



003071619

На правах рукописи

БАЗАРОВА ЦЫРЕНДЫЖИТ ТУШИНОВНА

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНЫХ СОЛЕВЫХ
СИСТЕМАХ $Ti_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$
(A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)**

Специальность 02 00 01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

24 МАЙ 2007

Иркутск
2007

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования
СО РАН

Научный руководитель	кандидат физико-математических наук, доцент Базаров Баир Гармаевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Смирнов Геннадий Иванович доктор химических наук, профессор Танганов Борис Бадмаевич
Ведущая организация	Иркутский государственный технический университет

Защита диссертации состоится «30» мая 2007 г в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212 074 03 в Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г Иркутск, ул Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, к 430

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу 664003, г Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 С.А Скорникова

Автореферат разослан «27» апреля 2007 г

Ученый секретарь диссертационного
совета, к х н , старший научный
сотрудник



Скорникова С А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Теоретическое и экспериментальное обоснование поиска новых материалов, обладающих необходимыми свойствами, имеет большое значение для решения задач современного материаловедения. В основе решения этой задачи лежит комплексное физико-химическое исследование конкретных систем, включающее изучение взаимосвязи «состав-структура-свойства». К таким системам, привлечшим пристальное внимание исследователей - материаловедов в последние годы, относятся тройные молибдаты, содержащие различные комбинации катионов. Однако изучение систем с одно-, двух- и четырехвалентными металлами, где в качестве одновалентного элемента выступает таллий, не проводилось. Изучение подобных систем позволит раскрыть характер фазовых соотношений в зависимости от свойств исходных компонентов, проследить периодичность изменения различных физико-химических характеристик тройных молибдатов при смене двухвалентных элементов и изменении величины их ионных радиусов. Имеющиеся в литературе данные о двойных молибдатах таллия с двухвалентными металлами указывают на наличие у них сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, полупроводниковых и других ценных физических свойств. Поэтому исследование фазообразования в системах тройных молибдатов таллия, двух- и четырехвалентных металлов, выявление сопутствующих им фаз представляет теоретический и практический интерес.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в Бурятском институте естественных наук СО АН СССР, в дальнейшем – Байкальский институт природопользования СО РАН, и выполнялась в рамках Координационного плана Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов АН по проблемам «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения» (2.21 1), «Неорганический синтез» (2 17 1) и приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Химические науки и науки о материалах (Раздел 3 12)» по темам «Исследование закономерностей синтеза и изучение физико-химических свойств

✕

двойных, тройных молибдатов и вольфраматов; молибденовых и вольфрамовых гетерополисоединений» (№ ГР 01950000923, 1990-1997гг), «Разработка научных основ получения сложнооксидных, высокомолекулярных соединений и материалов на их основе» (№ ГР 01980008521, 1998-2000гг), «Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ» (№ ГР 01200113788, 2001-2003 гг.) «Получение, структура и свойства сложнооксидных соединений молибдена (VI), вольфрама (VI) с ионопроводящими и сегнетоактивными свойствами и материалы на их основе» (№ ГР 01200406608, 2004-2006 гг.) Работа поддержана грантами РФФИ №01-02-17890, (2001-2003 гг.), №04-03-32714 (2004-2006 гг.) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 9 4, 2004-2005 гг.)

Цель работы заключалась в изучении возможности и закономерности фазообразования в двойных и тройных солевых системах, содержащих молибдаты таллия, двух- и четырехвалентных металлов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи

1. Выявление закономерностей фазообразования в двойных ограничивающих и тройных солевых системах $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$).
2. Синтез и выращивание монокристаллов представителей изоформульных соединений, определение их кристаллической структуры
3. Определение кристаллографических, термических, спектроскопических характеристик, а также изучение электрофизических свойств полученных соединений
4. Установление влияния природы таллия и двухвалентных металлов на характер фазообразования, состав и структуру новых соединений в исследуемых системах

Научная новизна работы. Впервые изучена двойная система $Tl_2MoO_4 - Zr(MoO_4)_2$. По данным РФА и ДТА построена фазовая диаграмма системы. Выявлено образование двух новых соединений. $Tl_8Zr(MoO_4)_6$, $Tl_2Zr(MoO_4)_3$

На выращенных монокристаллах расшифрованы кристаллические структуры двойных молибдатов $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ (пр гр. $C2/m$) и $Tl_2Mg_2(MoO_4)$ (пр гр $P2_13$)

Впервые исследовано фазообразование в тройных солевых системах $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) и установлено образование 13 новых соединений составов $Tl_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ и $TlA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$).

