

*На правах рукописи*

РОМАНОВА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

**НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ  
В СИСТЕМАХ  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и  
 $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$ )**

Специальность 02 00 01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



003071315

Иркутск  
2007

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования СО РАН и Бурятском государственном университете

Научный руководитель	Кандидат физико-математических наук, доцент Базаров Баир Гармаевич
Официальные оппоненты	Доктор химических наук, профессор Таусон Владимир Львович  Кандидат химических наук, научный сотрудник Ошорова Валентина Кимовна
Ведущая организация	Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)

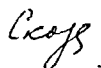
Защита диссертации состоится «30» мая 2007 г в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212 074 03 в Иркутском государственном университете по адресу 664003, г Иркутск, ул Лермонтова, 126, ИГУ, Химический факультет, к 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу 664003, г Иркутск, ул «*М*» Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212 074 03 С А Скорниковой

Автореферат разослан «27» апреля 2007 г

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к х и , с н с



Скорникова С А

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Важнейшим научным направлением современного материаловедения является теоретическая и экспериментальная разработка основ создания веществ и материалов с заданными свойствами. С целью поиска новых функциональных материалов в последние годы уделяется большое внимание сложнооксидным соединениям молибдена, тк молибдаты различного состава и материалы на их основе находят все большее применение в современной технике благодаря возможности варьирования физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне.

К настоящему времени всесторонне изучены двойные молибдаты одно- и четырехвалентных элементов, достаточно полно исследованы системы с молибдатами одно- и трехвалентных элементов. Некоторые материалы на основе двойных молибдатов, например, содержащие лантаниды, являются перспективными для лазерной техники и электроники.

Между тем, сведения о молибдатных системах трех- и четырехвалентных катионов ограничены, они относятся к молибденсодержащим соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ) и циркония. Фазообразование в двойных солевых системах, где в качестве четырехвалентного элемента использован гафний, до настоящего момента оставались неизученными.

Отсутствие достаточно полной информации о фазообразовании в двойных системах препятствует исследованию тройных систем  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Nf(MoO_4)_2$ . Усложнение состава позволяет устанавливать генетические связи между двойными и тройными соединениями и представляет теоретический и практический интерес.

В связи с этим настоящее исследование направлено на изучение молибдатных систем с участием калия, редкоземельных элементов и гафния, синтез и характеризацию существующих в них соединений, выявление влияния природы катионов на характер фазообразования и свойства фаз.

Исследования проводились в лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН и на кафедре общей и неорганической химии Бурятского государственного университета в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Химические науки и науки о материалах (Раздел 3.12)» по теме «Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ» (регистрационный номер 01200113788, 2000-2003 гг.)

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-02-17890а – 2001-2003 г , грант № 04-03-32714 – 2004-2006 г ), Программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез неорганических и металлсодержащих соединений, в том числе сложноокисных соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI)» (№ 9 5 2004-2005 г ) и Федеральной целевой программой «Интеграция науки и высшего образования России» (Государственный контракт №113, Направление 1 5/2001)

**Цель настоящей работы** заключалась в выявлении, получении и исследовании двойных и тройных молибдатов, содержащих одно-, трех- и четырехвалентные элементы, установлении закономерностей образования этих соединений. Поставленная цель достигалась решением основных задач

- 1 Изучение фазообразования в двойных  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и тройных солевых системах  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$ ), проведение триангуляции тройных солевых систем,
- 2 Синтез выявленных соединений в поли- и монокристаллическом состоянии,
- 3 Определение структуры, кристаллографических, термических и электрофизических характеристик новых синтезированных соединений,
- 4 Выявление взаимосвязи «состав-структура-свойства» в ряду полученных соединений

**Научная новизна работы** Впервые в результате исследования двойных солевых систем  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$ ) выявлено и выделено в индивидуальном состоянии 23 новых двойных молибдата, которые по составу можно разделить на три семейства  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$ ),  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Ho, Y}$ ),  $\text{Ln}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu, Y}$ ) Кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования выращены монокристаллы  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  – представителя семейства  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  и определена его кристаллическая структура Показана изоструктурность соединений семейства  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  неодим-циркониевому молибдату аналогичного состава Определены кристаллографические, термические и электрические характеристики синтезированных соединений

Впервые исследовано фазообразование в тройных солевых системах  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$ ) Установлено образование 11 новых соединений состава  $\text{K}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ , где  $\text{Ln}=\text{Sm-Lu, Y}$  Выращены монокристаллы одного из членов данного семейства

$K_5LuHf(MoO_4)_6$ , решена его кристаллическая структура. Определены кристаллографические и электрические характеристики новых тройных молибдатов. Разработаны оптимальные режимы твердофазного синтеза новых двойных и тройных молибдатов.

Установлены влияние особенностей (ионный радиус, координационное число) трехвалентных элементов на характер взаимодействия в двойных и тройных системах, а также закономерности образования и изменения свойств новых двойных и тройных молибдатов по ряду редкоземельных элементов.

**Практическая значимость работы.** Получение новых семейств структурно охарактеризованных двойных и тройных молибдатов позволит расширить возможности теоретического подхода к установлению общих закономерностей формирования структур с тетраэдрическими анионами.

Сведения о составе и структуре новых соединений, их кристаллографических и термических характеристиках могут быть использованы в справочниках и как материал при чтении курсов по неорганической химии, кристаллохимии и материаловедению.

