

На правах рукописи



СПИРИДОНОВА ТАТЬЯНА СЕРГЕЕВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$
($M = K, Rb, Cs$; $Э = Mo, W$; R – трехвалентный металл)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Байкальском институте природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Хайкина Елена Григорьевна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Воробьева Вера Павловна**
доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник сектора компьютерного конструирования материалов Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Пийр Ирина Вадимовна

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального исследовательского центра – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «27» мая 2020 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.08 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

Тел. 8(3952)52-10-62; e-mail: kurokhtina@chem.isu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета: <http://www.isu.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «____» марта 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д.212.074.08,
к.х.н., доцент



А.А. Курохтина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Прогресс в развитии новейшей техники и информационных технологий зависит от успешных разработок новых функциональных материалов, значительная часть которых представлена сложнооксидными фазами. Среди них важное место занимают сложные оксиды молибдена и вольфрама, которые известны как катализаторы, ионные проводники, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, люминесцентные, лазерные и другие материалы. В 1960–80 годы основными объектами исследования были простые и двойные молибдаты и вольфраматы. В соответствии с традиционным подходом при разработке новых материалов, связанным с переходом к более сложным по составу соединениям, в последние три десятилетия произошло перенесение центра тяжести исследований на тройные молибдаты. Несмотря на то, что формирование этого класса соединений началось несколько позже, чем тройных фосфатов, арсенатов, ванадатов и сульфатов, к настоящему времени он насчитывает более 700 представителей и принадлежит к наиболее динамично пополняемым группам сложнооксидных фаз, содержащих тетраэдрический анион и три различных катиона. Установлена их принадлежность к почти пятидесяти структурным типам, значительная часть которых дает основание ожидать проявления перспективных функциональных свойств, прежде всего, активных диэлектриков и люминофоров, для многих из них (тройные молибдаты со структурами шеелита, аллюодита, лайонсита, NASICON и др.) это подтверждено экспериментально. Дальнейший поиск таких материалов предполагает систематическое исследование соответствующих солевых систем, установление структуры и изучение свойств существующих в них соединений.

Степень разработанности темы. В представительном и постоянно растущем классе тройных молибдатов весьма роль соединений, содержащих два одновалентных и трехвалентных металлы. Первые представители этой группы фаз получены в результате исследования литийсодержащих систем одно- и трехвалентных элементов [1]. Впоследствии она была значительно расширена за счет натрийсодержащих тройных молибдатов, выявленных при изучении взаимодействия компонентов систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) [2–4]. Сведения об аналогичных натрийсодержащих тройных вольфраматах изложены в [3, 4], возможность образования подобных фаз в литийсодержащих системах исследована в [5]. Данные по серебросодержащим молибдатам и вольфраматам одно- и трехвалентных металлов к моменту начала выполнения настоящей работы (2014 г.) отсутствовали полностью. Близость же ионных радиусов катионов Na^+ и Ag^+ (1.02 и 1.15 Å соответственно [6]) давала основание ожидать существования большой группы подобных фаз в системах $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$; R – трехвалентный металл). Помимо необходимости пополнения фундаментальных знаний о серебросодержащих молибдатных и вольфраматных системах и фазах, выявление и всестороннее исследование новых соединений серебра

имеет и серьезное прикладное значение – как известно, многие сереброрсодержащие фазы принадлежат к числу эффективных суперионных проводников [7].

Цель работы – поиск, синтез и исследование свойств новых сложных сереброрсодержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение характера фазовых равновесий в системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; R – трехвалентный металл), проведение триангуляции некоторых из них;
- изучение возможности образования тройных вольфраматов в системах $Ag_2WO_4-M_2WO_4-R_2(WO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; R – трехвалентный металл) – формульных аналогов тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных металлов;
- синтез выявленных соединений, определение их кристаллографических и термических характеристик, изучение некоторых функциональных свойств;
- получение монокристаллов ключевых фаз, определение их структуры;
- установление влияния природы одно-, трехзарядных катионов и тетраэдрических анионов на состав, структуру и свойства образующихся фаз.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Программы V.45.1 Приоритетного направления РАН V.45 в соответствии с планами научных исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН по проектам «Поиск, синтез и комплексное исследование новых сложнооксидных соединений редкоземельных элементов, перспективных для создания функциональных материалов» (2013–2016 гг., № ГР 01201359673) и «Разработка физико-химических основ получения новых сложнооксидных фаз переходных металлов и стеклокристаллических композитов со свойствами активных диэлектриков и/или люминофоров» (2017–2020 гг., № ГР АААА-А17-117021310256-9). На отдельных этапах она была поддержана грантами РФФИ 13-03-01020а (2013–2015) и 16-03-00510а (2016–2018).

Научная новизна работы. Впервые рентгенографически исследованы системы $Ag_2\text{Э}O_4-M_2\text{Э}O_4$ ($M = K, Rb, Cs$; $\text{Э} = Mo, W$) и установлено существование пяти новых фаз, пополнивших семейство двойных молибдатов и вольфраматов одно-одновалентных элементов. Впервые изучены системы $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$, ($M = K, Rb, Cs$; R – трехвалентный металл) и построены субсолидусные фазовые диаграммы тринадцати из них, в однофазном поликристаллическом состоянии получено 11 новых соединений. Изучена возможность образования тройных вольфраматов – формульных аналогов тройных молибдатов и получено два новых соединения. Разработаны режимы синтеза этих фаз, определены термические и кристаллографические характеристики большинства из них. Получены пригодные для рентгеноструктурных исследований монокристаллы соединений составов $Ag_{1.32}K_{6.68}(MoO_4)_4$, $Ag_{1.19}Rb_{2.81}(MoO_4)_2$, $Ag_3Cs(MoO_4)_2$, $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$, $Ag_{1.012}Rb_2In_{0.996}(MoO_4)_3$, $Ag_{3.11}Rb_{8.89}Sc_2(WO_4)_9$ – представителей шести структурных

типов (четыре – новых) – и определено их строение. Методом Ритвельда по порошковым данным уточнена структура $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$. Показано, что особенности строения большинства синтезированных тройных фаз способствуют проявлению ими повышенной катионной проводимости, что подтверждено экспериментально

Практическая значимость работы. Рентгенографические данные по шести новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком качества и найдут применение при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах; рентгеноструктурные данные по трём соединениям включены в базу данных CSD (*Crystal Structure Deport*) и увеличат возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Сведения о фазовых диаграммах изученных систем, структуре и свойствах образующихся в них соединений могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической и неорганической химии, кристаллохимии и химии молибдена и вольфрама. Ионнопроводящие свойства некоторых полученных соединений указывают на перспективность их использования в качестве объектов для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Методология и методы диссертационного исследования. В основе поиска новых серебродержащих соединений лежало сочетание систематического изучения субсолидусной области соответствующих солевых систем и направленного синтеза формульных аналогов известных, прежде всего, натриевых молибдатов. Синтез выявленных фаз в поликристаллическом состоянии осуществляли по керамической технологии, монокристаллы получали кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Характеризация полученных соединений включала, как правило, установление (уточнение) структуры, определение их важнейших физико-химических характеристик и изучение электрофизических свойств. Основные методы, использованные в работе – рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы и дифференциальная сканирующая калориметрия. Привлекались также рентгенофлуоресцентный анализ, метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения и метод импедансной спектроскопии.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования систем $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$ ($M = \text{K, Rb, Cs; Э} = \text{Mo, W}$).
2. Результаты исследования систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{K, Rb, Cs; R}$ – трехвалентный металл).
3. Результаты изучения возможности образования тройных вольфраматов в системах $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$ ($M = \text{K, Rb, Cs; R}$ – трехвалентный металл) – формульных аналогов тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных металлов.
4. Условия синтеза новых соединений, результаты определения их основных физико-химических характеристик и изучения функциональных свойств.

5. Результаты установления влияния природы одно-, трехзарядных катионов и тетраэдрических анионов на состав, структуру и свойства образующихся фаз.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена соответствием используемого комплекса взаимодополняемых современных методов исследования поставленным задачам.

Материалы диссертации доложены и обсуждены на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Всероссийских научных конференциях с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015, 2018), Всероссийской школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2015), XVIII междисциплинарном Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (пос. Южный, 2015), XVI и XVIII Международных научно-практических конференциях «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита, 2016, 2018), VIII и IX Школах-семинарах молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2016, 2019), Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования» (Улан-Удэ, 2016), III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017), ежегодных конференциях преподавателей, аспирантов и сотрудников Бурятского государственного университета (Улан-Удэ, 2016, 2017, 2019), конференции аспирантов и молодых ученых Байкальского института природопользования СО РАН (Улан-Удэ, 2017).