Определены условия твердофазного синтеза и кристаллизации исследуемых молибдатов

Выращены монокристаллы $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$, представителя тройных молибдатов, и решена кристаллическая структура. Тройные молибдаты подобного состава кристаллизуются в тригональной сингонии, пр гр $R\bar{3}c$

Установлено, что молибдаты $TlA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ кристаллизуются в структурном типе $KIn(MoO_4)_2$

Изучены кристаллографические и термические характеристики синтезированных двойных и тройных молибдатов

Показано, что электрические свойства связаны с их структурными особенностями. Тройные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей при высоких температурах

Практическая значимость работы. Полученные данные (структурные, кристаллографические, термические, спектроскопические, электрофизические) новых соединений $Tl_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$, $TlA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), $Tl_8Zr(MoO_4)_6$ и $Tl_2Zr(MoO_4)_3$ могут быть использованы как справочные данные, занесены в различные банки данных. Кроме того, полученные результаты могут использоваться как фундаментальный материал при чтении курсов по неорганической химии, кристаллохимии и различных спецкурсов на химических и физических факультетах университетов

Рентгенографические данные $TlZn_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ включены в международную базу данных ICDD (International Center for Diffraction Data) с высшим знаком качества и используются при проведении рентгенофазового анализа для идентификации соответствующих фаз или же в качестве исходных сведений для дальнейших исследований

Результаты электрофизических исследований показали, что тройные молибдаты $Tl_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (5·13) и $TlA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ (1:1:1) могут быть рекомендованы в качестве твердых электролитов

На защиту выносятся:

- Выявленные закономерности фазообразования в двойных огранивающих и тройных солевых системах $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) в субсолидусной области
- Установленные структуры двойных $Tl_2Mg_2(MoO_4)_3$, $Tl_8Hf(MoO_4)_6$, $Tl_8Zr(MoO_4)_6$ и тройных $Tl_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$, $TlA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ молибдатов
- Кристаллографические, термические, спектроскопические и электрофизические характеристики полученных соединений
- Зависимость характера фазообразования, структуры и составов соединений от природы двухзарядных катионов

Личный вклад автора

Автор проводил эксперименты, участвовал в анализе и обсуждении результатов. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами и научными руководителями проводимых исследований

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации доложены и обсуждены на международном симпозиуме (I, II Самсоновские чтения), «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Хабаровск, 1998, 2002), VII Международном совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 1998), Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров 1999, 2001, 2003), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2000» (Екатеринбург, 2000), научно-практической конференции преподавателей сотрудников и аспирантов БГУ (Улан-Удэ, 2002), The Sustainable Development of Mongolia and Chemistry (Ulaan-Baatar, 2002), Всероссийских научных чтениях с международным участием, посв. 70-летию со дня рождения чл.-к. М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2002), 5-ой Международной конференции «Рост монокристаллов и теплоперенос» (Обнинск, 2003), III семинаре СО РАН - УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2003 г.), научно-практической конференции ВСГУТУ (Улан-Удэ, 2004)

Основное содержание работы изложено в 33 публикациях, в том числе 9 статьях в центральных академических журналах

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (гл 1), описания методик эксперимента (гл 2), экспериментальной части (гл.3), обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 115 страницах, включает 35 рисунков и 20 таблиц, список цитируемой литературы из 120 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов

В первой главе рассмотрены литературные данные по фазовым равновесиям систем Tl_2MoO_4 - $AMoO_4$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), Me_2MoO_4 - $Zr(MoO_4)_2$ ($Me = L, Na, K, Rb, Cs$) Приведены сведения о составе, кристаллическом строении и свойствах двойных молибдатов в системах, ограничивающих исследуемые тройные системы. Сделан обзор по изученным ранее тройным молибдатам одно (щелочные), - двух - и четырехвалентных элементов

Показано, что не все двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник, достаточно полно изучены, фактически полностью отсутствовали данные по двойной $Tl_2MoO_4 - Zr_2(MoO_4)_2$ и тройным системам $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$

На основании проведенного анализа литературных данных сформулированы задачи настоящей работы

Во второй главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и исследования

В работе использованы в качестве исходных компонентов оксиды (карбонаты) таллия (Tl_2O_3 – марки «х ч», Tl_2CO_3 – «ч»), двухвалентных металлов ($MnO, NiO, ZnO, CuO, CdO, MgCO_3, CoCO_3$, - марки «х ч»), диоксиды циркония, гафния (ZrO_2, HfO_2 – марки «х ч»), триоксид молибдена (MoO_3 - марки «ч д а»), Молибдаты таллия, двух, - и четырехвалентных металлов синтезированы спеканием стехиометрической смеси карбоната или оксида таллия и двухвалентного металла, диоксида циркония (гафния) с триоксидом молибдена при температурах 450-750°С в течение 70 - 100 ч. Рентгенографические характеристики всех средних молибдатов, синтезированных методом твердофазных реакций,

соответствовали литературным данным

Фазообразование в тройных системах изучено методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области (500-600°С) Степень достижения равновесия контролировали рентгенографически

Для идентификации полученных соединений и исследования их свойств использованы следующие методы

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на порошковых дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРОН-3М (CuK_α-излучение, интервал углов 2θ от 7 до 60 град). Скорость съемки образцов в зависимости от цели эксперимента варьировалась от 1 0 до 4 0 град/мин Для повышения точности съемку проводили с использованием внешнего стандарта Некоторые образцы были сняты на автодифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (CuK_α-излучение, интервал углов 2θ от 7 до 100 град., шаг сканирования 0.02 град, первичная обработка рентгенограмм по программе PROFAN) Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов (МНК) выполнены по однозначно проиндексированным линиям порошковых рентгенограмм с использованием программы ПОЛИКРИСТАЛЛ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы MOM (Венгрия) и высокоскоростном термоанализаторе TGD-7000 RH фирмы SINKU-RIKO (Япония) Величина навески составляла 0,3-0,8 г, скорость подъема температуры 10 град/мин, максимальная температура нагрева 1000°С, ошибка в определении температуры ±10° (дериватограф ОД-103) и 0 3-0 5 г, максимальная температура нагрева 1200°С, ошибка в определении температуры ±5°С (термоанализатор TGD-7000 RH) Также использовалась термоаналитическая установка оригинальной конструкции, позволяющая снимать кривые нагревания (охлаждения) и фиксировать тепловые эффекты до 900°С