Рентгенографические данные полученных новых соединений  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  (5 соединений) и  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  (4 соединения) включены в международную базу данных ICDD (International Center for Diffraction Data) с высшим знаком качества и используется для проведения рентгенофазового анализа при исследовании фазовых соотношений в сложноконпонентных системах.

#### **На защиту выносятся:**

- закономерности фазообразования в двойных и тройных солевых системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  и  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu, Y$ ),
- условия синтеза, выращивания монокристаллов и определение основных физико-химических характеристик новых соединений  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  ( $Ln = La - Tb$ ),  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  ( $Ln = Sm - Ho, Y$ ),  $Ln_2Hf(MoO_4)_5$  ( $Ln = Tb - Lu, Y$ ) и  $K_5LnHf(MoO_4)_6$ , где  $Ln=Sm-Lu, Y$ ,
- установление влияния природы катионов на характер взаимодействия в исследованных системах и свойства образующихся фаз.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на XXXVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2000 г.), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2000 г.), Всероссийских

научных чтениях с международным участием, посвященных 70-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2002 г.), Втором семинаре СО РАН – УРО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002 г.), Пятой международной конференции «Рост монокристаллов и теплоперенос» (Обнинск, 2003 г.), научно-практической конференции преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2006 г.), научно-практической конференции преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2007 г.)

По теме диссертации опубликовано 11 работ

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков, 25 таблиц и состоит из введения, 4 глав, выводов. Список цитируемой литературы составляет 134 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, показаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по фазообразованию в двойных системах, содержащих молибдаты калия, РЗЭ и гафния. Обобщены и проанализированы данные по синтезу, структуре и свойствам двойных молибдатов, образование которых установлено в двойных ограничивающих системах. На основе проведенного анализа сформулированы основные цели настоящей работы.

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

В качестве исходных веществ в работе использовали диоксид гафния (ос.ч.), триоксид молибдена (ч.д.а.), оксиды редкоземельных элементов (99,9 масс. % основного вещества) и молибдат калия (ч.). Средние молибдаты РЗЭ и гафния получены отжигом стехиометрических смесей соответствующих оксидов в интервале температур 450-800°C в течение 100-150 ч. Рентгенографические характеристики всех синтезированных средних молибдатов соответствуют литературным данным.

Субсолидусное строение тройных солевых систем устанавливали методом «пересекающихся разрезов», руководствуясь определенными правилами, которым должна подчиняться триангуляция систем с различными промежуточными фазами. Образцы для исследования

готовили методом твердофазного синтеза Степень достижения равновесия контролировали рентгенографически

Монокристаллы новых соединений для исследования получали кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования

Для идентификации полученных соединений и исследования их свойств использованы следующие методы

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** проведен на дифрактометрах ДРОН-УМ1, ДРОН-3М, МРD1880 «Philips» и «Advance D8» фирмы Bruker AXS ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, скорость вращения счетчика 0 5-4 град/мин) Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов (МКК) выполняли по однодично проиндичированным линиям порошковых рентгенограмм двойных и тройных молибдатов с помощью пакета программ ПОЛИКРИСТАЛЛ

**Рентгеноструктурное исследование** выращенных кристаллов  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  и  $\text{K}_3\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$  осуществлено в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии СО РАН им А В Николаева на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4-SDP ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$  сканирование, максимальный угол  $2\theta = 60^\circ$ ) Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнены с помощью комплекса программ SHELX-97

**ИК-спектры** поглощения сняты на спектрометре SPECORD 75IR в интервале  $3800\text{-}400\text{ см}^{-1}$ , а также на Фурье ИК-спектрометре "Scimitar FTS 2000" в области  $2000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  Образцы готовились прессованием 1,5-3,5 мг вещества с 800 мг бромида калия

**Дифференциальный термический анализ (ДТА)** проводили на термоаналитической установке оригинальной конструкции, позволяющей снимать кривые нагревания (охлаждения) и фиксировать тепловые эффекты до  $1000^\circ\text{C}$  Величина навески составляла 0 7-0 8 г Точность определения температуры  $\pm 10^\circ\text{C}$

**Электрофизические свойства** синтезированных соединений изучали на поликристаллических образцах, спрессованных в таблетки Удельная проводимость измерялась по поляризационной методике блокирующих контактов Веста и Таллана с использованием схемы на электродах, необратимых по ионам, на воздухе в интервале температур  $200\text{-}500^\circ\text{C}$  Измерение температурной зависимости сопротивления образцов проводили на переменном токе  $10^3\text{ Гц}$  с помощью моста переменного тока Е8-4 и магазина емкости Р5025 Измерения на постоянном токе проводили при напряжении на образце  $U=30$  и  $60\text{ мВ}$  Ток через образец измеряли тераомметром Е6-13А, напряжение – вольтметром постоянного тока В2-36

## Фазообразование в системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ( $\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$ )

В третьей главе изложены результаты исследования фазовых равновесий в субсолидусной области двойных молибдатных систем  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$ ). Образцы для изучения твердофазных взаимодействий компонентов систем  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$ ) были приготовлены через 5-10 мол %

Проведенные нами исследования показали, что по характеру фазообразования все исследованные системы в ряду РЗЭ можно разделить на несколько групп. К первой группе относятся системы с  $\text{Ln} = \text{La - Nd}$ , где наблюдается образование одного соединения состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ . В системах с  $\text{Ln} = \text{Sm - Gd}$  наряду с  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  установлено существование соединения состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$ . В бинарных системах  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Y}$ ) двойной молибдат  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  не зафиксирован, а вместе с  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  найдены новые соединения, состав которых определен как  $\text{Ln}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$ . В системах с участием  $\text{Ln} = \text{Er - Lu}$  образуются только фазы состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$ . В системе  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  присутствуют все три соединения вышеуказанных составов. Таким образом, в результате исследования двойных систем  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La - Lu, Y}$ ) установлено существование трех изоформульных рядов двойных молибдатов составов  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\text{Ln} = \text{La - Tb}$ ),  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm - Ho, Y}$ ),  $\text{Ln}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$  ( $\text{Ln} = \text{Tb - Lu, Y}$ ).

