

На правах рукописи

ЮДИН Василий Николаевич

**СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
Солодовников Сергей Федорович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, заведующая лабораторией
Бубнова Римма Сергеевна
ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
г. Санкт-Петербург

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Зырянов Владимир Васильевич
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «20» июня 2018 года в 12-00час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «26» апреля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Поиск новых функциональных твердофазных неорганических материалов на базе развития представлений о связях их структуры и свойств – одно из магистральных направлений современной химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения. Наибольшее внимание уделяется синтезу, изучению строения и свойств сложных оксидов, среди которых значимое место занимают молибдаты различного состава, постоянный интерес к которым поддерживается благодаря наличию у них широкого спектра функциональных свойств – каталитических, лазерных, нелинейно-оптических, сегнетозлектрических, ионопроводящих и других. В последние два десятилетия произошел сдвиг центра внимания исследований с простых и двойных молибдатов на тройные, среди которых наиболее многочисленны тройные молибдаты, структура которых благоприятна для катионной проводимости. К ним, в частности, относятся фазы переменного состава $A_{1-x}M_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$ ($A = Na, Ag, M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, R = In, Cr, Fe$) типа NASICON с величинами ионной проводимости $10^{-3}-10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а также близкие по строению к натрий-ионному проводнику $II-Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ тройные молибдаты $K_{3+x}Li_{1-x}M_4(MoO_4)_6$ ($M = Co, Mn, Mg$) и $K_3NaM_4(MoO_4)_6$ ($M = Co, Mg, Ni$).

Представляют интерес и двойные молибдаты $Na_{4-2x}M_{2+x}(MoO_4)_3$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$) со структурой аллюодита $Na_2(Fe^{3+}, Mn^{2+})_3(PO_4)_3$, обладающие заметной ионной проводимостью, а также рассматриваемые в качестве катодных материалов для Na-ионных аккумуляторов. Переменный состав этих соединений делает их перспективными для различных модификаций, улучшающих функциональные свойства. Поэтому дальнейшее изучение тройных систем с молибдатами двухвалентных металлов, натрия и других щелочных элементов может представлять определенный интерес с точки зрения поиска новых твердых электролитов. Помимо физико-химических аспектов изучения данных систем важное значение имеют рентгеноструктурные исследования образующихся в них соединений, дающие возможность получить точные кристаллохимические данные о глубоких взаимосвязях между составом, строением и свойствами фаз и помогает разрабатывать на основе этих знаний новые неорганические функциональные материалы.

Степень разработанности темы. В последние годы получено множество тройных молибдатов со щелочными, двух-, трех- и четырехвалентными металлами, однако тройные молибдаты, содержащие наряду с двумя различными щелочными элементами двухвалентные металлы, получены сравнительно недавно при изучении тройных систем $Li_2MoO_4-A_2MoO_4-MMoO_4$ ($A = K, Rb, Cs; M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$) в ИНХ СО РАН. Тройные молибдаты из этой же группы соедине-

ний, содержащие в своем составе натрий, до сих пор были ограничены только $K_3NaM_4(MoO_4)_6$ ($M = Co, Mg, Ni$).

В основу работы заложены данные о составах, строении и свойствах двойных натрийсодержащих молибдатов семейства аллюодита. Такие фазы являются перспективными натрий-ионными проводниками, свойствами которых можно управлять за счет усложнения состава и модификации структуры путем введения крупных катионов щелочных металлов. Различные типы и степени катионных замещений в аллюодитоподобных молибдатах дают возможность непрерывного изменения и оптимизации функциональных свойств. В рамках данной работы сочетаются методы химического поискового исследования, основанного на результатах физико-химического анализа тройных систем, с первичной характеристикой полученных соединений и изучением их функциональных свойств. Полученные результаты позволят оценить перспективы применения новых фаз в технике и сравнить их физико-химические свойства со свойствами известных натрийсодержащих соединений.

Целью данной работы является получение новых тройных молибдатов в системах $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$), изучение их фазовых равновесий, строения, свойств и оценка возможности их практического применения в качестве натрий-ионных проводников.

Для достижения этой цели были решены следующие **задачи**:

— синтез образцов тройных соединений и твердых растворов в системах $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$);

— изучение фазовых равновесий в субсолидных областях данных систем;

— изучение кристаллических структур, термической стабильности и электрофизических свойств полученных соединений из указанных систем;

— модификация составов и структур полученных соединений с целью повышения их ионной проводимости.

Научная новизна. Впервые изучены фазовые равновесия в субсолидных областях тройных солевых систем $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$), построены их триангуляции, определены границы твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов, в результате чего получены новые аллюодитоподобные тройные молибдаты $Na_{10}Cs_4M_5(MoO_4)_{12}$ ($M = Mn, Co$) и $Na_{3,22}Cs_{0,28}Ni_{1,25}(MoO_4)_3$. Обнаружено существование натрийсодержащего твердого раствора на основе двойного молибдата $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ и цезийсодержащих твердых растворов на основе двойных молибдатов $Na_{4-2x}M_{2+x}(MoO_4)_3$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni$) типа аллюодита. Получены кристаллы и впервые определены структуры трех тройных молибдатов, 11 двойных молибдатов из ограняющих систем и твердых растворов на их основе, из которых структуры

$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ представляют новые структурные типы. На основе кристаллохимического анализа по методу валентных усилий и измерений электропроводности аллюодитоподобных двойных и тройных молибдатов показано, что данные фазы перспективны в качестве натрий-ионных проводников.