Основное содержание работы изложено в 19 публикациях, в том числе в 4 статьях, 3 из которых – в журналах, рекомендованных ВАК (из них 2 – в зарубежном журнале, входящем в систему цитирования Web of Science).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальных методик (гл. 2), изложения основных результатов исследования (гл. 3, 4, 5), обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (171 наименование) и Приложения. Работа изложена на 160 страницах печатного текста, включая 67 рисунков и 44 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы и степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Литературный обзор содержит систематизированные и обобщенные данные

по фазообразованию в системах $M'_2\text{ЭO}_4\text{--}M''_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M' = \text{Li, Na; } M'' = \text{K, Rb, Cs; } \text{Э} = \text{Mo, W; } R$ – трехвалентный металл), строению и свойствам тройных молибдатов и вольфраматов одно-, одно- и трехвалентных металлов. На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Методы синтеза и исследования

Поликристаллические препараты получены по керамической технологии, монокристаллы – кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. При получении монокристаллов расплав шихты заданного состава выдерживали 30 мин для гомогенизации, а затем охлаждали со скоростью 4°C/ч до $400\text{--}200^\circ\text{C}$ (далее в режиме остывающей печи). Изучение тройных солевых систем осуществляли методом «пересекающихся разрезов», дополненного результатами направленного синтеза фаз, изоформульных тройным молибдатам щелочных и трехвалентных металлов.

В настоящей работе в основном использовали методы **рентгенофазового (РФА)** (автоматический дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, $\lambda\text{CuK}\alpha$, вторичный монохроматор) и **рентгеноструктурного (РСА)** (автодифрактометр Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором, $\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор) **анализов**, а также **дифференциальной сканирующей калориметрии** (синхронный термоаналитический комплекс NETZSCH STA 449C, $V_{\text{нагр. (охл.)}} = 10^\circ/\text{мин}$). Уточнение кристаллических структур некоторых соединений осуществляли по порошковым данным методом Ритвельда (пакеты программ GSAS, Jana). Кроме того, привлекали **рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)** (прибор Axios Advanced фирмы PANalytical), изучали нелинейно-оптические (**метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения, ГВГ**) и ионопроводящие (**метод импедансной спектроскопии**) свойства некоторых синтезированных соединений. Поиск путей ионного транспорта в одном из полученных соединений осуществляли построением карт суммы валентных усилий (СВУ).

Двойные и тройные серебросодержащие молибдаты и вольфраматы одно- и трехвалентных металлов

Двойные молибдаты и вольфраматы серебра и щелочных металлов

Данные о фазовых соотношениях в системах $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$, являющихся одной из сторон концентрационных треугольников $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M = \text{K, Rb, Cs; } \text{Э} = \text{Mo, W}$), ранее ограничивались лишь сведениями о системе $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}Rb_2\text{WO}_4$, полученными методами дифференциально-термического и визуально-политермического анализов [8]. Согласно [8], система $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}Rb_2\text{WO}_4$ – эвтектическая с граничными твердыми растворами. Поскольку корректное изучение сложных систем невозможно без наличия надежных данных по элементам ограничения, все системы $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$ ($M = \text{K, Rb, Cs; } \text{Э} = \text{Mo, W}$) изучались нами в субсолидусной области рентгенографически в полном концентрационном диапазоне.

Установлено, что система $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$ характеризуется образованием двух промежуточных соединений $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0\text{--}0.4$) и $\sim\text{AgKMoO}_4$. В системах молибдат серебра – молибдат рубидия и молибдат серебра – молибдат цезия выявлено образование двойных молибдатов $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0\text{--}0.10$) и $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$. Однако добиться равновесия в последней системе, несмотря на широкое варьирование температуры и увеличение времени отжига вплоть до 550 ч, не удалось. Указанный выше состав двойного молибдата серебра-цезия определен в ходе расшифровки структуры.

Взаимодействие в системах $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4$ и $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--Rb}_2\text{WO}_4$ осложнено нарушением их квазибинарности, следствием чего является присутствие в реакционных смесях дивольфрамата калия и тривольфрамата рубидия соответственно. Тем не менее, удалось установить образование в калиевой системе двойного вольфрамата $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{WO}_4)_4$ ($x = 0\text{--}0.4$), изоструктурного молибденовому аналогу, и получить это соединение в индивидуальном состоянии. В аналогичной цезиевой системе промежуточные фазы не обнаружены.

Таким образом, выявлено 5 новых соединений, пополнивших семейство двойных молибдатов и вольфраматов одно-одновалентных элементов и позволивших получить в ходе дальнейшего изучения тройных солевых систем новую серию тройных молибдатов и вольфраматов.

Для трех полученных молибдатов: $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.32$), $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.19$), $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ – выращены монокристаллы и методом РСА решены структуры¹. Методом Ритвельда уточнено строение серебро-калиевого вольфрамата (табл. 1, рис. 1–3).

Установлено, что двойной молибдат серебра-рубидия кристаллизуется в структурном типе глазерита $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [9], $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ изоструктурен $\text{Ag}_2\text{BaMn}(\text{VO}_4)_2$ [10], а $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$ ($x = 0\text{--}0.4$) ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) формируют новый структурный тип. Основу структуры $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$ составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO_4 -тетраэдров и AgO_6 -октаэдров (рис. 1). Отрицательный заряд слоев компенсирован катионами рубидия двух сортов (КЧ = 12 и 10). Вблизи позиции Rb1 с КЧ = 10 располагается дополнительная позиция серебра Ag2, частично замещающего рубидий в Rb1.

Атомы Mo и 2/3 атомов серебра (позиция Ag2) в структуре $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$ координированы тетраэдрически. Необычная черта координации Ag2 – почти плоское окружение из трех ближайших атомов кислорода. Оставшаяся треть атомов серебра Ag1 располагается в октаэдрах. В основе структуры лежат глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO_4 -тетраэдров и AgO_6 -октаэдров, которые объединены между собой в единый трехмерный каркас

¹ РСА выращенных нами монокристаллов выполнен в группе д.х.н., проф. Солодовникова С.Ф. (лаборатория кристаллохимии ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск). Составы всех кристаллов определены (уточнены) в процессе решения структуры.

AgO₄-тетраэдры, в пустотах которого располагаются катионы цезия в кубооктаэдрической координации (КЧ = 12) (рис. 2).

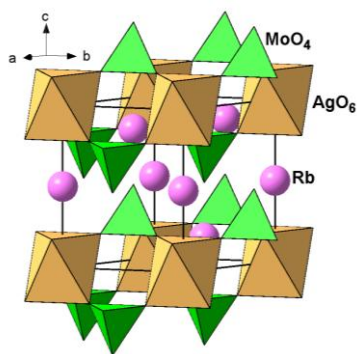


Рисунок 1. Кристаллическая структура Ag_{1.19}Rb_{2.81}(MoO₄)₂.

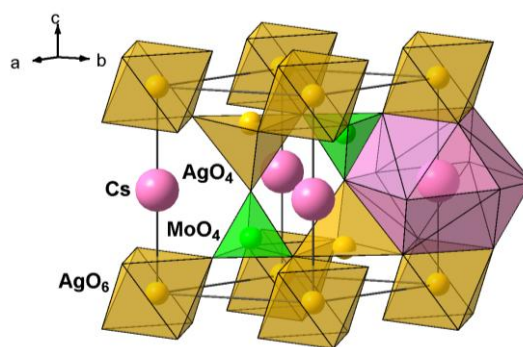


Рисунок 2. Кристаллическая структура Ag₃Cs(MoO₄)₂.

Т а б л и ц а 1

Кристаллоструктурные данные изученных сложных серебродержащих молибдатов и вольфраматов

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки	R
Ag _{1+x} K _{7-x} (MoO ₄) ₄ (x = 0.32) [*]	<i>P</i> 6 ₃ <i>m</i> c, 2	a = 12.4188(2), c = 7.4338(2) Å	0.018
Ag _{1+x} K _{7-x} (WO ₄) ₄ (x = 0) ^{**}	<i>P</i> 6 ₃ <i>m</i> c, 2	a = 12.4912(5), c = 7.4526(3) Å	0.040
Ag _{1+x} Rb _{3-x} (MoO ₄) ₂ (x = 0.19) [*]	<i>P</i> 3̄ <i>m</i> 1, 1	a = 6.1541(2), c = 7.9267(5) Å	0.026
Ag ₃ Cs(MoO ₄) ₂ [*]	<i>P</i> 3̄, 1	a = 5.9718(5), c = 7.6451(3) Å	0.015
Ag _{1+3x} Rb ₂ In _{1-x} (MoO ₄) ₃ (x = 0.004) [*]	<i>R</i> 3̄ <i>c</i> , 12	a = 10.3982(9), c = 38.858(4) Å	0.023
Ag ₅ Cs ₇ Sc ₂ (MoO ₄) ₉ ^{**}	<i>R</i> 32, 3	a = 10.4547(14), c = 35.7667(6) Å	0.042
Ag _{3+x} Rb _{9-x} Sc ₂ (WO ₄) ₉ (x ≈ 0.11) [*]	<i>C</i> mcm, 4	a = 17.9269(3), b = 10.4520(2), c = 24.2260(5) Å	0.019
Ag ₃ Bi ₇ Mo ₈ O ₃₆ [*]	<i>P</i> 4/ <i>nnc</i> , 1	a = 11.8438(3), c = 5.4237(2) Å	0.014

^{*} РСА монокристаллов; ^{**} уточнение структуры по Ритвельду

Характерной деталью структур Ag_{1+x}K_{7-x}(ЭO₄)₄ является фрагмент, состоящий из октаэдра К(1)O₆ и шести ЭO₄-тетраэдров, соединяющихся между собой вершинами. В свою очередь, октаэдры К(1)O₆ соединяются гранями в колонки, располагающиеся вдоль оси *c* и связывающиеся друг с другом через тетраэдры Ag(1)O₄ и многогранники К(2) и К(3)/Ag(2), образуя трехмерный каркас (рис. 3).