Рентгенографическое исследование двойных молибдатов показывает, что они кристаллизуются в трех структурных типах. Сопоставление рентгенограмм синтезируемых образцов соединений одного состава, а также их ИК-спектров показало, что они образуют изоструктурный ряд.

**Таблица 1** Рентгенометрические данные  $\text{Dy}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$

$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
6 511	9	3 2045	10
4 8848	93	3 0460	15
4 3532	20	2 8173	100
4 2542	16	2 7143	8
4 0221	14	2 4448	16
3 8403	18	2 1799	22
3 6597	30	2 1317	9
3 5617	13	1 8483	56
3 4504	92	1 7241	16



Для ряда соединений состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$  ( $\text{Ln}=\text{Tb-Lu, Y}$ ) получены рентгенометрические данные, которые представлены в табл 1 на примере диспрозий-гафниевого представителя. Для фаз данного состава характерно наличие областей гомогенности в пределах до 15 мол %

Все полученные соединения состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  не испытывают полиморфных превращений и плавятся с разложением

По результатам РФА соединения ряда  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ , изоструктурны друг другу, а также двойному неодим-циркониевому молибдату  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  [1], который кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a=9\ 804(1)\ \text{Å}$ ,  $c=58\ 467(12)\ \text{Å}$ ,  $V=4867(1)\ \text{Å}^3$ , пр гр  $R\ \bar{3}c$ ,  $z = 6$ . Уточненные параметры элементарных ячеек, а также температуры плавления двойных молибдатов данного состава представлены в таблице 2. Температуры плавления различных представителей этого семейства меняются незначительно, но, в общем, по ряду РЗЭ закономерно понижаются от  $960^\circ\text{C}$  (La) до  $920^\circ\text{C}$  (Tb)

**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики и температуры инконгруэнтного плавления соединений  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  (тригональная сингония, пр гр  $R\ \bar{3}c$ ,  $z = 6$ )

Соединение	Параметры элементарных ячеек, Å		$T_{\text{пл}}$ , $\pm 10^\circ\text{C}$
	$a$	$c$	
$\text{La}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 835(1)	59 20(1)	960
$\text{Ce}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 8286(3)	58 978(2)	-
$\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 824(2)	58 90(2)	940
$\text{Nd}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 804(1)	58 47(1)	935
$\text{Sm}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 778(1)	58 31(1)	925
$\text{Eu}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 753(2)	58 04(1)	925
$\text{Gd}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 741(2)	57.92(2)	920
$\text{Tb}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$	9 736(1)	57 73(1)	920

Определение кристаллической структуры и характеристика фаз группы соединений состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  осуществлено по монокристалльным данным диспрозий-гафниевого представителя

Кристаллы получены в условиях спонтанного зародышеобразования при медленном охлаждении раствора-расплава от  $900^\circ\text{C}$  (время гомогенизации 12 ч) до  $560^\circ\text{C}$  со скоростью 3 град/ч. В качестве шихты использовали предварительно синтезированное соединение, в качестве растворителя - эвтектику тетрамолибдата диспрозия с  $\text{MoO}_3$ , содержащую 10 мол %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Шихта и растворитель взяты в мольном соотношении 2 : 1. В результате были получены кристаллы  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  в виде

крестообразно сросшихся призм и гантелеобразных агрегатов бледно-желтого цвета

Один из выращенных монокристаллов  $Du_2Hf_2(MoO_4)_7$  в виде бесцветного призматического обломка размерами  $0,04 \times 0,04 \times 0,16$  мм<sup>3</sup> использован для определения структуры

$Du_2Hf_2(MoO_4)_7$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр гр  $C2/c$ ,  $a = 20,661(3)$ ,  $b = 9,816(1)$ ,  $c = 13,796(3)$ Å,  $\beta = 113,47(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ )

В кристаллической структуре  $Du_2Hf_2(MoO_4)_7$  атомы молибдена всех четырех сортов имеют ожидаемую тетраэдрическую кислородную координацию. Атомы гафния имеют обычное для них октаэдрическое окружение, а атомы диспрозия имеют несколько искаженную тетрагонально-антипризматическую кислородную координацию (рис 1). В целом окружение всех катионов в структуре  $Du_2Hf_2(MoO_4)_7$  отличается определенной неравномерностью, отражающей существенные различия в локальных способах компенсации заряда на бидентатно-мостиковых атомах кислорода в зависимости от того, связаны ли они с гафнием или же с диспрозием.

Двойной молибдат  $Du_2Hf_2(MoO_4)_7$  представляет собой новый структурный тип, не имеющий аналогов среди других соединений с тетраэдрическими оксоанионами. В структуре  $HfO_6$ -октаэдры объединяются через общие вершины с мостиковыми  $Mo(1)O_4$ -,  $Mo(3)O_4$ - $Mo(4)O_4$ -тетраэдрами в ажурный трехмерный каркас, в котором можно выделить двухрядные смешанные полиэдрические цепочки, тянущиеся вдоль оси  $c$  (рис 2). В пустотах каркаса располагаются ионы  $Du^{3+}$ , дополнительно укрепляющие структуру.