Практическая значимость. Полученные данные о фазовых равновесиях, областях гомогенности, структуре и различных характеристиках соединений являются основой для дальнейших исследований и могут быть использованы в базах данных, справочниках, монографиях и курсах лекций по неорганической химии, химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедению. Структурные данные ряда полученных фаз внесены в базу данных неорганических структур (ICSD) и могут использоваться для поиска кристаллохимических закономерностей в ряду соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Результаты структурных исследований и изучения свойств $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$), $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{4-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) расширяют знания о кристаллохимии и взаимосвязях состав–структура–свойства в семействе соединений типа аллюодита и могут служить базой для дизайна твердых электролитов с аналогичным строением.

Методология и методы диссертационного исследования. Основными методами изучения твердофазного взаимодействия компонентов и физико-химического анализа тройных систем, определения кристаллографических и термических характеристик полученных соединений являлись порошковая рентгенография и дифференциальный термический анализ. Триангуляция субсолидусных областей систем проводилась методом "сигнификантных точек" [1]. Определение структур двойных и тройных молибдатов выполнено методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, полученных либо по расплавной, либо по раствор-расплавной технологии. Кристаллохимический анализ возможных путей ионного транспорта осуществлялся по картам сумм валентных усилий катионов натрия, построенных с помощью специальных компьютерных программ. Исследования электрофизических свойств проведены на керамических образцах двухконтактным методом на частотах 10 Гц – 1 МГц.

На защиту выносятся:

— результаты исследования фазовых равновесий в субсолидусных областях тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$);

— условия синтеза и результаты определения основных физико-химических характеристик новых тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) и $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$, а также твердых растворов на основе двойных молибдатов $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и $\text{Na}_{4-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$);

— результаты рентгеноструктурных исследований двойных и тройных молибдатов и их кристаллохимическая интерпретация;

— результаты кристаллохимического анализа возможных путей натрий-ионного транспорта, оцененного по картам сумм валентных усилий;

— результаты исследований электрофизических свойств полученных фаз и оценка возможности их применения в качестве натрий-ионных проводников.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно подготовил и провел большую часть химических экспериментов, расшифровал кристаллические структуры и провел их кристаллохимический анализ, изучил электрофизические свойства. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на восьми научных конференциях: School-conference of young scientists and specialists «Asian Priorities in Advanced Materials» (Novosibirsk, 2012); Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012); II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014); 9-м семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014); Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015); Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015 (Новосибирск, 2015); VIII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2016); III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4-х статьях, из них 2 – опубликованы в рецензируемых российских научных журналах, и 2 – в зарубежных изданиях; все публикации входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, а также в 8 тезисах докладов всероссийских и международных конференций и школ.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов данной диссертационной работы определяется воспроизводимостью результатов твердофазного синтеза (фазовый состав образца воспроизводится при одинаковых условиях синтеза) и раствор-расплавной кристаллизации (кристаллы одного состава получены из разных опытов), согласием данных рентгенографии спеченных образцов и рентгенострук-

турного анализа кристаллов, надежностью и точностью использованных методик и оборудования, применением комплекса различных современных и апробированных физико-химических методов исследования. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в научных журналах, в том числе входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения и четырех глав (литературный обзор, две главы экспериментальной части и обсуждение результатов), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 172 наименования, и приложения. Работа изложена на 139 страницах, содержит 65 таблиц (в том числе 28 таблиц приложения) и 66 рисунков.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН в рамках бюджетных тем НИР Института по приоритетному направлению П.45 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов» и поддержана грантами РФФИ: 14-03-00298 «Дизайн сложнооксидных твердых электролитов на основе расчета карт сумм валентных усилий для мобильных ионов», 16-33-50140 «Синтез, строение и свойства натрийсодержащих тройных молибдатов семейства аллюодита», 17-03-00333 «Оптимизация состава катионных проводников на основе моделирования изоморфных замещений по методу валентных усилий».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приводится обоснование актуальности выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы по синтезу, термической стабильности и строению простых и двойных молибдатов натрия, цезия и двухвалентных металлов – исходных соединений в выбранных системах, а также сведения о димолибдатах натрия и цезия, которые

использовали для раствор-расплавной кристаллизации. В обзоре также приведены данные об известных тройных молибдатах, сгруппированные по структурным типам. В конце обзора проведен краткий анализ литературных данных и сформулированы задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** представлена характеристика исходных веществ, основного оборудования, методик синтеза и исследования полученных соединений, а также приведены методики измерений их физических свойств.