Выращивание монокристаллов проводилось методом кристаллизации из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования Кристаллооптический анализ монокристаллов проводили на микроскопах ПОЛАМ Л-211 и МБС-9.

Рентгеноструктурное исследование выращенных монокристаллов проведено на автодифрактометрах X8 APEX

(λ MoK α , графитовый монохроматор, $2\theta_{\max}=65^\circ$), Bruker P4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, метод $\theta/2\theta$ -сканирования, $2\theta_{\max}=70^\circ$), Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, метод ω -сканирования, $2\theta_{\max}=60^\circ$) по стандартной методике при комнатной температуре (в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии СО РАН Клевцовой Р.Ф. и Глинской Л.А.) Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнены с помощью комплекса программ SHELXL-97

Колебательные спектры

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных фаз сняты в таблетках с KBr на приборе "Vector 22" фирмы "Bruker". Скорость записи составляла $25 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$

Спектры КР поликристаллических образцов измеряли на спектрометре ДФС-24. Для возбуждения использовали линию гелий-неонового ОКГ ($\lambda=632.8 \text{ нм}$)

Плотность соединений определена пикнометрическим методом в четыреххлористом углероде. Емкость пикнометра 3 и 5 мл, температура термостатирования 25°C . Ошибка в определении плотности составляла $\pm 0.05 \text{ г/см}^3$

Электрофизические измерения

Электрофизические свойства синтезированных соединений изучали на поликристаллических образцах. Удельная электропроводность измерялась по поляризационной методике блокирующих контактов Веста и Таллана с использованием схемы на электродах, необратимых по ионам, на воздухе в интервале температур $200\text{-}600^\circ\text{C}$.

Измерение температурной зависимости сопротивления образцов проводили на переменном токе 10^3 Гц с помощью моста переменного тока Е8-4 и магазина емкости Р5025, который подключали параллельно образцу, что позволяло расширить диапазон измерений тангенса диэлектрических потерь образца $\text{tg } \delta$

Постоянный ток измерен тераомметром Е6 при фиксированных значениях напряжений $30\text{-}60 \text{ мВ}$

В третьей главе изложены результаты исследований фазообразования в субсолидусной области в системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, где $A = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$.

Изучена двойная ограничивающая система $Tl_2MoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ в субсолидусной области при температуре 450-500°С. По данным ДТА и РФА построена фазовая диаграмма системы. Установлено образование двух молибдатов при соотношении компонентов 4:1 - $Tl_8Zr(MoO_4)_6$ и 1:1 - $Tl_2Zr(MoO_4)_2$. Полиморфизм в них не обнаружен, они плавятся с разложением (рис. 1)

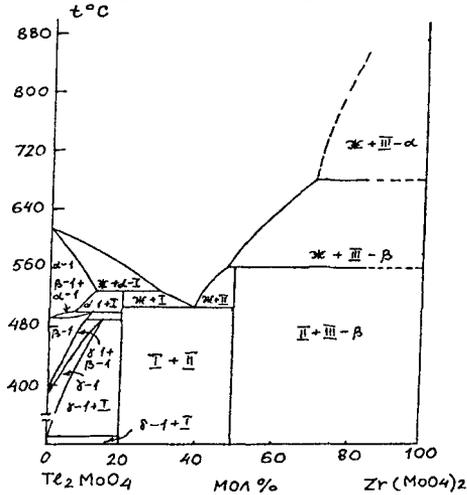


Рис 1 Фазовая диаграмма системы $Tl_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$

Таллий-циркониевые молибдаты изоструктурны аналогичным таллий-гафниевым и рубидий-циркониевым молибдатам. Выращены монокристаллы $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ и расшифрована его структура. Кристаллы отнесены к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/m$ выбрана на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного статистическим тестом и проведенными расчетами.

Основным фрагментом структуры $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ является изолированная группа $[HfMo_6O_{24}]^{8-}$ Hf-октаэдр с присоединенными к нему общими вершинами шестью MoO_4 -тетраэдрами, которая хорошо видна на рис. 2

Индексирование дифрактограммы двойного молибдата $Tl_8Zr(MoO_4)_6$ провели с учетом монокристалльных данных для $Tl_8Hf(MoO_4)_6$. Кристаллографические и термические характеристики двойных молибдатов $Me_8Э(MoO_4)_6$ приведены в табл. 1

Таблица 1

Кристаллографические и термические
характеристики двойных молибдатов $Tl_8Э(MoO_4)_6$