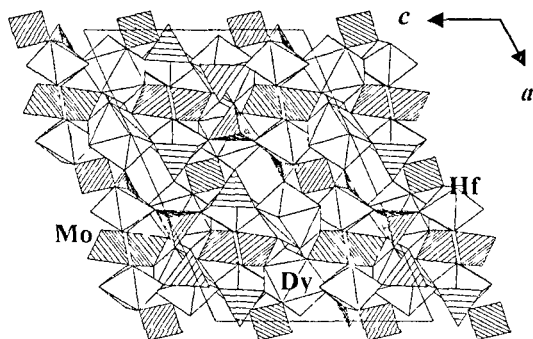


Рис. 1. Проекция структуры  $Du_2Hf_2(MoO_4)_7$  на плоскость (010)

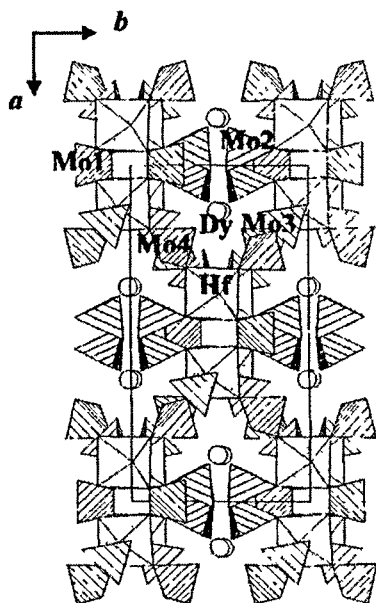


Рис. 2. Проекция структуры  $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$  вдоль оси  $c$

С учетом структурных данных  $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$  методом изоструктурного соединения проиндцированы рентгенограммы остальных членов ряда двойных молибдатов состава  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  и уточнены параметры их элементарных ячеек (табл 3)

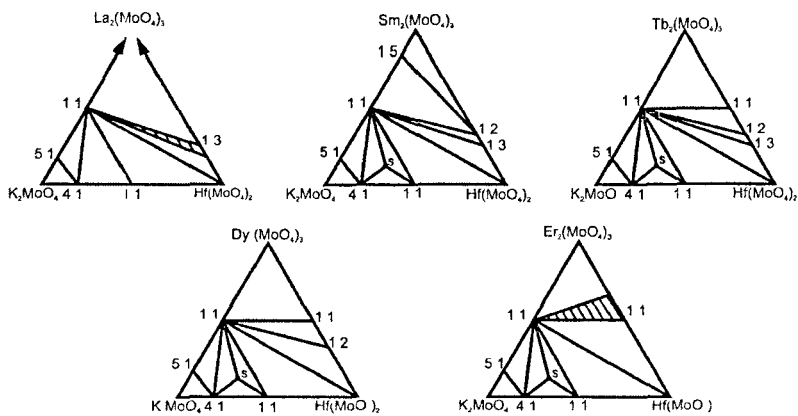
Таблица 3. Кристаллографические характеристики соединений  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  (моноклинная сингония, пр гр  $C2/c$ ,  $z=4$ )

Соединение	Параметры элементарных ячеек			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$ , град
$Sm_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 995(2)	9 873 (1)	13 887(3)	112 48(1)
$Eu_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 879(5)	9 909(1)	13 907(3)	113 15(1)
$Gd_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 803(3)	9 869 (2)	13 857(2)	113 28(1)
$Tb_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 712(5)	9 824(2)	13 799(2)	113 34(2)
$Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 661(3)	9 816(1)	13 796(3)	113 47(1)
$Ho_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 667(2)	9 8105(8)	13 798(1)	113 503(7)
$Y_2Hf_2(MoO_4)_7$	20 625(6)	9 804(2)	13 741(2)	113 40(2)

## Фазовые равновесия в тройных солевых системах $K_2MoO_4$ - $Ln_2(MoO_4)_3$ - $Hf(MoO_4)_2$ ( $Ln = La-Lu, Y$ ).

В четвертой главе изложены результаты исследования субсолидусного строения тройных солевых систем  $K_2MoO_4$ - $Ln_2(MoO_4)_3$ - $Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = La-Lu, Y$ ) методом «пересекающихся разрезов» с учетом литературных и полученных данных по двойным ограничивающим системам

Подробно исследовались взаимодействия на примере систем с участием La, Sm, Tb, Dy и Er. Такой выбор лантаноидов позволил учесть практически все стехиометрическое и структурное многообразие существующих в данных системах двойных молибдатов и проследить за изменением вида триангуляции тройных солевых систем рассматриваемого типа в зависимости от природы РЗЭ. В результате проведенных исследований в интервале температур 400-650°C установлено, что количество, состав и свойства фаз, образующихся при взаимодействии в тройных системах  $K_2MoO_4$ - $Ln_2(MoO_4)_3$ - $Hf(MoO_4)_2$ , изменяются в зависимости от природы трехвалентного элемента, в соответствии с чем системы можно разделить на пять групп 1 – La, Ce, Pr, Nd, 2 – Sm, Eu, Gd, 3 – Tb, 4 – Dy, Ho, Y, 5 – Er, Tm, Yb, Lu (рис 3)