Исследование твердофазного синтеза на воздухе, фазовых равновесий и построение триангуляций субсолидусных областей тройных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) проводили в интервале температур 420–480°C по методу сигнификантных точек [1]. Параллельно выявляли области твердых растворов в системах и их протяженности, а наиболее интересные разрезы изучали по всей области концентраций, включая точки составов возможных соединений.

Изучение фазообразования в субсолидусных областях систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) было дополнено раствор-расплавной кристаллизацией, где в качестве шихты брали отожженные смеси, соответствующие составам точек пересечения разрезов, к которым в качестве растворителя добавляли димолибдаты натрия или цезия. Растворы-расплавы гомогенизировали при 500–700°C, скорость охлаждения составляла 3–5 град/ч. Кристаллизацию из собственных расплавов и из раствора в расплаве использовали также для получения кристаллов двойных молибдатов.

Рентгенографический анализ поликристаллов применяли для качественного РФА продуктов синтеза и определения областей гомогенности. Порошковые рентгенограммы снимали на дифрактометрах ДРОН-3М и Shimadzu XRD 7000S на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, границы областей гомогенности определяли по исчезновению линий примесей, а в ряде случаев – по изменению параметров решеток фаз переменного состава. Оцененная погрешность определения границ твердых растворов составляет 1–3 мол. %.

Рентгеноструктурные исследования проведены на $\text{MoK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре на четырехкружном автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором. Расшифровку и уточнение структур проводили по программам комплекса SHELX. Полученные структурные данные приведены в табл. 1.

Температуры плавления и фазовых переходов полученных соединений устанавливали с помощью **термического анализа (ДТА и синхронный термический анализ)**. ДТА выполнен на оригинальной установке в интервале температур от комнатной до 700°C, синхронный термический анализ проведен на приборе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH).

Состав некоторых кристаллических образцов определен методом **энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, EDX)** на настольном

сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа Bruker Quantax 70.

Электрофизические свойства синтезированных образцов изучены при помощи импедансметра Z-500PX двухконтактным методом при напряжении 0.5 В на частотах в диапазоне 10 Гц ÷ 1 МГц, при нагревании со скоростью 2 град/мин в интервале 25–700°C на температурной приставке оригинальной конструкции. Измерения электропроводности проведены на керамических образцах, спрессованных в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм под давлением 500 КПа. На торцевые стороны таблеток наносились омические контакты из платиновой пасты. Таблетки отжигали при температурах 400–600°C. Значения проводимости определяли путем анализа годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$. Наличие заметного вклада электродной поляризации в области низких частот указывает на преимущественно ионный характер проводимости во всех исследованных образцах.

Поиск путей натрий-ионного транспорта в изученных структурах осуществляли **методом валентных усилий** в форме $s = \exp[(r_0 - r)/B]$, где s – доля валентности атома, приходящаяся на данную связь, r_0 и B – эмпирические константы для данной пары атомов; r – данное расстояние катион-анион. Для этого были построены карты сумм валентных усилий (СВУ) [2], вычисленные с использованием компьютерной программы 3DBVSMAPPER [3] для пробных положений иона натрия в узлах сетки с шагом $\Delta x, \Delta y, \Delta z \leq 0.2 \text{ \AA}$ внутри элементарной ячейки при фиксации положений других ионов. Точки на такой карте с СВУ, близкой к формальному заряду иона, являются его вероятными положениями в структуре, а непрерывные цепочки таких позиций, проходящие через ячейку и экспериментально установленные положения мобильных ионов, являются возможными траекториями их транспорта.

В **третьей главе** приведены результаты исследования фазовых равновесий в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), изучения структур образующихся в них двойных и тройных молибдатов и электрофизических свойств соединений из данных систем.

Фазообразование в изученных тройных системах

В тройной системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ обнаружены твердые растворы на основе двойного молибдата $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [4], показано линейное изменение параметра кубической ячейки при изменении состава твердого раствора по разрезу $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8\text{--Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$. Построена триангуляция тройной системы (рис. 1), которая квазибинарными разрезами разбивается на 7 вторичных треугольников, 7 двухфазных областей и однофазную область на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

Кристаллографические данные и температуры инконгруэнтного плавления структурно изученных фаз