Соединение	Параметры элементарных ячеек				$T_{пл}$ °С
	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	
$Tl_8Zr(MoO_4)_6$	9 947(2)	18 865(3)	7 852(2)	108 37(2)	530
$Tl_8Hf(MoO_4)_6^*$	9 9688(6)	18 830(1)	7 8488(5)	108 538(1)	530

* - монокристалльные данные

Исходя из факта структурного родства $Tl_8Zr(MoO_4)_6$ с $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ и $Rb_8Zr(MoO_4)_6$ можно сделать вывод, что основным фрагментом структуры таллий-циркониевого молибдата является изолированная (островная) группа $[ZrMo_6O_{24}]^{8-}$. Ее образует слегка деформированный ZrO_6 -октаэдр и присоединенные к нему через общие кислородные вершины шесть MoO_4 -тетраэдров

Координационные полиэдры двух независимых атомов таллия, расположенных на зеркальной плоскости m и в общей позиции – искаженные восьмивершинники Третий атом таллия, занимающий позицию на двой-

ной поворотной оси 2, находится внутри деформированного десятивершинника, в котором 6 атомов кислорода расположены на более близком расстоянии к атому Tl, а четыре – на более удаленном ($KЧ=6+4$) Три сорта Tl-полиэдров равномерно заполняют пространство между островными группами $[ZrMo_6O_{24}]^{8-}$ и соединяют их между собой

Согласно литературным данным, в системе $Tl_2MoO_4-MgMoO_4$

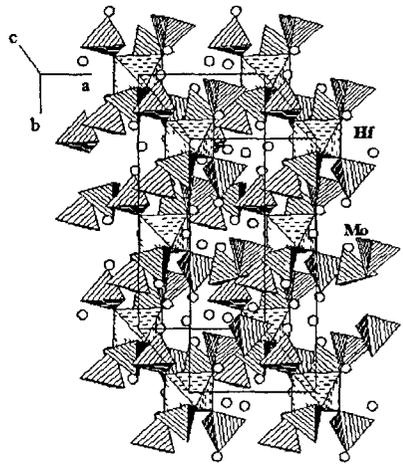


Рис 2 Проекция кристаллической структуры $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ на плоскость (110) Атомы таллия изображены кружками

установлено образование двойного молибдата $Tl_2Mg_2(MoO_4)_3$ и показана его изоструктурность $Tl_2Me_2(MoO_4)_3$ ($Me=Mn, Ni$)

Методом раствор-расплава при спонтанном зародышеобразовании нами выращены монокристаллы представителя этой группы $Tl_2Mg_2(MoO_4)_3$ и расшифрована его структура Проекция структуры вдоль оси "с" показана на рис 3.

Уточненная на дифрактометре метрика кубической элементарной ячейки следующая $a=10.700(1) \text{ \AA}$, $V=1225.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $d_{\text{выч}}=5.081 \text{ г/см}^3$ Выбор нецентросимметричной пространственной группы $P2_13$ сделан на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного статистическим тестом.

В структуре один неэквивалентный атом Mo, расположенный в общей позиции, характеризуется достаточно правильной тетраэдрической координацией

Два независимых атома магния, занимая позиции на тройных осях 3, находятся внутри кислородных октаэдров с расстояниями Mg-O, равными 2.05-2.08 \text{ \AA} Координация двух независимых атомов таллия, расположенных также на тройных осях, различна и весьма неравномерна.

Координационный полиэдр $Tl(1)$ - девятивершинник с расстояниями $Tl-O$ 3.06-3.24 \text{ \AA} , а для $Tl(2)$ более изометричным полиэдром является 12-вершинник с большим разбросом расстояний от 3.02 до 3.66 \text{ \AA}

Основой кристаллической структуры является ажурный

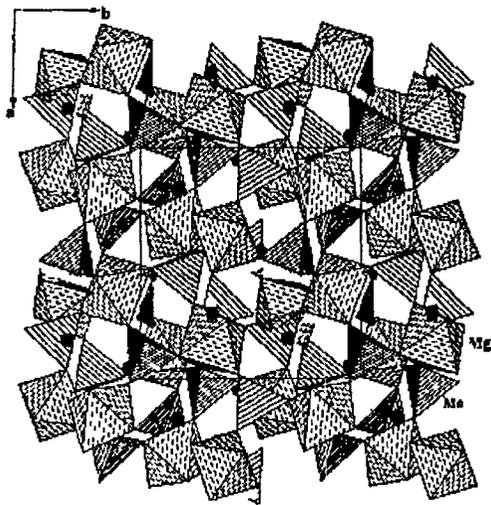


Рис 3 Смешанный каркас из Mo-тетраэдров и Mg-октаэдров в кристаллической структуре $Tl_2Mg_2(MoO_4)_3$ - проекция на плоскость (001) Атомы таллия обозначены заштрихованными кружками

трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся MoO_4 -тетраэдров и MgO_6 -октаэдров, сочлененных общими O-вершинами. В результате такого сочленения в каркасе образуются крупные эллипсоидальные полости, в каждой из которых помещаются два атома таллия.

Структура данного молибдата относится к достаточно распространенному среди сульфатов и двойных молибдатов структурному типу лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$.