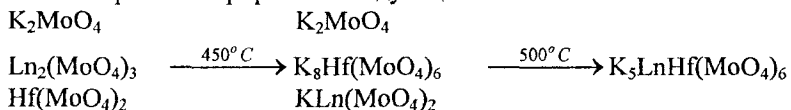
**Рис. 3.** Субсолидусное строение тройных молибдатных систем  $K_2MoO_4$ - $Ln_2(MoO_4)_3$ - $Hf(MoO_4)_2$ , S -  $K_5LnHf(MoO_4)_6$

В тройных системах с  $Ln = La-Nd$  образование новых фаз не выявлено. В остальных системах с РЗЭ от самария до лютеция, включая иттрий, установлено образование нового соединения в мольном соотношении исходных средних молибдатов 5 1 2 ( $K_5LnHf(MoO_4)_6$ )

По данным РФА и ИК-спектроскопии полученные фазы  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  изоструктурны между собой

Химизм образования  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  из реакционных смесей  $K_2MoO_4$ ,  $Ln_2(MoO_4)_3$  и  $Hf(MoO_4)_2$  устанавливали на основании результатов рентгенофазового анализа образцов, отожженных в интервале температур 400-550°C при ступенчатом повышении температуры с шагом 50°C, выдержкой при каждой температуре ~25 ч и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки

Последовательность химических превращений, протекающих при синтезе  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  из стехиометрической смеси средних молибдатов, может быть проиллюстрирована следующей схемой



Кристаллическое строение нового семейства тройных молибдатов  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  решено по монокристалльным данным одного из его представителей –  $K_5LuHf(MoO_4)_6$

Экспериментальный массив рентгеновских отражений получили при съемке монокристалла  $K_5LuHf(MoO_4)_6$  на автодифрактометре X8 APEX по стандартной методике при комнатной температуре Кристаллы исследуемого молибдата отнесены к тригональной сингонии, центросимметричная пространственная группа  $R\bar{3}c$  выбрана на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами

Одной из структурных особенностей данной группы соединений состава 5 1 2 является то, что катионы  $Ln^{3+}$  и  $Hf^{4+}$  статистически распределены по двум кристаллографическим позициям В особой точке на инверсионной оси - M(1) - размещаются приблизительно 0 65Lu + 0 35Hf, а остальные 0 65Hf + 0 35Lu размещаются в точке пересечения осей 2 и 3 - позиции M(2) (рис 4) Обе позиции октаэдрически координированы атомами кислорода Низкозарядные щелочные катионы калия двух сортов расположены внутри крупных полиэдров Атомы K(1) расположены на тройной оси внутри девятивершинников Координационный полиэдр атома K(2), занимающего позицию на оси 2, составляют 3 пары более близких атомов O и 3 пары более удаленных, в целом образующих 12-вершинник, по форме приближающийся к искаженному кубооктаэдру

Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся Мо-тетраэдров и октаэдров  $MO_6$ , соединяющихся друг с другом через общие O-вершины В больших полостях каркаса

размещаются два сорта катионов калия (рис 5) Эти К-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения Отсюда следует, что при заселенности каналов соответствующими катионами в каркасных структурах такого типа могут реализовываться условия для быстрого ионного транспорта

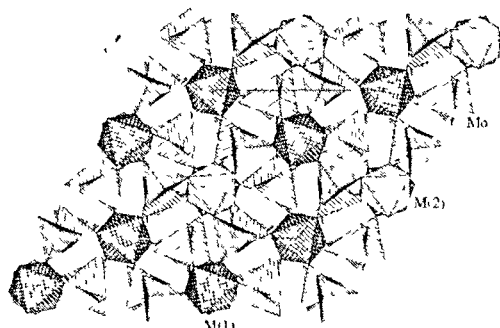


Рис. 4. Смешанный каркас из тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и октаэдров  $\text{MO}_6$  в кристаллической структуре  $\text{K}_5\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$  - проекция слоя на плоскость (001)

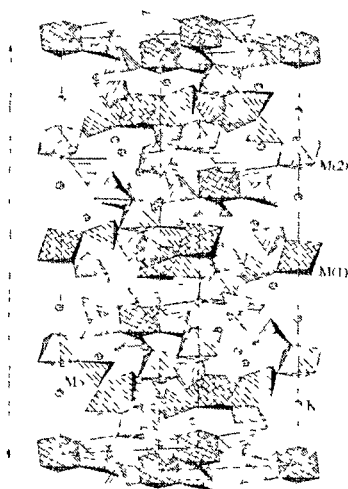


Рис. 5 Проекция кристаллической структуры  $\text{K}_5\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$  на плоскость (133) Атомы калия изображены заштрихованными кружками

С учетом полученных структурных данных проиндцированы рентгенограммы тройных молибдатов  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  и уточнены параметры их элементарных ячеек (таб 4)

**Таблица 4.** Кристаллографические характеристики соединений  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  (тригональная сингония, пр гр  $R \bar{3}c, z = 6$ )

