–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>

6. Gulyaeva O. A., Solodovnikova Z. A., Solodovnikov S. F., Yudin V. N., Zolotova E. S., Komarov V. Yu. Subsolidus phase relations and structures of solid solutions in the systems  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$  (M = Mn, Zn). *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;272: 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.010>

7. Vats B. G., Shafeeq M., Kesari S. Triple molybdates and tungstates scheelite structures: Effect of cations on structure, band-gap and photoluminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;865: 158818. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158818>

8. Кожевникова Н. М., Батуева С. Ю. АП-конверсионный люминофор в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-BaMoO}_4\text{-Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ , легированный эрбием. *Неорганические материалы*. 2020;56(3): 299–304. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030082>

9. Логвинова А. В., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Получение железо-содержащего тройного молибдата  $\text{K}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$  золь-гель технологией. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 353–359. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

10. Spiridonova T. S., Savina A. A., Kadyrova Y. M., Khaikina E. G., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Stefanovich S. Y. New triple molybdate  $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$ : synthesis, framework crystal structure and ion-transport behaviour. *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry*. 2018;74(12): 1603–1609. <https://doi.org/10.1107/s2053229618014717>

11. Kotova I. Yu., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Stefanovich S. Yu., Savina A. A., Khaikina E. G. New series of triple molybdates  $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$  (A = Mg, R = Cr, Fe; A = Mn, R = Al, Cr,

Fe, Sc, In) with framework structures and mobile silver ion sublattices. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;238: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.003>

12. Bazarova J. G., Tushinova Yu. L., Grossman V. G., Bazarova Ts. T., Bazarov B. G., Kurbatov R. V. Phase relations in the  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , where Me = Li, K, Tl, Rb, Cs. *Chimica Techno Acta*. 2018;5(3): 126–131. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.3.01>

13. Grossman V. G., Bazarova J. G., Bazarov B. G., Molokeev M. S. New triple molybdate  $\text{K}_5\text{ScHf}(\text{MoO}_4)_6$ : synthesis, properties, structure and phase equilibria in the  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (M = Li, K) systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020;283: 121143. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.12.1143>

14. Tsyrenova G. D., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Solodovnikova Z. A., Pavlova E. T., Naumov D. Yu., Lazoryak B. I. Phase equilibria in the  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  system, crystal structures and properties of new triple molybdates  $\text{Cs}_2\text{ZnZr}(\text{MoO}_4)_4$  and  $\text{Cs}_2\text{ZnZr}_2(\text{MoO}_4)_6$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015;81: 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2015.01.015>

15. Доржиева С. Г., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Новые молибдаты в системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-M}^I_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (M<sup>I</sup> – Na, K) как перспективные ионопроводящие материалы. *Письма о материалах*. 2019;9(1): 17–21. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-17-21>

16. Балсанова Л. В. Тройные молибдаты лития, одновалентных металлов и гафния. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Иркутск, 2004. 23с. Режим доступа: <https://viewer.rusneb.ru/ru/rsl01002728973?page=1&rotate=0&theme=white>

17. Захаров А. М. *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. М.: Металлургия, 1978. 296 с.

18. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.

19. Кадырова Ю. М., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Басович О. М., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г. Новый двойной молибдат серебрярубидия. *Вестник Бурятского государственного университета*. 2015;(3): 21–25. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23233676>

20. Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г. Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

21. Bazarov B. G., Chimitova O. D., Klevtsova R. F., Tushinova Yu. L., Glinskaya L. A., Bazarova Zh. G. Crystal structure of a new ternary molybdate in the  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  system. *Journal of*

*Structural Chemistry*. 49, (2008) 2008;49: 53–57. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0008-5>

22. Zolotova E. S., Sergey F. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Vasiliy N. Yudin V. N., Uvarov N. F., Sukhikh A. S. Selection of alkali polymolybdates as fluxes for crystallization of double molybdates of alkali metals, zirconium or hafnium, revisited crystal structures of  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  and ionic conductivity of  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021;154: 110054. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110054>

23. Базарова Ж. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г. Фазовые равновесия в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ . *Вестник Бурятского государственного университета*. 2018;(4): 8–12. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36919009>

24. Солодовников С. Ф., Балсанова Л. В., Базаров Б. Г., Золотова Е. С., Базарова Ж. Г. Фазообразование в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и кристаллическая структура  $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ . *Журнал неорганической химии*. 2003;48(7): 1197–1201. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17281107>

25. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А., Алексеев В. И., Архинчеева С. И., Базаров Б. Г., Клевцов П. В., Федоров К. Н. Синтез тройных молибдатов калия, магния, циркония и кристаллическая структура  $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$ . *Журнал структурной химии*. 1994;35(3): 11–15. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/16603/>

## Информация об авторах

Тушинова Юнна Лудановна, к. х. н., н. с., лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: [tushinova@binm.ru](mailto:tushinova@binm.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>.

Базаров Баир Гармаевич, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: [bazbg@rambler.ru](mailto:bazbg@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Ковтунец Евгений Викторович, аспирант, м. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: [kovtunets@binm.ru](mailto:kovtunets@binm.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>.

Базарова Жибзема Гармаевна, д. х. н., г. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: [jbaz@binm.ru](mailto:jbaz@binm.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>.

Поступила в редакцию 17.09.2021; одобрена после рецензирования 07.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.