Система $\text{AMoO}_4 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, ограничивающая тройную солевую систему, изучена нами в субсолидусной области при 500-550°C и в соответствии с результатами РФА, является эвтектической.

С использованием литературных и полученных данных по двойным ограничивающим системам методом «пересекающихся разрезов» установлено субсолидусное строение тройных систем. В результате выявлено 13 новых соединений составов 5:1:3 и 1:1:1 (мольное соотношение исходных средних молибдатов). Типичные варианты триангуляций показаны на рис 4.

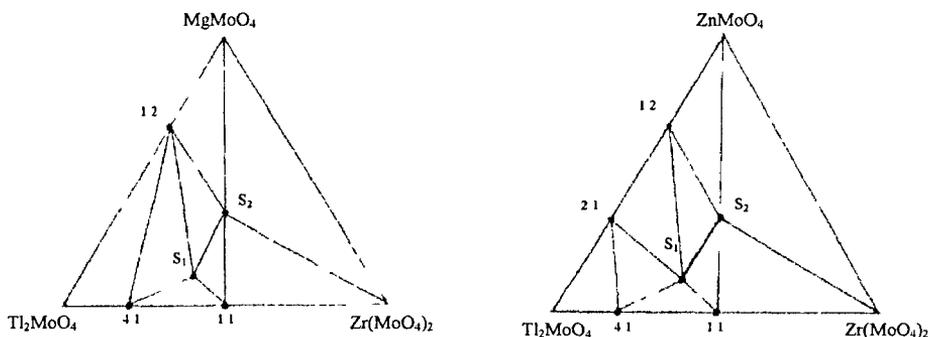


Рис 4 Фазовые соотношения в системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4 - \text{AMoO}_4 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, где $A = \text{Mg}, \text{Zn}$. S_1 -соединение состава 5:1:3, S_2 -соединение состава 1:1:1

Монокристаллы $\text{Tl}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ – представителя группы соединений $\text{Tl}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве.

При уточнении на дифрактометре метрика тригональной элементарной ячейки следующая: $a=10\,616(1) \text{ \AA}$, $c=37\,959(6) \text{ \AA}$, $V=3704\,8(8) \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $d_{\text{выч}}=5\,729 \text{ г/см}^3$, пр гр $R3c$.

В процессе решения структуры подтвердилось ранее

выявленное статистическое распределение атомов Mg и Zr по двум позициям M(1) и M(2). С учетом этого провели окончательное уточнение координатных и тепловых параметров структуры, а также коэффициентов заполнения M-позиций атомами Mg и Zr. Учитывая значения коэффициентов заполнения M-позиций и требование электронейтральности, химическую формулу исследованного кристалла представили в виде $Tl_5Mg_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$.

Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся двух сортов Мо-тетраэдров и (Mg,Zr)-октаэдров, соединяющихся друг с другом через общие O-вершины. В больших полостях каркаса, который не претерпел существенных изменений по сравнению с рассмотренными ранее для калиевых соединений, размещаются три сорта катионов таллия (рис 5).

Одной из особенностей структуры является то, что атомы магния и циркония статистически распределены по двум кристаллографическим позициям M(1) и M(2) на оси Z, и находятся внутри слегка деформированных октаэдров. Уточнение коэффициентов заполнения рассматриваемых позиций привело к следующему: в позиции M(1) размещаются 0,7 Zr + 0,3 Mg, а в позиции M(2) - 0,8 Zr + 0,2 Mg.

Низкозарядные щелочные катионы таллия трех сортов расположены внутри крупных полиэдров. Эти три сорта Tl-полиэдров заполняют в структуре различным образом

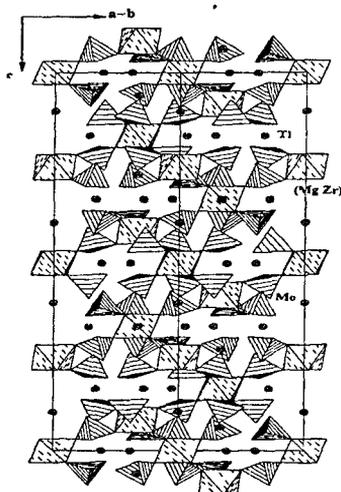


Рис 5 Смешанный каркас из Мо-тетраэдров и (Mg,Zr)-октаэдров в кристаллической структуре $Tl_5Mg_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ - проекция на плоскость (110). Атомы таллия обозначены заштрихованными кружками.

ориентированные каналы большого сечения Отсюда следует, что при соответствующей заселенности каналов в каркасных структурах такого типа могут реализовываться условия для очень быстрого ионного транспорта Молибдаты общей формулы $TlA_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$ отнесены к структурному типу $KIn(MoO_4)_2$ (пр гр Pnam, Z=4), где A^{2+} и Zr^{4+} статистически распределены по позициям атомов In, а атомы Mo - в те же тетраэдрические позиции

Эти результаты и данные структурного анализа соединения (5.13) положены в основу индексирования рентгенограмм $TlA_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$ и $Tl_5A_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$ Кристаллографические и термические характеристики полученных соединений представлены в табл 2 и 3.