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$K_5SmHf(MoO_4)_6$	10 677(1)	37 901(1)	3741 8
$K_5EuHf(MoO_4)_6$	10 673(1)	37 897(2)	3738 6
$K_5GdHf(MoO_4)_6$	10 671(2)	37 894(2)	3736 9
$K_5TbHf(MoO_4)_6$	10 669(1)	37 891(1)	3735 2
$K_5DyHf(MoO_4)_6$	10 668(1)	37 888(1)	3734 2
$K_5HoHf(MoO_4)_6$	10 666(1)	37 887(1)	3733 2
$K_5YHf(MoO_4)_6$	10 666(2)	37 885(1)	3732 5
$K_5ErHf(MoO_4)_6$	10 665(1)	37 884(2)	3731 7
$K_5TmHf(MoO_4)_6$	10 660(1)	37 881(1)	3727 9
$K_5YbHf(MoO_4)_6$	10 656(1)	37 873(1)	3724 3
$K_5LuHf(MoO_4)_6$	10 6536(1)	37 8434(8)	3719 75

Проведены измерения электрической проводимости некоторых двойных и тройных молибдатов в интервале температур от 200 до 500°C. Экспериментальные значения удельной проводимости  $\sigma$  и энергии активации проводимости  $E_a$  приведены в таблице 5

**Таблица 5.** Электрофизические свойства двойных и тройных молибдатов калия, РЗЭ и гафния

Соединение	Удельная проводимость при 400°C $\sigma$ , См/см	Энергия активации $E_a$ , эВ
Двойные молибдаты		
$Nd_2Hf_3(MoO_4)_9$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	0.24
$Tb_2Hf_3(MoO_4)_9$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.29
$Tb_2Hf(MoO_4)_5$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	0.36
$Lu_2Hf(MoO_4)_5$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.45
Тройные молибдаты		
$K_5TbHf(MoO_4)_6$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.52
$K_5HoHf(MoO_4)_6$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.53
$K_5YbHf(MoO_4)_6$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0.54

Анализ температурных зависимостей электронных чисел переноса показывает, что у двойных молибдатов выше 400°C преобладает электронная проводимость. Электрофизические свойства тройных молибдатов связаны с их структурными особенностями. При 200-500°C наблюдается смешанная электронно-ионная проводимость с преобладанием ионной составляющей.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в данной работе результаты (гл. 3, 4) в совокупности с литературными данными позволяют представить картину фазовых соотношений в системах с участием молибдатов гафния, РЗЭ и калия. Определяющее значение при фазообразовании в данных системах принадлежит катионам редкоземельного элемента.

Как известно, в ряду РЗЭ при переходе к более тяжелым лантанидам должно претерпеть изменение либо состав (а, следовательно, и структура), либо структура. Изменение структуры соединения в ряду La-Lu носит приспособительный характер: структура приспосабливается к новым свойствам элемента (в значительной степени к его размерам, координационному числу).

Согласно литературным источникам, двойные молибдаты калия и РЗЭ составов  $K_5Ln(MoO_4)_4$  (5 1) и  $KLn(MoO_4)_2$  (1 1) существуют на протяжении всего ряда РЗЭ (рис. 6). Такое возможно благодаря реализации приспособительной морфотропии соединений данного состава. Например, характерной особенностью соединений состава 5 1 является понижение координационных чисел РЗЭ от La (6-8) к Lu (6) при практически одинаковой организации структуры за счет деформации кислородного мотива. На формирование соединений  $KLn_5(MoO_4)_8$ , по-видимому, оказывает влияние структура молибдата редкоземельного элемента. Отсутствие подобных фаз в конце ряда РЗЭ, вероятно связано с тем, что молибдаты этих РЗЭ не имеют шеелитоподобных структур.

Состав соед-я	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
5 1															
1 1															
1 5															

Рис. 6 Области существования двойных молибдатов калия и РЗЭ

Настоящим исследованием было установлено, что в двойных молибдатных системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  образуются соединения составов  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  (1 3),  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  (1 2),  $Ln_2Hf(MoO_4)_5$  (1 1)



Каждая группа включает ряд изоструктурных соединений, существование которых по ряду РЗЭ ограничено (рис 7) Двойные молибдаты 13 существуют до середины ряда, соединения состава 11 – от середины и до конца ряда Двойные молибдаты 12 занимают промежуточное положение

Из обширного экспериментального материала, посвященного закономерностям изменения свойств лантанидов, следует, что в ряду соединений редкоземельных элементов или системах с их участием имеются области кристаллохимической нестабильности, приходящиеся на элементы Nd-Pm, Gd-Tb, Ho-Er, на которых статистически более вероятно изменение состава, структуры образующихся фаз или характера взаимодействия в системах В нашем случае в этих областях происходит смена состава соединений

В результате расшифровки структуры соединений состава  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  на монокристалле  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  и установления изоструктурности соединений  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  неодим-циркониевому молибдату  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  была определена кислородная координация атомов РЗЭ В структуре  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , окружающие неодим атомы кислорода образуют один из самых характерных координационных полиэдров РЗЭ – трехшапочную тригональную призму Атомы диспрозия в  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  имеют несколько искаженную тетрагонально-антипризматическую координацию Таким образом, полученные на монокристаллах структурные характеристики свидетельствуют, что в соединениях  $\text{Ln}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  координационное число РЗЭ составляет 9, а в  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  – 8

Из полученных недавно статистически достоверных количественных данных по изменению КЧ в ряду La-Lu следует, что для элементов ряда La-Eu в их кислородных соединениях наиболее характерны КЧ 9 и 8 (преимущественно 9), для элементов ряда Gd-Dy – КЧ 8 и 9 (преимущественно 8) и для Ho-Lu – КЧ 6 КЧ 7 распределено неравномерно и имеет всплески в областях кристаллохимической нестабильности (1/4, 1/2, 3/4 ряда РЗЭ) [2]