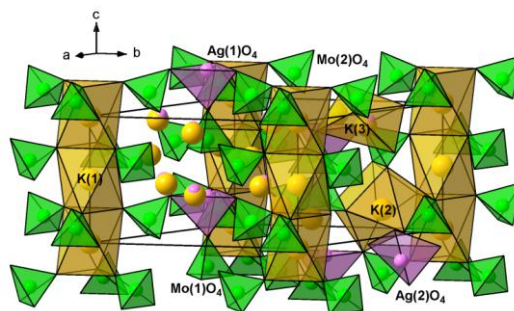


Рисунок 3. Кристаллическая структура Ag_{1.32}K_{6.68}(MoO₄)₄.

В этом случае, как и в структуре Ag₃Cs(MoO₄)₂, атом Ag(1) находится почти в центре одной из граней AgO₄-тетраэдра. Параметры ячеек Ag_{1+x}K_{7-x}(ЭO₄)₄ связаны с таковыми для в/т-K₂SO₄ и глазерита простым соотношением $a = 2a_0$, $c = c_0$, где параметры a_0 и c_0 относятся к родительским структурам. По данным ДСК и ГВГ, исследованные ацентричные низкотемпературные модификации AgK₇(ЭO₄)₄ при 348

(Mo) и 352°C (W) претерпевают фазовые переходы I рода в высокотемпературные центросимметричные формы.

Тройные серебросодержащие молибдаты и вольфраматы щелочных и трехвалентных металлов

Изучение твердофазного взаимодействия в системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; R – трехвалентный металл) позволило выявить новые тройные молибдаты, как изоформульные и близкие по структуре аналогичным натриевым фазам, так и не имеющие стехиометрических и структурных аналогов среди известных тройных молибдатов и вольфраматов одно-одно-трехвалентных металлов (табл. 2).

Субсолидусные фазовые диаграммы некоторых систем $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ($R = Bi, Ln, In, Sc$) представлены на рис. 4. Отметим, что в случае $R = Ln$ в качестве реперных выбраны системы с участием лантана, неодима, диспрозия, иттербия и/или лютеция. Это дало возможность учесть практически все стехиометрическое и структурное многообразие двойных молибдатов, существующих на элементах ограничения.

Установлено, что во всех модельных РЗЭ-калиевых системах, а также рубидиевых и цезиевых системах с крупными лантаноидами тройные соединения не образуются. Это же относится и к системам $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb$), общий вид субсолидусных фазовых диаграмм которых достаточно прост, а направление триангулирующих разрезов аналогично. Отличия обусловлены лишь различиями в стехиометрии и количестве промежуточных фаз на ограничивающей стороне $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4$ (1:3 в случае $M = Rb$ и 1:7, ~1:1 при $M = K$). Практически идентичен (в области $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-RbR(MoO_4)_2-AgR(MoO_4)_2$) и характер фазовых равновесий в системах $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ($R = Bi, La, Nd$), определяемый квазибинарными разрезами $AgRb_3(MoO_4)_2-Rb_5R(MoO_4)_4$, $Rb_5R(MoO_4)_4-Ag_2MoO_4$ и $Rb_5R(MoO_4)_4-AgR(MoO_4)_2$. Это касается и систем $Ag_2MoO_4-K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$, вид субсолидусных фазовых диаграмм которых в области $Ag_2MoO_4-K_2MoO_4-KLn(MoO_4)_2-AgLn(MoO_4)_2$ не претерпевает трансформаций по всему ряду РЗЭ. Различия в характере фазовых равновесий в области, ограниченной квазибинарным разрезом $MR(MoO_4)_2-AgR(MoO_4)_2$ и $R_2(MoO_4)_3$, связаны с существованием в системах $Ag_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ и $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ с крупными лантаноидами катион-дефицитной фазы $MLn_5(MoO_4)_8$ ($M_{1/8}Ln_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$) с шеелитоподобной несоразмерно модулированной структурой, обладающей широкой областью гомогенности, а также твердых растворов на основе шеелитоподобных $AgLn(MoO_4)_2$ и $Ln_2(MoO_4)_3$. Это приводит к формированию в тройных системах обширных полей шеелитоподобных твердых растворов и появлению дополнительного разреза (в калиевых системах – дополнительных разрезов). Поскольку определение точных границ одно-, двух- и трехфазных областей в таком случае очень затруднено, данные, полученные

Результаты исследования фазообразования в системах
 $M'_2\text{MoO}_4\text{-}M''_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Na, Ag}$; $M'' = \text{Rb, Cs}$; $R = \text{Bi, Ln, In, Sc, Fe, Cr, Ga, Al}$)

NaRb [3, 4]		NaCs [2]									ФАЗА	AgCs						AgRb						
In	Sc	Bi	La- Er	Tm	Yb	Lu	In	Sc	Fe	Cr, Ga, Al		Bi	La, Nd, Tm	Yb, Lu	In	Sc	Fe, Cr, Ga Al	Bi	Eu- Lu	In	Sc	Fe	Cr, Ga, Al	
		*		[checkered]							I										*			
		*		*	*	*	*				II			*	*						*			
	*			*	*	*		*			III					**						*	*	
*	*						*				IV				*									
											V											*		
*	*						*	*	*		VI													
											VII									[checkered]				

Поля изоструктурных соединений окрашены одним цветом.

Поля, покрашенные белым – образование тройных молибдатов не наблюдается.

I – $M'M''_2R(\text{MoO}_4)_3$; II – $M'_{13-3x}M''_{11}R_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$; III – $M'_5M''_7R_2(\text{MoO}_4)_9$; IV – $M'_3M''_3R_2(\text{MoO}_4)_6$;

V – $M'_3M''_9R_2(\text{MoO}_4)_9$; VI – $M'_{25}M''_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$, стр. тип *аллюодит*; VII – фаза не локализована

* – соединения, для которых получены кристаллы и по монокристалльным данным методом РСА определена структура.

** – соединения, для которых структура уточнена по Ритвельду.

Кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов

$\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ($R = \text{Tm, Yb, Lu}$), $x = 2$ (пр. гр. $P6_3/mcm$, $Z = 2$)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		$V, \text{Å}^3$	$T_{пл}, \text{°C}$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$		
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Yb}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	10.6345(2)	37.2579(9)	3649.08	444
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{Lu}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	10.6274(3)	37.2271(17)	3641.19	451
$\text{Ag}_7\text{Cs}_{11}\text{In}_4(\text{MoO}_4)_{15}$	10.5486(2)	37.1145(9)	3576.55	496