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки				R	Т. пл., °С
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град		
Na ₁₀ Cs ₄ Co ₅ (MoO ₄) ₁₂	<i>Pbca</i>	13.6572(3)	12.5063(3)	27.9898(5)	—	0.0295	545
Na ₁₀ Cs ₄ Mn ₅ (MoO ₄) ₁₂	<i>P 2₁/c, 4</i>	13.8597(2)	12.5719(2)	28.4209(3)	90.091(1)	0.0397	575
Na _{3.22} Cs _{0.28} Ni _{1.25} (MoO ₄) ₃	<i>C 2/c, 12</i>	36.0642(13)	13.4106(5)	7.0956(3)	90.633(1)	0.0383	655
Na _{3.39} Cs _{0.10} Mg _{1.26} (MoO ₄) ₃ ¹	<i>C 2/c, 4</i>	12.6609(5)	13.5966(5)	7.11646(3)	112.284(1)	0.0233	760
Na _{2.54} Cs _{0.50} Mn _{1.48} (MoO ₄) ₃ ¹	<i>C 2/c, 4</i>	13.3659(3)	13.6897(3)	7.1692(2)	112.727(1)	0.0147	670
Na _{3.21} Cs _{0.37} Co _{1.21} (MoO ₄) ₃ ¹	<i>C 2/c, 4</i>	13.0917(8)	13.5443(8)	7.1217(4)	112.331(2)	0.0376	610
Na _{3.36} Co _{1.32} (MoO ₄) ₃ ¹	<i>C 2/c, 4</i>	12.6381(3)	13.4888(4)	7.1244(2)	112.127(1)	0.0207	630
Cs ₃ NaZn ₂ (MoO ₄) ₄ ²	<i>I 43d, 4</i>	12.3134(1)	—	—	—	0.0121	510
Cs ₆ Zn ₅ (MoO ₄) ₈	<i>I 43d, 2</i>	12.2568(2)	—	—	—	0.0120	645
Cs ₂ Mn ₂ (MoO ₄) ₃ ³	<i>P 2₁3, 4</i>	11.0355(1)	—	—	—	0.0123	820
Cs ₂ Co ₂ (MoO ₄) ₃ ³	<i>P 2₁3, 4</i>	10.8511(2)	—	—	—	0.0100	750
Cs ₃ Na(MoO ₄) ₂ ⁴	<i>P 3m1, 1</i>	3.3461(2)	—	8.2209(3)	—	0.0131	510
Na _{1.51} Mg _{2.245} (MoO ₄) ₃ ⁵	<i>P 1̄, 2</i>	6.9577(1)	8.6330(2)	10.2571(2)	α = 106.933(1) β = 104.864(1) γ = 103.453(1)	0.0188	780
Na _{1.66} Mn _{2.17} (MoO ₄) ₃ ⁵	<i>P 1̄, 2</i>	7.0778(2)	8.8115(2)	10.4256(2)	α = 106.521(1) β = 105.639(1) γ = 103.233(1)	0.0175	880

¹ Тип аллюодита (Na, Ca)(Mn, Mg, Fe²⁺)(Fe³⁺, Mn²⁺)₂(PO₄)₃.² Тип Cs₆Zn₅(MoO₄)₈.³ Тип лангбейнита K₂Mg₂(SO₄)₃.⁴ Тип глазерита K₃Na(SO₄)₂.⁵ Тип Na₂Mg₅(MoO₄)₆.

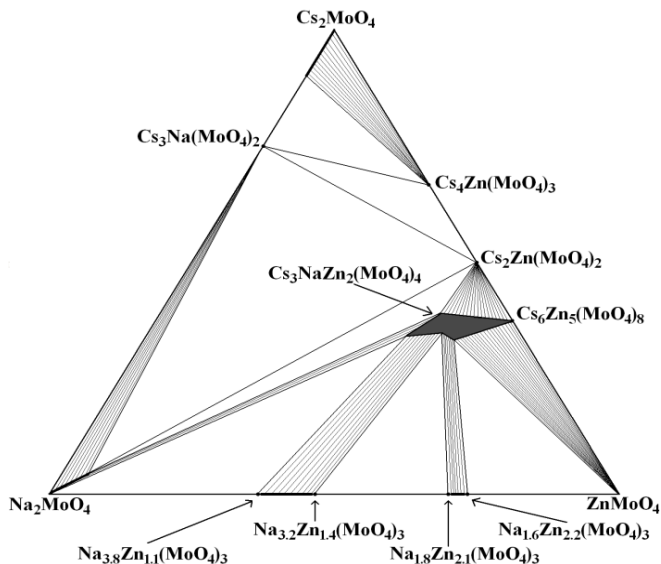


Рис. 1. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ при 480°C

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ обнаружен тройной молибдат состава $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и твердые растворы на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) со структурой типа аллюодита $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{PO}_4)_3$ [5]. Построена триангуляция системы (рис. 2), которая квазибинарными разрезами разбивается на 7 вторичных треугольников, 7 двухфазных областей и одну однофазную область на основе $\text{Na}_{4-x}\text{Co}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$.

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$ твердофазный синтез на воздухе образцов, соответствующих сигнификантным точкам, сопровождался протеканием реакций вытеснения $\text{A}_2\text{MoO}_4 + \text{MnMoO}_4 \rightarrow \text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{MnO}$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Na}$) с последующим окислением MnO до $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и плавлением смеси вследствие образования димолибдата щелочного металла, что наблюдалось ранее в двойных марганецсодержащих системах [6]. В связи с этим фазообразование в данной тройной системе изучали только методом раствор-расплавной кристаллизации. В результате обнаружены тройной молибдат состава $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и твердые растворы на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Mn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) типа аллюодита.