Таким образом, ограниченность существования выявленных соединений в ряду La-Lu можно объяснить тем, что для элементов иттриевой группы лантанидов крайне нежелательно КЧ 9, а для La – КЧ 6 и 7 Эти противоречия обычно устраняются при изменении структуры в ряду РЗЭ, но в данном случае видоизменение структуры оказалось невозможным, и соединения для других РЗЭ просто не существуют

При анализе характера фазообразования в двойной солевой системе  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  необходимо отметить, что значительная близость ионных радиусов  $\text{Hf}^{+4}$  ( $r_1=0,71\text{\AA}$ ) и  $\text{Zr}^{+4}$  ( $r_1=0,72\text{\AA}$ ) [3] обуславливает идентичность составов и областей существования по ряду РЗЭ двойных

молибдатов соединениям, образующимся в аналогичной системе с молибдатом циркония [4] При этом, сопоставляя данные по параметрам элементарных ячеек соединения с цирконием и гафнием, можно заметить, что последние – несколько меньше по величине, что коррелирует с меньшим размером иона  $Hf^{4+}$  по сравнению с ионом  $Zr^{4+}$

Состав соед-я	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
1 3															
1 2															
1 1															

Рис. 7. Области существования двойных молибдатов РЗЭ и гафния

При физико-химическом изучении фазовых равновесий в тройных солевых системах  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu$ , Y) нами установлено, что количество, состав и свойства фаз изменяются в зависимости от природы трехвалентного элемента, т.е. отличия в исследуемых тройных системах являются результатом изменения характера фазообразования в двойных ограничивающих системах с участием молибдатов РЗЭ  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  и  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ . В соответствии с этим системы можно разделить на пять групп 1 – La, Ce, Pr, Nd, 2 – Sm, Eu, Gd, 3 – Tb, 4 – Dy, Ho, Y, 5 – Er, Tm, Yb, Lu. Во всех тройных системах, кроме первой группы выявлено существование новых тройных молибдатов, образующих изоструктурный ряд соединений  $K_3LnHf(MoO_4)_6$  ( $Ln=Sm-Lu$ , Y).

Структура тройного молибдата  $K_3LnHf(MoO_4)_6$ , как и двойных молибдатов  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  и  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  является каркасной. Для атомов молибдена во всех трех случаях характерна типичная тетраэдрическая кислородная координация. Атомы четырехвалентного элемента во всех соединениях имеют октаэдрическую координацию. Октаэдрически координированы и атомы РЗЭ в тройных молибдатах  $K_3LnHf(MoO_4)_6$ . При этом одной из структурных особенностей данной группы соединений является то, что катионы  $Ln^{3+}$  и  $Hf^{4+}$  статистически распределены по двум кристаллографическим позициям.

Состав соед-я	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
5 1 2															

Рис. 8. Области существования тройных молибдатов калия, РЗЭ и гафния

Можно предположить, что внедрение третьего катиона в структуру двойного молибдата приводит к перестройке структуры, в которой

реализуется статистическое заселение позиций в катионной подрешетке при уменьшении координационного числа РЗЭ до шести  $KЧ=6$  непозволительно для РЗЭ начала ряда, вероятно, поэтому образования соединений  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  с  $Ln=La-Nd$  не происходит (рис 8) Однако такое значение координационного числа атомов РЗЭ позволяет протянуться изоструктурному ряду соединений до его конца (от Sm до Lu, включая Y), чего не наблюдается для двойных молибдатов  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$ , где  $KЧ(Ln) = 9$  ограничивает рамки существования соединений данного состава легкими РЗЭ от La до Tb

Оценивая общую картину фазообразования в системах с участием молибдатов калия, РЗЭ и гафния в целом, можно констатировать, что здесь определяющим оказывается влияние природы трехвалентного катиона

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1 В результате систематического изучения фазовых равновесий в двойных солевых системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu, Y, Sc$ ) выявлены и выделены в индивидуальном состоянии 23 новых двойных молибдата, образующих три семейства  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  ( $Ln = La - Tb$ ),  $Ln_2Hf_2(MoO_4)_7$  ( $Ln = Sm - Ho, Y$ ),  $Ln_2Hf(MoO_4)_5$  ( $Ln = Tb - Lu, Y$ ) Установлено, что они кристаллизуются в трех структурных типах
- 2 Соединения  $Ln_2Hf_3(MoO_4)_9$  ( $Ln = La - Tb$ ) кристаллизуются в тригональной сингонии, пр гр  $R\bar{3}c$
- 3 Раствор-расплавной кристаллизацией в условиях спонтанного зародышеобразования выращены монокристаллы соединения  $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$  и рентгеноструктурным методом определено его кристаллическое строение  $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр гр  $C2/c, z=4$
- 4 Определены кристаллографические и термические характеристики полученных двойных молибдатов РЗЭ и гафния
- 5 Впервые установлено субсолидусное строение тройных солевых систем  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu, Y$ ) В системах с  $Ln=La-Nd$  образование новых фаз не выявлено В остальных системах установлено образование новой группы тройных молибдатов состава  $K_5LnHf(MoO_4)_6$  (всего 11 соединений)
- 6 Кристаллизацией из раствора в расплаве при спонтанном зародышеобразовании получены монокристаллы  $K_5LuHf(MoO_4)_6$  и расшифрована его структура (тригональная сингония, пр гр  $R\bar{3}c, z=6$ )
- 7 Определены кристаллографические характеристики синтезированных тройных молибдатов состава  $K_5LnHf(MoO_4)_6$