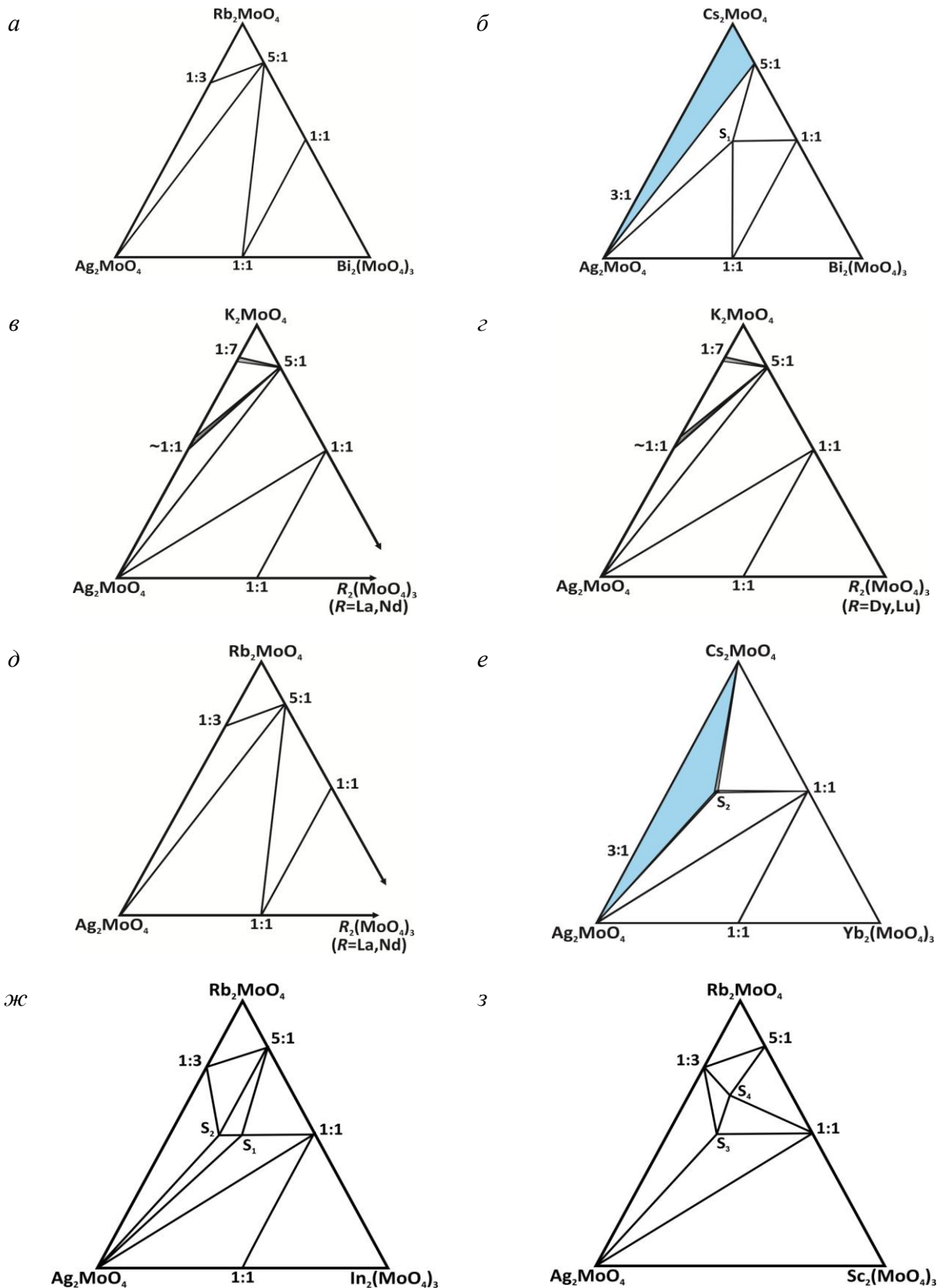
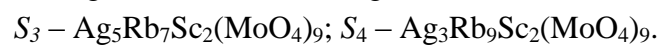
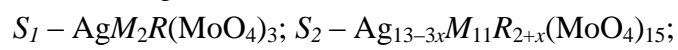


Рисунок 4. Субсолидусные фазовые диаграммы некоторых систем



Голубым цветом закрашены неквазитройные области.

по области $MLn(\text{MoO}_4)_2\text{-AgLn}(\text{MoO}_4)_2\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), в настоящей работе не приводятся. Лишь начиная с рубидиевых систем, где в качестве трехвалентного элемента выступают $\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$, нами в области, богатой молибдатом серебра, выявлена фаза, определить состав которой, подобрать структурный прототип или вырастить пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы пока не удалось.

Являются фазообразующими и системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$): в них обнаружены тройные молибдаты, аналогичные фазам $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{Ln}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, x = 1.8\text{-}2$) [2]. Подобные соединения выявлены нами также в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$). $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ синтезированы отжигом средних молибдатов при 400°C в течение 100 (In) – 120 ч (Lu, Yb), Ag-Rb-In-тройной молибдат – при 430°C в течение 120–140 ч.

Порошкограммы $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}, \text{In}$) удовлетворительно индицируются в предположении изоструктурности натрий-цезиевым формульным аналогом (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mc$). Согласно [2]², в структурах

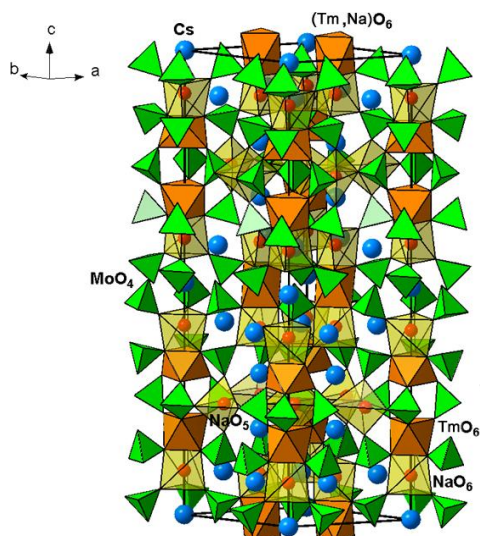


Рисунок 5. Общий вид структуры $\text{Na}_{7.23}\text{Cs}_{11}\text{Tm}_{3.92}(\text{MoO}_4)_{15}$ [2].

натриевых тройных молибдатов этой серии октаэдры RO_6 и $(\text{R}, \text{Na})\text{O}_6$ соединяются общими гранями с NaO_6 -призмами и далее с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены катионы Cs^+ (КЧ = 12) и Na^+ с КЧ = 5 (рис. 5).

Особенности строения рассматриваемой серии тройных молибдатов, в которых часть позиций натрия (серебра) заселена не полностью, предполагают наличие области гомогенности, что подтверждено экспериментально. Ее протяженность незначительна как для натрий-, так и для серебросодержащих цезиевых фаз, практически не меняется по ряду РЗЭ ($x = 1.8\text{-}2.0$) и несколько сужается у индиевых соединений ($x = 1.85(\text{Ag}), 1.9(\text{Na}) - 2.0$). В случае молибдата серебра-рубидия-индия однофазный препарат получен только для состава $x = 2$. Параметры элементарных ячеек $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ уменьшаются в ряду Yb-Lu-In , температуры плавления в этом же направлении (с уменьшением размера трехзарядного катиона) возрастают (табл. 3). Несмотря на общее подобие рентгенограмм цезиевых и рубидиевой фаз, проиндицировать порошкограмму последней в рамках пр. гр. $P6_3/mc$ не удалось, т.ч. для структурной характеристики этого соединения желательнее наличие монокристаллов.

² Структура $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ определена в результате РСА кристаллов $\text{Na}_{7.23}\text{Cs}_{11}\text{Tm}_{3.92}(\text{MoO}_4)_{15}$ и $\text{Na}_{7.72}\text{Cs}_{11}\text{Bi}_{3.76}(\text{MoO}_4)_{15}$ [2].

Кроме того, в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) образуется еще по одному тройному молибдату: $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ – изоструктурный кристаллографически неохарактеризованной низкотемпературной форме натриевого аналога [2], и $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ – родоначальник нового структурного типа.

В поликристаллическом однофазном состоянии соединения получены отжигом стехиометрических смесей средних молибдатов при 470 и 430°C в течение 60 ч, плавятся при 502 и 558°C соответственно.

Структура второго соединения решена методом РСА на монокристалле $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_{2.996}\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ в рамках пр. гр. $R\bar{3}c^3$.

Центросимметричность структуры подтверждается отрицательным результатом тестирования методом ГВГ. Элементный состав полученного кристалла (РФЛА) удовлетворительно согласуется с вычисленными значениями: $\text{Ag}:\text{Rb}:\text{In}:\text{Mo} = 12.3:19.6:13.1:32.9$ мас. % (вычисленное 12.35:19.57:13.14:32.95 мас. %).

В рассматриваемой структуре октаэдры $(\text{In}, \text{Ag})\text{O}_6$ и искаженные тригональные призмы $\text{Ag}(1)\text{O}_6$ связаны общими гранями с образованием димеров $[\text{Ag}(\text{In}, \text{Ag})\text{O}_9]$, соединенных друг с другом тетраэдрами MoO_4 в открытый трехмерный каркас $[\text{Ag}(\text{In}, \text{Ag})(\text{MoO}_4)_3]_{3\infty}$, в полостях которого находятся ионы рубидия (рис. 6, а). Кроме того, почти пустые тригональные призмы $\text{Ag}(2)\text{O}_6$ (заселенность 1.2 %) связывают общими противоположными гранями два смежных вдоль оси c димера $[\text{Ag}(\text{In}, \text{Ag})\text{O}_9]$ в дискретные линейные пятичленные многогранные стержни. Как видно из рис. 6, а, призмы $\text{Ag}(1)\text{O}_6$ и $\text{Ag}(2)\text{O}_6$ располагаются на уровнях $z \approx 1/12, 1/4, 5/12, 7/12, 3/4, 11/12$, что может обеспечить возможности для двумерной ионной проводимости по серебру. Это подтвердили результаты изучения электрофизических свойств данного соединения ($\sigma = 1.1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 720 К, $E_a = 0.4$ эВ; рис. 10, б, на стр. 19).