Таблица 2
Кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов $Tl_5A_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$ (пр гр R3c, Z=6)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		T _{пл} , °C
	a, Å	c, Å	
$Tl_5Ni_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10 630(1)	37.915(8)	570
$Tl_5Mg_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10 631(1)	37 967(8)	580
$Tl_5Cu_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10.688(1)	38 223(7)	580
$Tl_5Zn_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10 633(1)	37 970(8)	565
$Tl_5Co_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10 629(1)	37 957(1)	560
$Tl_5Mn_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10 657(1)	38 078(8)	575
$Tl_5Cd_0.5Zr_1.5(MoO_4)_6$	10 634(1)	37 965(9)	570

Таблица 3
Кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов $TlA_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$ (пр гр Pnam, Z=4)

Соединение	Параметры элементарной ячейки			T _{пл} , °C
	a, Å	b, Å	c, Å	
$TlNi_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$	14 982(3)	8 796(2)	5 789(1)	675
$TlMg_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$	14 969(4)	8 816(3)	5 816(1)	740
$TlZn_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$	14 933(3)	8 788(2)	5 820(1)	660
$TlCo_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$	14 937(3)	8 791(2)	5 819(1)	685
$TlMn_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$	14 969(4)	8 799(2)	5 854(2)	725
$TlCd_0.5Zr_0.5(MoO_4)_2$	14.943(5)	8 800(2)	5 940(2)	650

Проведены электрические измерения тройных молибдатов $Tl_5A_0.5Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ и $TlA_0.5Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ ($A=Mg, Zn, Cd$) Температурную зависимость проводимости образцов измеряли в интервале $200 - 600^\circ C$ На прямолинейных участках температурной зависимости $\ln \rho - 1/T$ определены величины энергии активации проводимости (табл 4)

Таблица 4

Электрические свойства тройных молибдатов

Соединение	Удельная проводимость, $\sigma, \text{ом}^{-1}\text{м}^{-1}(400^\circ C)$	Энергия активации проводимости, $E_a, \text{эВ}$
$Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	0,47
$Tl_5Zn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,48
$Tl_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,49
$TlMg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	0,48
$TlZn_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,49
$TlCd_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	0,50

Молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей при высоких температурах ($400^\circ C$)

Электрические свойства тройных молибдатов связаны с их структурными особенностями, например, в структурах соединения 5 1 3 возможно выделить бесконечные каналы большого сечения, в которых размещены атомы одновалентного катиона, таллия.

Для соединений состава (1·1·1) характерно большее значение электропроводности, чем у соединений (5 1·3). Также следует отметить, что электропроводность увеличивается в образцах тройных молибдатов, содержащих катионы двухвалентных металлов в следующей последовательности $\sigma_{Mg} < \sigma_{Zn} < \sigma_{Cd}$ Увеличение ионной проводимости в изученных соединениях (при неизменном одновалентном металле) в направлении от $Mg \rightarrow Cd$ можно объяснить увеличением размеров полостей, по которым перемещаются одновалентные катионы

Исходя из близких значений энергии активации проводимости E_a и сравнимых величин удельной проводимости для тройных молибдатов можно предположить, что носителями тока в них

являются одни и те же ионы. Низкие значения энергии активации проводимости и достаточно большие величины ионной проводимости позволяют отнести тройные молибдаты к разряду твердых электролитов

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1 Установлены фазовые равновесия в субсолидусной области систем $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$)
- 2 Выявлено образование 15 новых соединений двойных – $Tl_8Zr(MoO_4)_6$, $Tl_2Zr(MoO_4)_3$ и тройных молибдатов – $Tl_5A_0.5Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ и $TlA_0.5Zr_{0.5}(MoO_4)_2$, где ($A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$)
- 3 Построена фазовая диаграмма системы $Tl_2MoO_4 - Zr(MoO_4)_3$
- 4 Установлены оптимальные условия твердофазного синтеза и кристаллизации выявленных молибдатов
- 5 Выращены монокристаллы и расшифрованы структуры соединений $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр гр R3c), $Tl_2Mg_2(MoO_4)_3$ (пр гр P2₁3), и $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ (пр гр C2/m)
- 6 Определены кристаллографические и термические характеристики полученных соединений
- 7 Электрофизические измерения позволяют отнести тройные молибдаты к разряду твердых электролитов, свойства соединений определяются структурными особенностями

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1 Базарова Ж Г, Тушинова Ю Л, Базаров Б Г, Гаврилова Е Р, **Базарова Ц.Т.**, Архинчеева С И, Батуева И С Фазовые равновесия в системах, содержащих оксиды одно- и поливалентных металлов // Сб тез Всерос конф «Химия твердого тела и новые материалы» – Екатеринбург, 1996 – Т 2 – С 11
- 2 Базаров Б Г, Клевцова Р Ф, Базарова Ж Г, Солодовников С Ф, **Базарова Ц.Т.** Новые группы соединений составов $Me_5Zr_{1.5}A_{0.5}(MoO_4)_6$ Синтез, структура, свойства // Сб науч тр Сер Химия биологически активных веществ – Улан-Удэ Изд-во ВСГТУ, 1998 – С 183-191
- 3 Гаврилова Е Р, Базарова Ж Г, **Базарова Ц.Т.**, Батуева И С Фазообразование в системах $L_{12}MoO_4 - Me_2MoO_4 - Zr(MoO_4)_2$, $Me - K$,