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ найдены твердые растворы на основе аллюодитоподобного двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$). Субсолидусная триангуляция системы (рис. 3) квазибинарными разрезами разбивается на 5 вторичных треугольников, 6 двухфазных областей и одну однофазную область на основе $\text{Na}_{4-x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$.

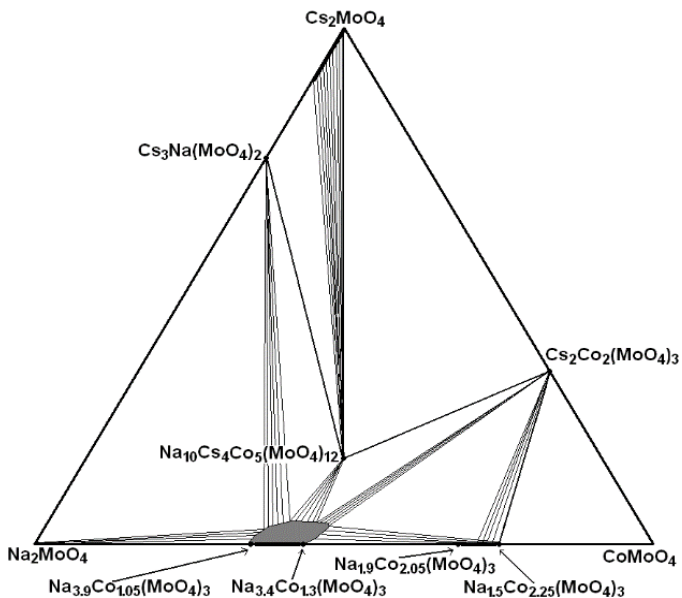


Рис. 2. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$ при 480°C

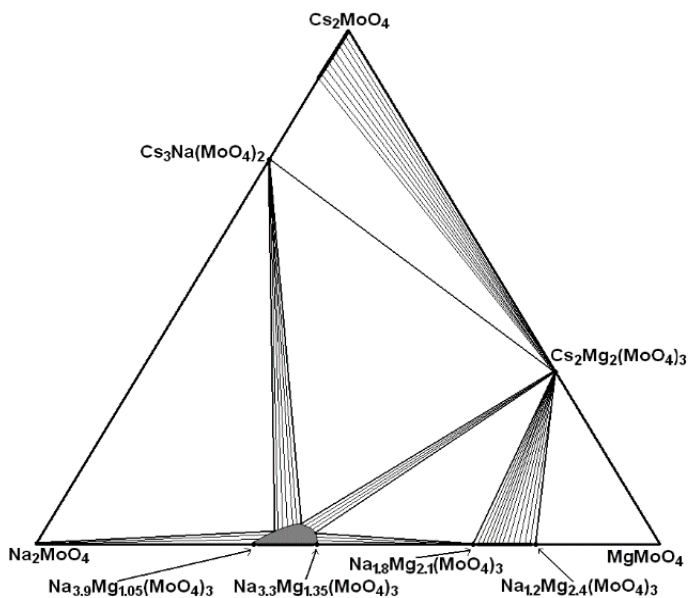


Рис. 3. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ при 480°C

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$ обнаружен тройной молибдат состава $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ и твердые растворы на основе двойного молибдата $\text{Na}_{4-x}\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) типа аллюодита. Триангуляция тройной системы (рис. 4) квазибинарными разрезами разбивается на 7 вторичных треугольников, 6 двухфазных областей и одну однофазную область на основе $\text{Na}_{4-x}\text{Ni}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$.

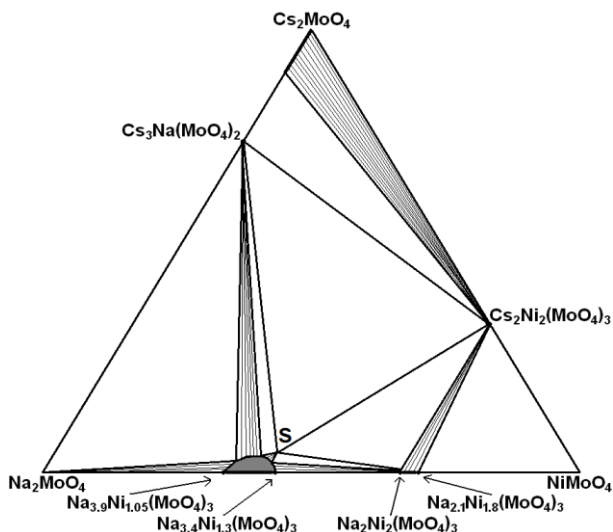


Рис. 4. Триангуляция субсолидусной области системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$ при 480°C , $S = \text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$