$\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ продолжает серию ромбоэдрических каркасных тройных молибдатов с $a \approx 9\text{--}10$ Å и большими параметрами c . В частности, подобным строением обладают $\text{Na}_{0.625}\text{Zn}_{0.625}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$ [11] типа NASICON, $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$ [12], $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$ [13], $\text{K}_5\text{Pb}_{0.5}\text{Hf}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ [14], $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ [15] и изоструктурные им соединения. Эти кристаллические структуры могут быть представлены в виде наборов многогранных стержней вокруг тройных осей, соединенных через общие кислородные вершины с мостиковыми тетраэдрами MoO_4 с образованием открытых трехмерных каркасов из октаэдров MO_6 и тетраэдров MoO_4 . Внутрикрасное пространство может быть пустым или занятым крупными катионами, находящимися в общих положениях. Структура $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ наиболее близка структуре $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ [15].

Полученный нами в результате исследования системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ тройной молибдат $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ является моноклинным производным ($Z = 8$)⁴

³ Монокристалл получен из шихты, соответствующей номинальному составу $\text{Ag}_9\text{Rb}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$.

⁴ Кристаллографические характеристики определены по монокристалльным данным (кристаллы получены кристаллизацией собственного расплава).

натриевого аналога. Преобразование осей по матрице $\begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & 0 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \end{pmatrix}$ дает псевдоромбоэдрическую ячейку для $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$, сопоставимую с ячейкой $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$. Отметим, что в отличие от $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ тройные молибдаты $M\text{Cs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Na}, \text{Ag}$) обладают нецентросимметричным строением, о чем свидетельствуют и данные РСА (в случае натриевой соли), и результаты исследования методом ГВГ ($I_{2W}/I_{2W}(\text{SiO}_2) = 5$ и 25 для $\text{Na}-\text{Cs}-\text{Bi}$ [15] и $\text{Ag}-\text{Cs}-\text{Bi}$ соответственно). По-видимому, различие в строении обусловлено как присутствием в $M\text{Cs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Na}, \text{Ag}$) более крупных катионов Cs^+ и Bi^{3+} , так и спецификой электронной структуры висмута (наличием у него неподеленной электронной пары).

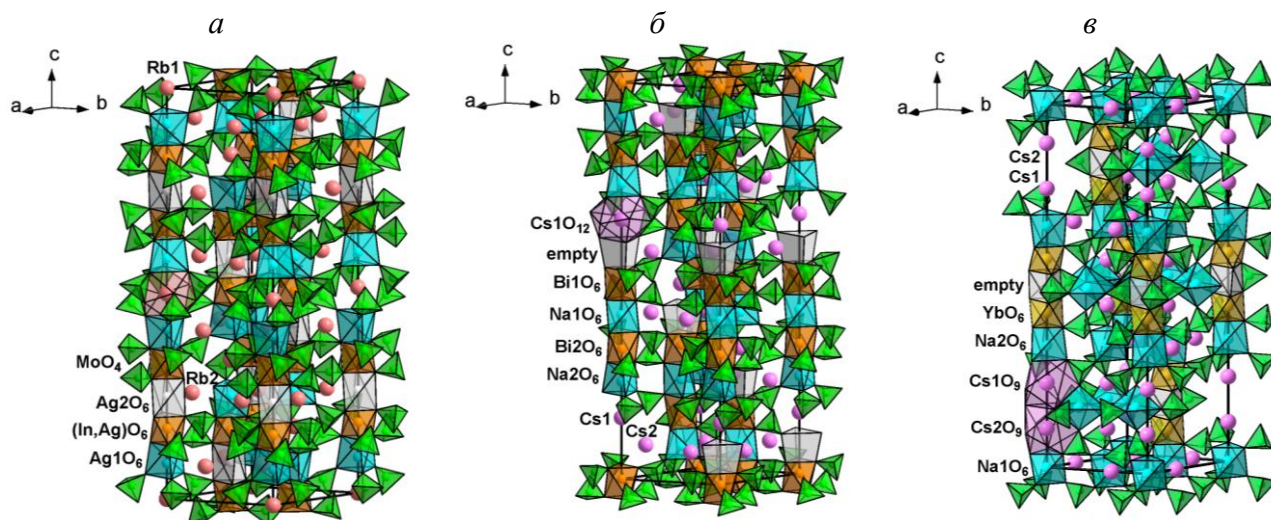


Рисунок 6. Кристаллические структуры (проекция на плоскость (212)):

(а) $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$; (б) $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ [15]; (в) $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$ [12]

Рисунок 6 наглядно демонстрирует и определенную общность структур $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_2\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ со структурой тройных молибдатов, принадлежащих к СТ $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$ [2, 12]. Изоформульные последним фазам $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) формируют еще одну группу серебросодержащих тройных соединений одно-трехвалентных металлов с тетраэдрическими оксоанионами и получены нами в серебросодержащих системах с цезием (рубидием) и скандием, а также с рубидием и железом (табл. 2). Кроме того, такой состав реализуется в вольфраматной системе с участием серебра, рубидия, скандия. В однофазном поликристаллическом состоянии $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$ ($MR\text{Э} = \text{RbScMo}, \text{RbScW}, \text{CsScMo}, \text{RbFeMo}$) синтезированы 60–80 часовым отжигом стехиометрических смесей средних солей при 400–450 ($MR\text{Э} = \text{RbScMo}$), 450–500 (RbScW), 400–410 (CsScMo), 400–430°С (RbFeMo). Плавятся полученные соединения при температурах 503, 509, 443 и 456°С соответственно.

Уточнение структур $\text{Ag}_5M_7R_2(\text{ЭO}_4)_9$ по порошковым данным методом Ритвельда, используя в качестве исходных параметров координаты базисных атомов соответствующего натрийсодержащего молибдата, имело успех лишь в случае $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ (табл. 1). На рентгенограммах остальных образцов фиксировались слабые ($I/I_0 \leq 2$) рефлексy, не индексируемые в рамках данной модели, что позволяет

предполагать наличие некоторых структурных искажений, приводящих к понижению симметрии.

В структуре $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ атомы Mo координированы тетраэдрически, Sc – октаэдрически, катионы Ag(1) и Ag(2) обладают тригонально-призматической координацией, Ag(3) имеет весьма искаженное октаэдрическое окружение. Октаэдры ScO_6 и $\text{Ag}(2)\text{O}_6$ соединяются общими гранями с Ag(1)- и Ag(3)-полиэдрами и далее с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены ионы цезия с КЧ = 9 и 8.

Два соединения состава $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ выявлены в системах $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{–Rb}_2\text{ЭO}_4\text{–Sc}_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) (локализованы в точке пересечения разрезов $\text{AgRb}_3(\text{ЭO}_4)_2\text{–RbSc}(\text{ЭO}_4)_2$ и « AgRbЭO_4 »–« $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{ЭO}_4)_3$ »). В однофазном поликристаллическом состоянии они синтезированы по керамической технологии отжигом средних солей: 450–470°C, 60–80 ч (Mo); 450–500°C, 100–120 ч (W); кристаллы получены раствор-расплавной кристаллизацией в условиях спонтанного зародышеобразования из шихты номинальных составов $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Ag}_4\text{Rb}_5\text{Sc}(\text{WO}_4)_6$. По монокристалльным данным определены кристаллографические характеристики молибдата ($a = 17.8277(6)$, $b = 10.3699(4)$, $c = 23.9725(8)$ Å); структурная характеристика осуществлена на примере вольфрамата (кристалл состава $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$, $x \approx 0.11$). Установлено, что соединение является родоначальником нового структурного типа. В структуре выделяются «фонарики» $[\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9]^{12-}$ из двух октаэдров ScO_6 и трех мостиковых WO_4 -тетраэдров, дополнительно скрепленные тремя «гантелями» AgO_2 . Такие группы $\{\text{Ag}_3[\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9]\}^{9-}$ вместе с частью ионов Rb^+ образуют параллельные (001) глазеритоподобные слои, между которыми располагаются оставшиеся ионы рубидия с КЧ = 7–9 (рис. 7). Необычной чертой структуры являются почти линейные цепочки из семи неполностью занятых и близко расположенных позиций Rb(3a)–Rb(3d), вытянутые примерно вдоль оси b . Такие позиции могут быть частью двумерной сети катионного транспорта в плоскости (001).