- Rb, Cs, Tl // Там же – С 156-162
- 4 Базаров Б Г , Тушинова Ю Л , **Базарова Ц.Т.**, Клевцова Р Ф , Базарова Ж Г , Федоров К Н Синтез, строение и свойства цирконийсодержащих двойных и тройных молибдатов // Тр Межд Симпозиума (I Самсоновские чтения) «Принципы и процессы создания неорганических материалов» – Хабаровск, 1998 – С 75
 - 5 **Базарова Ц.Т.**, Архинчеева С И , Базарова Ж Г Фазовые соотношения в системах $Tl_2MoO_4 - CdMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ // Там же – С 76
 - 6 Базаров Б Г , Цырендоржиева А.Д , **Базарова Ц.Т.** Новая группа соединений на основе оксидов циркония и гафния Синтез и строение // Тез Межд конф по высокотемп химии силикатов и оксидов – С - Петербург, 1998 – С 99
 - 7 Базаров Б Г , Клевцова Р Ф , Базарова Ж Г , Солодовников С Ф , **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н Твердофазные химические превращения в молибдатных системах // Изв АН Серия хим –1999 – №6 – С 1036-1038
 - 8 Базаров Б Г , Клевцова Р Ф , **Базарова Ц.Т.**, Пыльнева Н А , Солодовников С Ф , Юркин А М , Федоров К Н , Базарова Ж Г Синтез, строение и свойства сложнооксидных соединений таллия и переходных металлов // Тр IV Межд конф «Кристаллы рост, свойства, реальная структура, применение» – Александров, 1999 – Т 2 – С 84-91
 - 9 Базаров Б Г , Клевцова Р Ф , **Базарова Ц.Т.**, Солодовников С Ф , Клевцов П В , Базарова Ж Г Новые группы соединений составов $K_3(A_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$, $Me(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$, Me=K, Tl, A=Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Cd // Там же – С 101-106
 - 10 Zh G Bazarova, Yu L Tushinova, **Ts.T. Bazarova** et al Double and Triple Molybdates, containing Zirconium, as Materials for Electronics // Abstracts of 4 th Intern Conf on Materials – Dublin, 1999 – P 80
 - 11 Базарова Ж Г , Архинчеева С И , Батуева И С , Базаров Б Г , Тушинова Ю Л , **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н Сложнооксидные соединения поливалентных металлов синтез, структура и свойства // Химия в интересах устойчивого развития – 2000 – Т 8, №1 – С 25-31
 - 12 Базаров Б Г , Клевцова Р Ф , Базарова Ж Г , Солодовников С Ф , **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н , Синтез и свойства сложнооксидных соединений состава $M_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (M=K, Tl) // Журн неорган химии – 2000 – Т 45, №9 – С 1453-1456
 - 13 Базаров Б Г , **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н , Базарова Ж Г Электрофизические свойства соединений на основе оксидов редких металлов // Тез докл III Межд конф «Благородные и редкие металлы», БРМ-2000 – Донецк, 2000 – С 403

- 14 Базаров Б Г, Клевцова Р Ф, **Базарова Ц.Т.**, Сандитов Д С, Базарова Ж Г Кристаллические структуры новых тройных молибдатов с ионопроводящими свойствами // Тез. докл IX Нац конф по росту кристаллов, НКРК-2000 – М, 2000 – С 39
- 15 Базаров Б Г, **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н, Базарова Ж Г Электрические свойства тройных молибдатов, содержащих одно (Тl+), двух- и четырехвалентные катионы // Тез докл Всерос конф «Химия твердого тела и функциональные материалы-2000» – Екатеринбург, 2000 – С 32
- 16 Базаров Б Г, **Базарова Ц.Т.**, Балсанова Л В, Архинчеева С И, Батуева И С, Базарова Ж Г Двойные и тройные солевые системы на основе молибдата таллия фазовые равновесия, синтез и свойства фаз // Тр V Межд конф «Кристаллы рост, свойства, реальная структура, применение» – Александров, 2001 – Т 1. – С 224-234
- 17 Базаров Б Г, **Базарова Ц.Т.**, Солодовников С Ф, Федоров К Н, Базарова Ж Г Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $M_2MoO_4 - CdMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ (M=K, Tl) // Журн неорган химии – 2001 – Т 46, №10 – С 1751-1754
- 18 Базаров Б Г, **Базарова Ц.Т.**, Балсанова Л В, Базарова Ж Г Тройные молибдаты как новые материалы с ионной проводимостью // Сб мат. научно-техн конф «Материалы и технологии XXI века – Пенза, 2001 – С 99-100
- 19 Базарова Ж Г, Клевцова Р Ф., Базаров Б Г., Тушинова Ю Л, **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н Двойные и тройные молибдаты синтез, структура и свойства // Теория и практика рационального природопользования – Улан-Удэ Изд-во БНЦ СО РАН, 2001 – С 138-148
- 20 Базаров Б Г, Федоров К Н, **Базарова Ц.Т.**, Базарова Ж Г Электрофизические свойства молибдатов систем $M_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ // Журн прикладной химии – 2002 – Т 75, Вып 6 – С 1044-1046
- 21 **Базарова Ц.Т.**, Базаров Б.Г Фазообразования в системах $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$, где А - двухвалентные металлы // Материалы региональной научно-практической конференции Улан-Удэ Изд-во БГУ, 2002 – С 95-96
- 22 Клевцова Р Ф, Базаров Б Г, Глинская Л А, **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н, Клевцов П В, Базарова Ж Г Получение и рентгеноструктурное исследование монокристаллов тройного молибдата состава $K_3(Cd_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ // Журн структур химии – 2002 – Т 43, №6 – С 1016-1020
- 23 **Базарова Ц.Т.**, Федоров К Н, Базаров Б Г Фазовые равновесия в системах $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$, где А = Mg, Mn, Ni, Co, Cu,