Структуры изученных соединений

Строение найденных нами в изученных системах тройных твердых растворов $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), изоструктурных аллюодиту, можно представить на примере структуры $\text{Na}_{3,21}\text{Cs}_{0,37}\text{Co}_{1,21}(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 5). Ее основой является трехмерный каркас из тетраэдров MoO_4 и спаренных по ребру $(\text{Co}, \text{Na})\text{O}_6$ -октаэдров, пустоты каркаса представляют собой каналы, заполненные катионами цезия и натрия с КЧ = 6 и 8 (рис. 5, а). Структуру можно разделить на два вида слоев, параллельных (100): слой из пар октаэдров $(\text{Co}, \text{Na})\text{O}_6$ и MoO_4 -тетраэдров (рис. 5, б) и слой, содержащий ленты из соединенных ребрами октаэдров $\text{Na}(1)\text{O}_6$, которые обрамлены октаэдрами $\text{Na}(2)\text{O}_6$ и чередуются с лентами $(\text{Na}, \text{Cs})(3)\text{O}_8$ полиэдров (рис. 5, в). В двойных молибдатах $\text{Na}_{4-x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ типа аллюодита для данной позиции характерны почти плоско-квадратная координация с дополнительными контактами $\text{Na}(3)\text{--O}$ вплоть до 3.8 \AA , что создает пространство для вхождения более крупных катионов цезия. Объемы элементарных ячеек твердых

растворов возрастают при увеличении содержания натрия или цезия, что согласуется с увеличением ионных радиусов от M^{2+} к Na^+ и Cs^+ .

Полученные в данной работе тройные соединения $Na_{10}Cs_4M_5(MoO_4)_{12}$ ($M = Co, Mn$) и $Na_{3,22}Cs_{0,28}Ni_{1,25}(MoO_4)_3$ родственны по строению аллюодиту, но отличаются от двойных молибдатов как своей структурой, так и наличием отдельных областей существования на фазовой диаграмме.

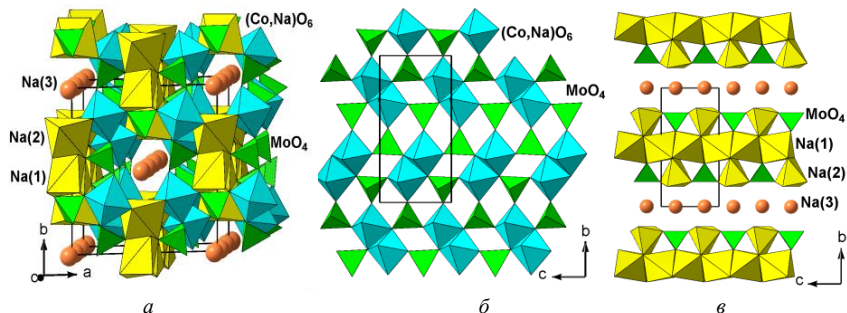


Рис. 5. Структура $Na_{3,21}Cs_{0,37}Co_{1,21}(MoO_4)_3$ типа аллюодита: общий вид (а); два вида слоев полиэдров, параллельных (100) (б) и (в)

Структура тройного молибдата $Na_{3,22}Cs_{0,28}Ni_{1,25}(MoO_4)_3$ наиболее близка к строению аллюодита и является его утроенной по объему сверхструктурой, отличаясь как изменениями заселенностей позиций (Ni, Na) и (Cs, Na), так и небольшими сдвигами ряда атомов. Связь структуры $Na_{3,22}Cs_{0,28}Ni_{1,25}(MoO_4)_3$ (рис. 6) с аллюодитом имеет вид: $a = (a' - 2c)/3$, $b = b'$, $c = c'$, где a' , b' и c' – векторы ячейки $Na_{3,22}Cs_{0,28}Ni_{1,25}(MoO_4)_3$; a , b , c – векторы ячейки аллюодита. Приведенные к ячейке аллюодита параметры этого тройного молибдата: $a = 12.870$, $b = 13.411$, $c = 7.096$ Å, $\beta = 111.56^\circ$.

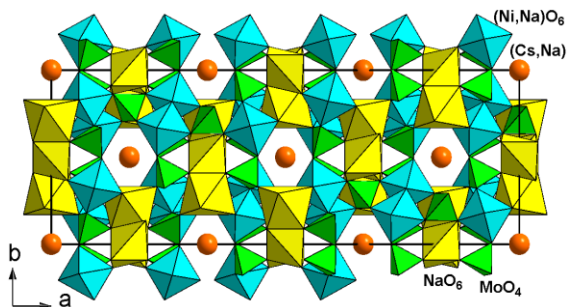


Рис. 6. Проекция структуры $Na_{3,22}Cs_{0,28}Ni_{1,25}(MoO_4)_3$ вдоль оси c

В структуре $Na_{10}Cs_4Co_5(MoO_4)_{12}$ сохранены слои (рис. 7, а), характерные для фаз типа аллюодита, однако есть и существенные отличия. В аллюодитах имеются два вида каналов: ленты из соединенных ребрами $Na(1)O_6$ -октаэдров и цепочки более крупных полиэдров натрия или цезия вокруг