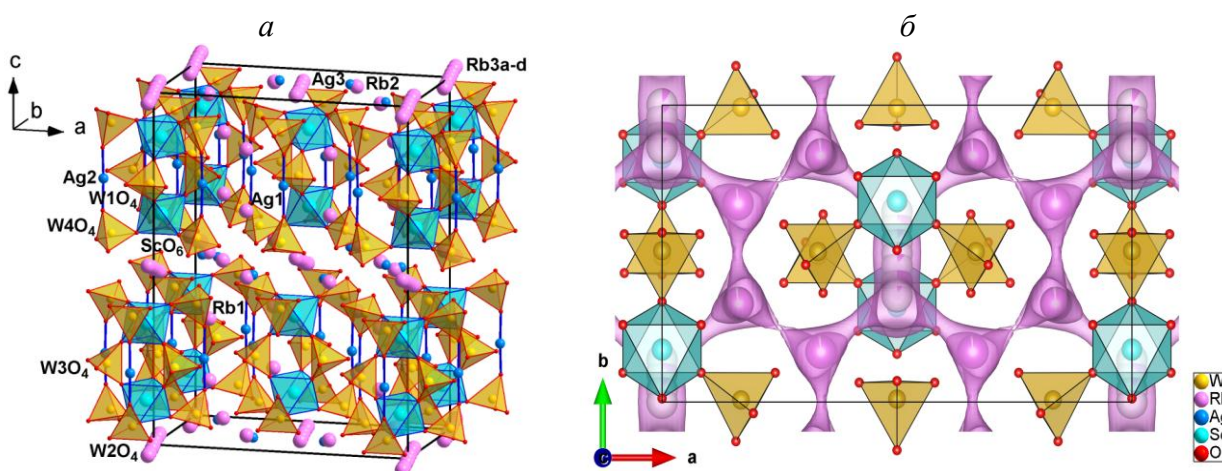


Рисунок 7. Структура $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ ($x \approx 0.11$): (а) аксонометрическая проекция; (б) карта изоповерхности (розовая) ионов Rb^+ при СВУ = 1.37 вал. ед. в проекции на (001).

Этот вывод подтвержден расчетными картами сумм валентных усилий⁵.

Поскольку подвижность серебра будет в значительной мере блокирована присутствием крупных ионов рубидия, осуществляющих движение по тем же транспортным путям, особенности структуры рассматриваемого соединения позволяют ожидать проводимости, осуществляемой преимущественно за счет ионов рубидия (хотя некоторое участие Ag^+ в ионном транспорте также нельзя исключать).

Результаты тестирования этих фаз методом ГВГ свидетельствуют о центросимметричности их структур, что согласуется с результатами структурных исследований. Элементный состав, определенный методом РФЛА, удовлетворительно согласуется с вычисленными значениями.

Прослеживается определенная связь между рассматриваемой структурой и уже упоминавшимися выше структурами тройных молибдатов $M_5\text{Cs}_7R_2(\text{MoO}_4)_9$ ($M = \text{Na}$, $R = \text{Tm-Lu}$, Sc ; $M = \text{Ag}$, $R = \text{Sc}$), содержащих похожие гексагональные слои димеров $[R_2(\text{ЭO}_4)_9]$ (рис. 8).

Существование еще одного тройного молибдата зафиксировано в области, богатой молибдатом калия, системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, но определить состав этой фазы и хотя бы первично ее характеризовать на данном этапе нам не удалось.

Всего в результате проведенных исследований выявлен 21 новый тройной молибдат и два тройных вольфрамата, 13 из них получены в однофазном состоянии. Как и в случае аналогичных натриевых систем наибольшее количество серебросодержащих тройных молибдатов (вольфраматов) формируют индий и скандий. Нами выявлен и синтезирован только один серебросодержащий тройной молибдат, в состав которого входит трехвалентный элемент, по размеру меньший скандия: это $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_9$, структурно родственной изоформульным молибдатам $M'_5M''_7R_2(\text{MoO}_4)_9$ ($M' = \text{Ag}$, Na) с другими трехзарядными катионами. И хотя триангуляция систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}$, Cr , Ga , Al) не проведена из за наличия обширных неквазитройных полей, обусловленных сложным характером фазовых равновесий на элементах ограничения, изучение их методом «пересекающихся разрезов», дополненного установлением фазового состава большого числа образцов, не лежащих в точках пересечения разрезов, позволяет с высокой степенью надежности говорить об отсутствии в них в условиях

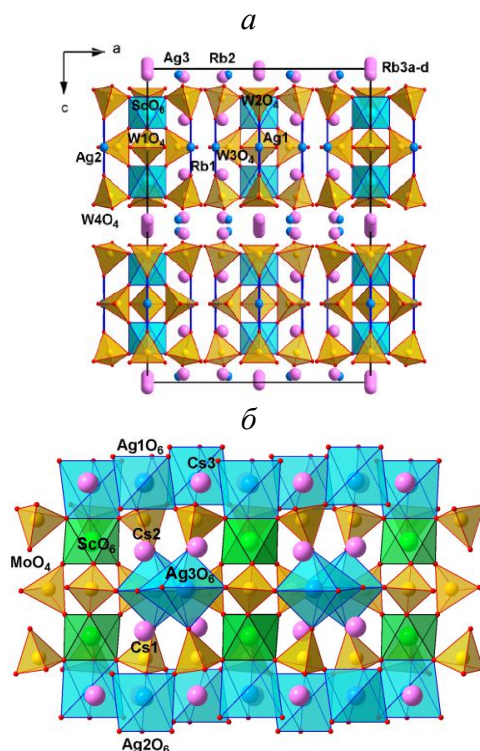


Рисунок 8. Слои димеров $[R_2(\text{ЭO}_4)_9]$ в структурах $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ (а), $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ (б).

⁵ Построение и анализ карт суммы валентных усилий выполнены к.х.н. Юдиным В.Н. (ИНХ им. А.В. Николаева, Новосибирск), программа расчета 3DBVSMAPPER [16].

эксперимента иных соединений, кроме указанного выше. Аналогичный результат получен ранее [2] и при изучении систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Al}$), в которых также установлено существование только одного тройного молибдата, правда другого состава и иной структурной организации – $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ типа аллюодита [17].

Подчеркнем, что за исключением $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) все полученные серебродержащие тройные молибдаты и вольфраматы имеют стехиометрические натриевые аналоги и, как правило, изоструктурны им или проявляют значительное структурное родство. В то же время аллюодитоподобные фазы, широко представленные как в молибдатных, так и в вольфраматных натриевых системах и обладающие высокими ионопроводящими характеристиками, в серебряных системах не образуются.

Ни в одном случае не получены также структурные аналоги соединений, формирующихся в литийсодержащих системах одно- и трехвалентных металлов.

Наряду с новыми двойными и тройными серебродержащими молибдатами и вольфраматами нами в процессе выполнения исследования выявлен новый сложный полимолибдат серебра-висмута состава $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$. Первоначально это соединение было получено в монокристаллическом состоянии (как побочный продукт при кристаллизации $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$), а потом синтезировано и по керамической технологии ($\text{Ag}_2\text{MoO}_4, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, 450\text{--}620^\circ\text{C}, 100 \text{ ч}$). $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ плавится при 804°C и, согласно результатам РСА, кристаллизуется в пр. гр. $P4/nnc$ (табл. 1), формируя новый структурный тип. Характерной особенностью структуры этого соединения является статистическое заселение атомами серебра и висмута координационных полиэдров с КЧ = 8 (квадратная антипризма и искаженный куб). Атомы Мо координированы тетраэдрически. Кроме атомов кислорода, связанных с молибденом, имеется дополнительный атом кислорода, окруженный по тетраэдру четырьмя связанными по ребрам искаженными кубами $(\text{Bi},\text{Ag})_2\text{O}_8$, образующими как бы фрагмент структуры флюорита CaF_2 . Кластеры из кубов $(\text{Bi},\text{Ag})_2\text{O}_8$ соединяются в структуре по общим ребрам с $(\text{Bi},\text{Ag})_1\text{O}_8$ -антипризмами и MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас (рис. 9).

Отметим, что $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ не попадает в субсолидусную область системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Попытки получения аналогичных соединений с соразмерными висмуту лантаноидами или подобных вольфрамовых фаз оказались безуспешными. Тем не менее, расширение данного структурного типа, по-видимому, возможно за счет осуществления соответствующих изо- и гетеровалентных замещений.

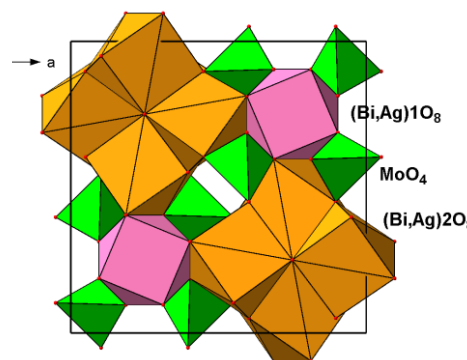


Рисунок 9. Проекция структуры $\text{Ag}_3\text{Bi}_7(\text{MoO}_4)_8\text{O}_4$ на плоскость (001).

Полученные и изученные в настоящей работе соединения плавятся инконгруэнтно, большинство из них имеют сложные составы и каркасное строение. Отличительной особенностью структур многих из них является разупорядочение и расщепление позиций однозарядных катионов. В частности, расщепление позиции К/Ag обнаружено в структуре $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$. Единственный известный пример замещения ионов K^+ в молибдатах ионами Ag^+ ранее описан только для тройного молибдата $\text{AgKCu}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ [18]. Расщепление позиций Rb/Ag в вольфраматах и молибдатах выявлено впервые. Оно обнаружено в структурах $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$, ($x \approx 0.11$). Отметим, что разупорядочение и расщепление позиций крупных однозарядных катионов встречается нечасто и, как правило, рассматривается как способность структуры к потенциальной ионной проводимости и/или сегнетоэлектричеству.