- 8 Определена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе двойных и тройных молибдатов
- 9 Разработаны оптимальные условия твердофазного синтеза двойных и тройных молибдатов
- 10 Изучены электрофизические свойства двойных и тройных молибдатов. Показано, что данные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием электронной составляющей выше 400°C у двойных и ионной составляющей при 200-500°C у тройных молибдатов
- 11 Установлено влияние природы катионов на фазообразование в изученных системах, структуру и свойства полученных двойных и тройных молибдатов

### Литература

- 1 Клевцова Р Ф , Солодовников С Ф , Тушинова Ю Л и др //Журн структ химии – 2000 – Т 41 – № 2 – С 343-348
- 2 Бандуркин Г А , Джуринский Б Ф //Журн неорганической химии – 1998 – Т 43 – Вып 5 – С 709
- 3 Shannon R D //Acta cryst – 1976 – А32 – Р 751-767
- 4 Тушинова Ю Л Фазообразование в системах  $Ln_2O_3 - ZrO_2 - MoO_3$  //Дисс канд хим наук – Иркутск, 2005 – 200 с

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1 **Бадмасва Е.Ю** Фазообразование в системе  $Eu_2O_3 - HfO_2 - MoO_3$  тез докл XXXVIII Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" – Новосибирск, 2000 – С 21
- 2 Тушинова Ю Л , **Бадмаева Е.Ю** , Базарова Ж Г Фазообразование в системах  $Ln_2O_3 - HfO_2 - MoO_3$  ( $Ln=La, Eu, Dy, Yb$ ) тез докл Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» – Екатеринбург, 2000 – С 378
- 3 Базарова Ж Г , Тушинова Ю Л , **Бадмаева Е.Ю.**, Солодовников С Ф , Базаров Б Г , Зологова Е С Физико-химические основы создания новых двойных молибдатов РЗЭ и циркония (гафния) тез докл Второго семинара СО РАН – УРО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» – Екатеринбург, 2002 –С 11
- 4 **Бадмасва Е.Ю.**, Тушинова Ю Л , Базарова Ж Г , Солодовников С Ф , Золотова Е С Фазообразование в субсолидных областях систем

- $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2 - \text{MoO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) тез докл Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 70-летию со дня рождения чл-кор АН СССР М В Мохосоева – Улан-Удэ, 2002 – С 24-25
- 5 Базарова Ж Г , Батуева И С , Базаров Б Г , Базарова Ц Г , **Бадмаева Е.Ю.**, Балсанова Л В Новые оксидные соединения как основа новых материалов для устойчивого развития //Proc Intern Symp on the Sustantable Development of Mongolia and Chemistry - Ulaanbaatar, 2002 - P 123-127
  - 6 Bazarova Zh G , Klevzova R F , Bazarov B G , Solodovnikov S F , Tsyrendorzhiyeva A D , Bazarova Z T , **Badmaeva E.Yu.**, Tushinova Yu L , Balsanova L V , Fedorov K N Binary and Ternary molybdates phase equilibrium, synthesis, structure and properties Single Crystal Growth and Heat  $\alpha$  mass Transfer/ Proceedings of the Fifth International Conference in 2 volumes Obninsk SSC RF IPPE, 2003 – P 261-268
  - 7 **Бадмаева Е.Ю.**, Тушинова Ю Л , Базаров Б Г Фазообразование в системе  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-MoO}_3$  и кристаллическая структура нового двойного молибдата  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$  сборник научных трудов Серия «Химия и биологически активные вещества» Улан-Удэ Изд-во ВСГТУ, 2004 - С 18-21
  - 8 **Бадмаева Е.Ю.**, Тушинова Ю Л , Базаров Б Г , Солодовников С Ф , Базарова Ж Г Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системах  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ ) //Вестник БГУ Серия I Химия - Вып I Улан-Удэ Изд-во БГУ, 2004 - С 21-27
  - 9 Солодовников С Ф , Базаров Б Г , **Бадмаева Е.Ю.**, Тушинова Ю Л , Золотова Е С , Базарова Ж Г Фазообразование в системе  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-MoO}_3$  и кристаллическая структура нового двойного молибдата  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$ //Журн структур химии - 2004 -Т 45 - №4 -С 692-697
  - 10 Базарова Ж Г , **Бадмаева Е.Ю.**, Солодовников С Ф , Базаров Б Г Фазообразование в системах  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ ) // Журн неорган химии - 2004 - Т 49 - №2 - С 324-328
  - 11 **Романова Е.Ю.**, Базаров Б Г , Клевцова Р Ф , Глинская Л А , Тушинова Ю Л , Федоров К Н , Базарова Ж Г Фазообразование в системе  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Lu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата  $\text{K}_5\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$  //Журн неорган химии - 2007 - Т 52 - №5 - С 815-819

*Автор выражает искреннюю благодарность за всестороннюю помощь и поддержку научному руководителю к ф -м н, доц Б Г Базарову, д х н, проф Ж Г Базаровой, к ф -м н, с н с К Н Федорову, сотрудникам ИНХ СО РАН им А В Николаева д х н, в н с С Ф Солодовникову, к ф -м н, в н с Р Ф Клевцовой, с н с Л А Глинской, своим соавторам и коллегам, внесшим своим участием вклад в реализацию данного исследования*

Подписано к печати 23 04 07  
Формат 60×84  $\frac{1}{16}$  Усл печ л 1,28  
Тираж 100 экз Заказ № 2067

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