позиций Na(3) (рис. 5, в). В структуре $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ эти каналы «усредняются», образуя единый слой, содержащий тройки из соединенных ребрами октаэдров NaO_6 , которые чередуются с четверками полиэдров цезия (рис. 7, б). Чередование крупных полиэдров цезия с меньшими октаэдрами натрия придает волнообразную форму этому слою вдоль плоскости (010) и сопровождается небольшими разворотами тетраэдров MoO_4 относительно их положения в исходной структуре. Описанные изменения приводят к увеличению параметра c приблизительно в 4 раза (c 7 до 28 Å), в то время как параметры a и b остаются примерно постоянными. Структура $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ отличается от строения $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ понижением симметрии до моноклинной с небольшим отклонением угла β от 90° (табл. 1). Аналогичной структурой обладают тройные молибдаты $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) [7, 8], которые образуют семейство фаз, родоначальником которого является наиболее симметричный $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

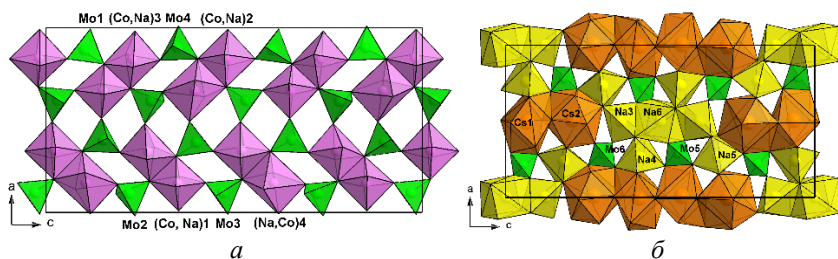


Рис. 7. Слои (а, б) структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

Кроме описанных выше аллюодитоподобных фаз получены кристаллы $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и ряда двойных молибдатов с иными структурами из ограничивающих систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$).

Подтверждена изоструктурность $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ двойному молибдату $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8 = 2\text{Cs}_3(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3(\text{MoO}_4)_4$ [4], но в первом ZnO_4 -тетраэдры полностью заселены катионами Zn^{2+} и Na^+ . Расстояние $(\text{Zn}, \text{Na})\text{--O}$ 1.992(5) Å в $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ немного длиннее связи Zn--O 1.975(8) Å в $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [4] (по нашим данным 1.953(2) Å). В пустотах каркаса из соединенных вершинами тетраэдров MoO_4 и $(\text{Zn}, \text{Na})\text{O}_4$ размещаются ионы Cs^+ с КЧ = 12 (рис. 8, а). Полученная нами модель структуры $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$, как и наши данные по структуре $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, отличаются от литературных данных [4] смещением части атомов цезия из позиции $\bar{4}$ в общую позицию и его разупорядочением относительно среднего положения (рис. 8, б).

Основу структуры $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ типа глазерита $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO_4 -тетраэдров и NaO_6 -октаэдров (рис. 9, а), которые разделены прослойками икосаэдров $\text{Cs}(1)\text{O}_{12}$ и полиэдров цезия с КЧ = 10 (рис. 9, б).

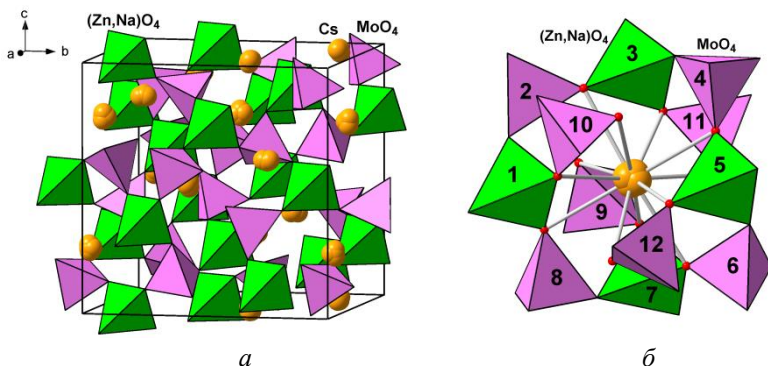


Рис. 8. Общий вид структуры $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ (а) и окружение расщепленной позиции цезия (б)

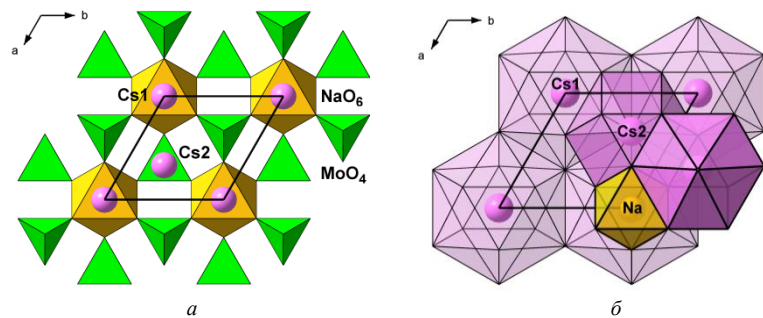


Рис. 9. Проекция структуры $Cs_3Na(MoO_4)_2$ на плоскость (001): слой тетраэдров MoO_4 и октаэдров NaO_6 (а), слой икосаэдров $Cs(1)O_{12}$ и полиэдров $Cs(2)O_{10}$ (б)

Электрофизические исследования двойных и тройных молибдатов

Наличие каналов и вакансий в структурах аллюодитоподобных двойных и тройных молибдатов создает благоприятные условия для транспорта ионов натрия, что подтверждается данными по их электропроводности. Полный список исследованных образцов, их проводимость при различных температурах и энергии активации приведены в табл. 2.