Результаты изучения электрофизических свойств синтезированных нами тройных молибдатов и вольфраматов подтверждают выводы, сделанные на основании анализа структуры о возможности проявления большинством из них повышенной ионной проводимости. Установлено наличие фазовых переходов, которые, исходя из существования температурных гистерезисов, можно интерпретировать как размытые фазовые переходы первого рода. После переходов значения проводимости достигают, как правило, величин 10^{-3} – 10^{-2} См/см при $E_a = 0.7$ – 0.3 эВ (рис. 10).

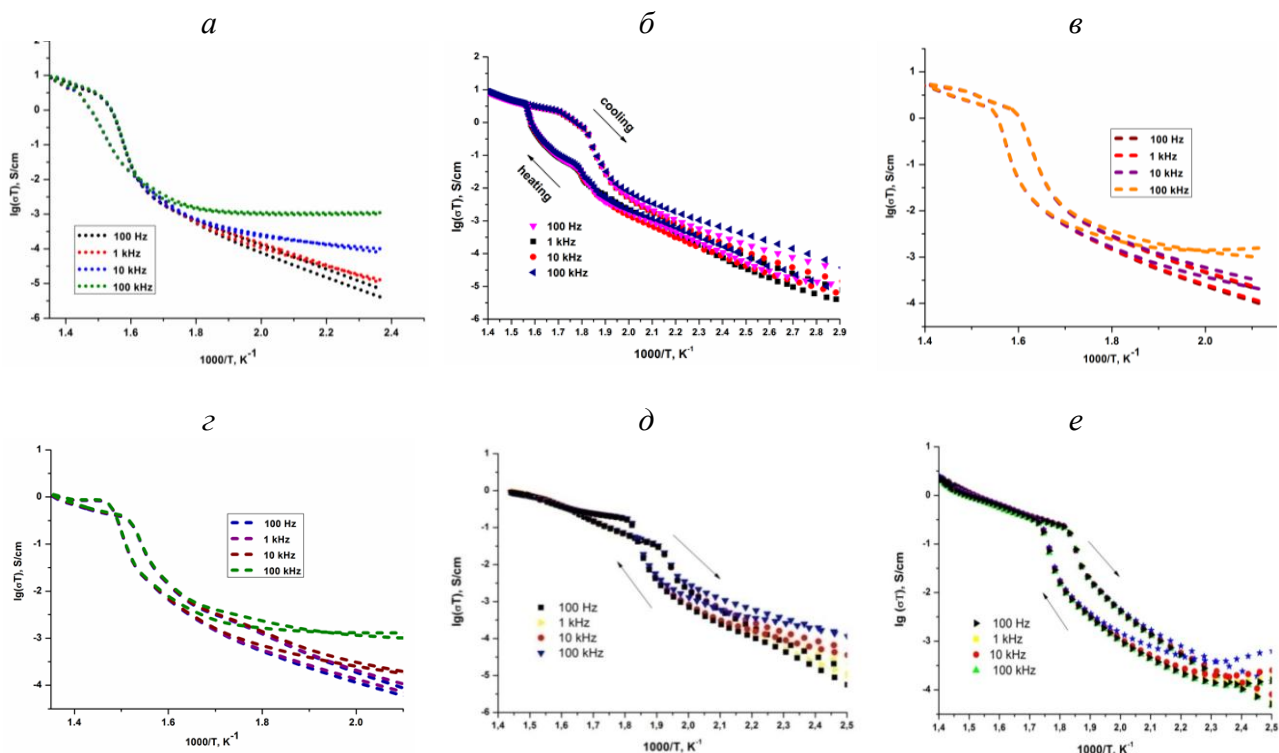


Рисунок 10. Температурные зависимости проводимости $\text{Ag}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$ (а); $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ (б); $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ (в); $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ (г); $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ (д); $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ (е).

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют $\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$), причины высокой ионной проводимости которых рассмотрены выше. Напомним, что согласно анализу структуры, подкрепленному

данными карт СВУ, наибольшую роль в проводимости $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ играют ионы рубидия, а достигаемые в $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ величины σ , равные $1.8 \cdot 10^{-3}$ (690 К, W) и $1.1 \cdot 10^{-3}$ См/см (670 К, Mo) при $E_a = 0.3$ эВ, существенно превышают характеристики трехмерного переноса рубидия в пирохлороподобном $\text{Rb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Te}_{1.5})\text{O}_6$ ($\sigma = 8.63 \cdot 10^{-6}$ См/см при 773 К) [19] и сравнимы с таковыми в сегнетоэлектрическом пирохлоре RbNbWO_6 ($\sigma = 1.0 \cdot 10^{-3}$ См/см при 500 К) [20].

В рамках данной работы системы $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$ в полном концентрационном диапазоне не изучались. Как правило, исследовалось 6–12 образцов; при этом основное внимание уделялось установлению фазового состава отожженных препаратов – стехиометрических аналогов тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных элементов. Изучение ограничили образцами систем с висмутом, лантаноидами (Dy, Yb), индием, скандием и железом. Поскольку тройные серебро- и натрийсодержащие молибдаты с крупными редкоземельными элементами, хромом, галлием и алюминием не обнаружены (табл. 2), возможность образования вольфраматов с этими трехвалентными металлами на данном этапе не исследовалась.

Единственная вольфраматная система, в которой зафиксировано образование соединений – $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}Rb_2\text{WO}_4\text{--}Sc_2(\text{WO}_4)_3$. В ней получены описанные выше тройные вольфраматы составов $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ и $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$. Известно, что вольфраматные системы, как правило, характеризуются меньшим количеством промежуточных фаз, чем системы молибдатные, что обусловлено, по-видимому, меньшей склонностью вольфрама (VI) (по сравнению с молибденом) к тетраэдрической координации. Отметим, что в то время как количество простых молибдатов и вольфраматов различается незначительно, число двойных вольфраматов уже почти вдвое меньше количества двойных молибдатов. И хотя изучение нами вольфраматных систем $\text{Ag}_2\text{WO}_4\text{--}M_2\text{WO}_4\text{--}R_2(\text{WO}_4)_3$ нельзя считать завершенным и, возможно, в дальнейшем в них будут обнаружены и другие тройные соединения, тот факт, что тройных вольфраматов существенно меньше, чем тройных молибдатов, формирующихся в аналогичных системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$, сомнений не вызывает. Таким образом, результаты наших исследований подтверждают наличие тенденции увеличения количественного разрыва молибдатов и вольфраматов по мере усложнения состава соединений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые рентгенографически исследованы системы $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$). Установлено существование пяти новых фаз: $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{ЭO}_4)_4$ ($x = 0\text{--}0.4$) ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$), $\sim\text{AgKM}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0\text{--}0.10$), $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$, пополнивших семейство двойных молибдатов и вольфраматов одно-одновалентных элементов.
2. Впервые изучены системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; R$ – трехвалентный металл) и построены субсолидусные фазовые диаграммы

тринадцати из них; выявлено образование 21 тройного молибдата, в однофазном поликристаллическом состоянии получено 11 соединений. Изучена возможность образования тройных вольфраматов – формульных аналогов тройных молибдатов, и получено два новых соединения.

3. Получены пригодные для структурного анализа монокристаллы сложных молибдатов и вольфраматов составов $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$, $\text{Ag}_{1+x}\text{K}_{7-x}(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.32$), $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.19$), $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ag}_{1+3x}\text{Rb}_2\text{In}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.004$) $\text{Ag}_{3+x}\text{Rb}_{9-x}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ ($x \approx 0.11$) и определено строение этих фаз – представителей шести структурных типов (четыре – новые). Методом Ритвельда по порошковым данным уточнено строение $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$.
4. Разработаны режимы твердофазного синтеза выявленных соединений, определены термические и кристаллографические характеристики большинства из них.
5. Показано, что особенности строения большинства синтезированных тройных молибдатов и вольфраматов способствуют проявлению ими повышенной катионной проводимости, что экспериментально подтверждено в результате изучения электрофизических свойств представителей всех структурных типов. Установлено наличие размытых фазовых переходов первого рода, после которых значения проводимости достигают, как правило, величин 10^{-3} – 10^{-2} См/см при $E_a = 0.7$ – 0.3 эВ.
6. На основе анализа структуры, подтвержденного расчетами карт СВУ, показана возможность двумерной рубидий-ионной проводимости в $\text{Ag}_3\text{Rb}_9\text{Sc}_2(\text{ЭO}_4)_9$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$). Экспериментально установлено, что проводимость этих фаз сравнима с характеристиками трехмерного транспорта ионов рубидия в RbNbWO_6 типа дефектного пирохлора.