- Zn, Cd // Тез докл Всерос научных чтений с межд участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл-корр АН СССР М В Мохосоева – Улан-Удэ. Изд-во БНЦ СО РАН, 2002 – С 25
- 24 Базарова Ж.Г., Батуева И С, Базаров Б Г, Тушинова Ю Л, Базарова Ц.Т., Бадмаева Е Ю, Балсанова Л В Новые оксидные соединения как основа новых материалов для устойчивого развития // The Sustainable Development of Mongolia and Chemistry Inter. Symposium Ulaanbaatar, 2002 – Р 123-126
- 25 Базарова Ц.Т., Клевцова Р Ф, Базаров Б.Г Синтез и кристаллическое строение молибдатов таллия с цирконием и гафнием // Материалы Межд симпозиума «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (II Самсоновские чтения) – Хабаровск, 2002 – С 90-91
- 26 Клевцова Р Ф, Базаров Б Г, Глинская Л А, Базарова Ц.Т., Федоров К Н, Клевцов П В, Базарова Ж Г Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ синтез, кристаллическая структура, свойства // Журн неорган химии – 2003 – Т 48, №9 – С 1-4
- 27 Базаров Б Г, Клевцова Р Ф, Базарова Ц.Т., Архинчеева С И, Федоров К Н, Базарова Ж Г Таллийсодержащие диэлектрики синтез, структура и свойства // Материалы 5-ой Межд конф «Рост монокристаллов и тепломассоперенос» – Обнинск, 2003 – С 310-319
- 28 Базарова Ж Г, Клевцова Р Ф, Базаров Б Г, Солодовников С Ф, Цырендоржиева А Д, Базарова Ц.Т., Бадмаева Е Ю, Тушинова Ю Л, Балсанова Л В, Федоров К Н Двойные и тройные молибдаты фазовые равновесия, синтез, структура и свойства // Там же С 319-325
- 29 Базарова Ц.Т., Клевцова Р Ф, Базаров Б Г, Глинская Л А, Федоров К Н, Базарова Ж Г Тройные молибдаты таллия-двухвалентных металлов и циркония // Материалы III семинара СО РАН – УРО РАН «Термодинамика и материаловедение» – Новосибирск, 2003 – С 9
- 30 Базаров Б Г, Клевцова Р Ф, Базарова Ц.Т., Федоров К Н, Глинская Л А Кристаллическая структура тройных молибдатов таллия-двухвалентных металлов и циркония // Материалы VI Международной конференции «Кристаллы рост, свойства, реальная структура, применение» – Александров, 2003 – С 263-267.
- 31 Базарова Ц.Т., Федоров К Н, Базаров Б Г Фазовые соотношения в системах $Tl_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$, где А = Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd // Сб науч тр Сер Химия и биологически активные вещества – Улан-Удэ Изд-во ВСГТУ, 2004 – Вып 8 – С 130-134
- 32 Базаров Б Г, Клевцова Р Ф, Базарова Ц.Т. Глинская Л А, Федоров К Н, Базарова Ж Г, Чимитова О Д Системы Tl_2MoO_4 - $\Delta(MoO_4)_2$, $\Delta = Zr, Hf$ и кристаллическая структура $Tl_8Hf(MoO_4)_6$ // Журн неорган

химии – 2006 – Т.51, №5 – С 860-865

- 33 Базаров Б Г, Клевцова Р Ф, Базарова Ц.Т., Архинчеева С И, Глинская Л А, Федоров К Н, Базарова Ж Г Двойной молибдат $Tl_2Mg_2(MoO_4)_3$ синтез, структура и свойства // Журн неорган химии – 2006 – Т 51, №10 – С 1677-1680

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, к ф -м н, доц Б Г Базарову, д х н, проф Ж Г Базаровой и к ф -м н, с н с К Н Федорову за всестороннюю помощь и поддержку

Автор глубоко признателен сотрудникам ИНХ СО РАН им А В Николаева. к ф -м н, в.н.с. Р Ф. Клевцовой, с н с Л А Глинской, д х н, в н с С Ф Солодовникову, а также – сотрудникам лаборатории оксидных систем БИП СО РАН, способствовавшим своим участием осуществлению данного исследования

Подписано к печати 20 04 07
Формат 60×84 ¹/₁₆ Усл печ л 1 22
Тираж 100 экз Заказ № 2068

Отпечатано в Издательстве Бурятского госуниверситета
670000, г Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а