Цитируемая литература

1. Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. Улан-Удэ, 2008. 446 с.
2. Савина А.А. Синтез, строение и свойства новых соединений в системах Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ (R – трехвалентный металл): дис. ... канд. хим. наук. Улан-Удэ, 2013. 169 с.
3. Асыллова С.В., Савина А.А., Белых Е.П. и др. // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. III Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. С. 58.
4. Белых Е.П., Савина А.А., Солодовников С.Ф. и др. // Там же. С. 24.
5. Спиридонова Т.С., Басович О.М., Кадырова Ю.М., Хайкина Е.Г. // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. Всерос. молод. науч.-практ. конф. с межд. участием. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2011. С. 50.
6. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32. P. 721.

7. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т.1. СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. 616 с.
8. Беляев И.Н., Казанбеков Р.Г. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14, № 9. С. 2553.
9. Okada K. & Ossaka J. // Acta Crystallogr. 1980. Vol. 36, №4. P. 919.
10. Rettich R. & Müller-Buschbaum Hk. // Z. Naturforsch. 1998. Bd 53b. P. 291.
11. Лазоряк Б.И., Ефремов В.А. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32, № 3. С. 652.
12. Басович О.М., Ускова А.А., Солодовников С.Ф. и др. // Вестник БГУ. 2011. Выпуск 3. Химия, физика. С. 24.
13. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. структурной химии. 1994. Т. 35, № 3. С. 11.
14. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Сарапулова А.Е. и др. // Журн. структурной химии. 2005. Т. 46, № 4. С. 776.
15. Savina A.A., Atuchin V.V., Solodovnikov S.F. et al. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 225. P. 53.
16. Sale M. & Avdeev M. // J. Appl. Crystallogr. 2012. Vol. 45. P. 1054.
17. Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al. // J. Solid State Chem. 2014. Vol. 220. P. 217.
18. Szillat, H. & Müller-Buschbaum, Hk. // Z. Naturforsch. 1995. Vol. 50, Teil B. P. 252.
19. Castro A., Rasines I., Turrillas Synthesis X.M. // J. Solid State Chem. 1989. Vol. 80. P. 227.
20. Беляцкас Р., Григас Й., Стефанович С.Ю. // Литовский физ. сб. 1989. Т. 29. С. 202.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в рецензируемых изданиях (в журналах, индексируемых WoS и CAS):

1. **Spiridonova T.S.**, Solodovnikov S.F., Savina A.A., Solodovnikova Z.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Korolkov I.V., Khaikina E.G. Synthesis, crystal structures and properties of the new compounds $K_{7-x}Ag_{1+x}(XO_4)_4$ ($X = Mo, W$) // Acta Crystallogr. 2017. Vol. C73. P. 1071–1077.
2. **Spiridonova T.S.**, Solodovnikov S.F., Savina A.A., Kadyrova Yu.M., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Stefanovich S.Yu., Khaikina E.G. New triple molybdate $Rb_2AgIn(MoO_4)_3$: Synthesis, framework crystal structure and ion transport behavior // Acta Crystallogr. 2018. Vol. C74. P. 1603–1609.
3. Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Basovich O.M., Solodovnikova Z.A., Kadyrova Yu.M., Savina A.A., Zolotova E.S., Yudin V.N., **Spiridonova T.S.** Triple molybdates one-, one- and three (two) valence metals // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. P. 356–372.

Статьи в других изданиях и материалы конференций:

4. Кадырова Ю.М., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Басович О.М., **Спиридонова Т.С.**, Хайкина Е.Г. Новый двойной молибдат серебра-рубидия // Вестник БГУ. 2015. Вып. 3. С. 21–25.
5. Басович О.М., Осокина А.Н., Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., **Спиридонова Т.С.**, Солодовникова З.А. Фазообразование в системах Ag_2MoO_4 –

- $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Bi, Nd, Yb, Lu, In, Sc}$) // Тез. докл. Школы-конф. «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)». Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2015. С. 81.
6. Кадырова Ю.М., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А., **Спиридонова Т.С.**, Осокина А.Н., Черных К.В. Новые тройные молибдаты в системах $M'_2\text{MoO}_4\text{-}M''_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Na, Ag}$; $M'' = \text{Rb, Cs}$; $R = \text{In, Sc}$) // Тр. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Вып. 18. Т. 1. Ростов-на-Дону: Изд-во Фонд науки и образования, 2015. С. 156–157.
7. Басович О.М., Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Осокина А.Н., Солодовникова З.А., **Спиридонова Т.С.** Новый двойной оксимолибдат $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «II Байкальский материаловедческий форум». Ч. 1. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. С. 34.
8. Кадырова Ю.М., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А., **Спиридонова Т.С.**, Черных К.В. Новые фазы в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Там же. С. 68.
9. **Спиридонова Т.С.**, Кадырова Ю.М., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г. Новые двойные молибдаты и вольфраматы серебра и щелочных металлов // Матер. Всерос. науч.-практ. конф. «Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования» (20 апреля 2016 г., г. Улан-Удэ). Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2016. С. 168.
10. **Спиридонова Т.С.**, Солодовников С.Ф., Савина А.А., Солодовникова З.А., Кадырова Ю. М., Хайкина Е. Г. Новые соединения состава $\text{AgK}_7(\text{ЭO}_4)_4$ ($\text{Э} = \text{Mo, W}$) // Проблемы устойчивого развития региона: VIII шк.-семинар молодых ученых России: матер. докл. (23–27 июня 2016 г., Улан-Удэ). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. С. 298.
11. Черных К.В., **Спиридонова Т.С.**, Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Кадырова Ю.М., Хайкина Е.Г. Новые фазы в системах $\text{Ag}_2\text{XO}_4\text{-Rb}_2\text{XO}_4\text{-R}_2(\text{XO}_4)_3$ ($R = \text{In, Sc}$; $X = \text{Mo, W}$) // Там же. С. 325.
12. **Спиридонова Т.С.**, Савина А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Белов Д.А., Кадырова Ю.М., Лазорьяк Б.И., Хайкина Е.Г. Новые тройные молибдаты и вольфраматы одно- и трёхвалентных элементов со свойствами активных диэлектриков // Матер. VI Межд. конф. с элементами науч. шк. для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 3–7 октября 2016) / Сб. матер. М: Изд-во ИМЕТ РАН, 2016. С. 311.
13. **Спиридонова Т.С.**, Кадырова Ю.М., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г. Синтез, структура и свойства тройных молибдатов и вольфраматов в системах $\text{Ag}_2\text{XO}_4\text{-Rb}_2\text{XO}_4\text{-Sc}_2(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo, W}$) // Тез. докл. XXVII Рос. молод. науч. конф., посв. 175-летию со дня рождения проф. Н.А. Меншуткина «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 26–28 апреля 2017 г.). Екатеринбург, 2017. С.192.

14. **Спиридонова Т.С.**, Черных К.В., Кадырова Ю.М., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Юдин В.Н., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г. Тройные серебросодержащие молибдаты и вольфраматы индия и скандия: синтез, строение, функциональные свойства // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: матер. III Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием, (Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г.). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН; 2017. С. 37.
15. **Спиридонова Т.С.**, Савина А.А., Солодовников С.Ф., Кадырова Ю.М., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г. Тройные молибдаты $M'M_2R(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Na}, \text{Ag}; M'' = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}; R = \text{Bi}, \text{In}$): синтез, строение, свойства // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «III Байкальский материаловедческий форум». Ч. I. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН; 2018. С. 117.
16. Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., Савина А.А., Котова И.Ю., **Спиридонова Т.С.**, Кадырова Ю.М., Солодовникова З.А., Золотова Е.С. Поиск, синтез, строение и свойства тройных вольфраматов // Там же. Ч. II. С. 150.
17. Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., Басович О.М., Савина А.А., Кадырова Ю.М., Солодовникова З.А., **Спиридонова Т.С.**, Цыренова Г.Д. Натрий- и серебросодержащие тройные молибдаты одно- и трехвалентных металлов // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в пяти томах. Екатеринбург: Изд-во Уральского отд. РАН, 2016. Т. 2b. С. 153.
18. Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., Савина А.А., Котова И.Ю., Кадырова Ю.М., **Спиридонова Т.С.**, Солодовникова З.А. Синтез, строение и свойства тройных вольфраматов – новой группы сложнооксидных соединений // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2а: тез. докл. Санкт-Петербург, 2019 г. С. 116.
19. **Спиридонова Т.С.**, Солодовников С.Ф., Савина А.А., Солодовникова З.А., Кадырова Ю.М., Хайкина Е.Г. Двойные молибдаты и вольфраматы одно- и двухвалентных металлов // Проблемы устойчивого развития региона: IX шк.-семинар молодых ученых России: матер. докл. (3–7 июля 2019 г., г. Улан-Удэ) [Электронное ресурс]. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2019. С. 254–255.

Автор признателен своим коллегам, соавторам, коллективу лаборатории оксидных систем БИП СО РАН. Особая благодарность автора д.х.н. Е.Г. Хайкиной, д.х.н., профессору С.Ф. Солодовникову, к.х.н. З.А. Солодовниковой, к.х.н. О.М. Басович, к.х.н. А.А. Савиной, к.х.н. Ю.М. Кадыровой.