Показано, что для двойного молибдата $Na_{4-2x}Co_{1+x}(MoO_4)_3$ электропроводность растет при увеличении x , то есть с ростом числа вакансий. Электропроводность тройных твердых растворов в системах с магнием и кобальтом снижается в 2-3 раза, а энергия активации увеличивается с ростом содержания цезия, что говорит о препятствовании крупных катионов цезия натрий-ионному транспорту. Напротив, замещение части катионов натрия на более мелкие ионы лития заметно повышает электропроводность (заме-

на литием 1 % натрия в натрий-кобальтовом молибдате приводит к повышению электропроводности на 60 %, а 2 % – на 120 %). Наилучшими показателями среди твердых растворов типа аллюодита обладает состав с наибольшим содержанием лития: для $\text{Na}_{3.14}\text{Cs}_{0.12}\text{Li}_{0.06}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3$ электропроводность достигает $3.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 500°C и $E_a = 0.62$ эВ.

Т а б л и ц а 2

Электропроводность и энергия активации изученных образцов

Состав образца	σ_{300} , См/см	σ_{400} , См/см	σ_{500} , См/см	σ_{max} , См/см	T_{max} , °C	E_a , эВ
$\text{Na}_{3.24}\text{Cs}_{0.06}\text{Mg}_{1.35}(\text{MoO}_4)_3^1$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	640	0.59
$\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Mg}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3^1$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	645	0.62
$\text{Na}_{3.16}\text{Cs}_{0.18}\text{Mg}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3^1$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	640	0.66
$\text{Na}_{3.4}\text{Co}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3^1$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$	680	0.54
$\text{Na}_{3.5}\text{Co}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3^1$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	700	0.56
$\text{Na}_{3.26}\text{Cs}_{0.08}\text{Co}_{1.33}(\text{MoO}_4)_3^1$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	580	0.58
$\text{Na}_{3.20}\text{Cs}_{0.12}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3^1$	$9.3 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	590	0.63
$\text{Na}_{3.12}\text{Cs}_{0.16}\text{Co}_{1.36}(\text{MoO}_4)_3^1$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	580	0.66
$\text{Na}_{3.17}\text{Cs}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3^1$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	595	0.65
$\text{Na}_{3.14}\text{Cs}_{0.12}\text{Li}_{0.06}\text{Co}_{1.34}(\text{MoO}_4)_3^1$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	625	0.62
$\text{Na}_{3.37}\text{Li}_{0.03}\text{Co}_{1.30}(\text{MoO}_4)_3^1$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	620	0.53
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	515	0.63^2
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	500	0.78^2
$\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ (тип глазерита)	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	—	$1.2 \cdot 10^{-3}$	415	0.86^2
$\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	—	$5.8 \cdot 10^{-4}$	415	0.88^2

¹ Тип аллюодита. ² Энергия активации приведена для высокотемпературной фазы.

Для тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) обнаружены фазовые переходы при 515 и 385°C соответственно. Изучение ионопроводящих свойств данных соединений показало, что при фазовых переходах их натрий-ионная проводимость скачкообразно увеличивается (рис. 10). Электропроводность $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ достигает 10^{-3} См/см при 485°C , для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ эти значения достигают $1.1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 500°C .

Таким образом, показано, что изученные в данной работе аллюодитоподобные фазы могут представлять интерес как натрий-проводящие твердые электролиты. Кроме того, по данным [9] аллюодитоподобный двойной молибдат $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$ является перспективным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов.

Структуры соединений $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ не предполагают наличия эффективного транспорта ионов натрия, что подтверждается повышенными энергиями активации (0.86 и 0.88 эВ, соответственно).

В четвертой главе проведено обсуждение полученных в работе результатов. Установлено, что тройные молибдаты, структуры которых отличны от строения двойных молибдатов из ограничивающих систем, образуются только в системах с марганцем, кобальтом и никелем. Для всех систем, кроме системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$, характерны тройные твердые растворы $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ на основе двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}$,

Mn , Co , Ni ; $0.05 \leq x \leq 0.5$) типа аллюодита, которые образуются за счет замещения катионов натрия на катионы цезия. Объемы их ячеек монотонно возрастают при увеличении содержания в них щелочных металлов в соответствии с ростом ионных радиусов в ряду $M^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cs}^+$. Достаточно протяженные области гомогенности для данных твердых растворов позволяют варьировать их составы и натрий-проводящие свойства в широких пределах, что подтверждают электрофизические измерения.

Отличие структуры $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ от тройных твердых растворов в системах с магнием, марганцем и кобальтом позволяет выделить данное соединение в качестве тройного молибдата. Увеличение объема элементарной ячейки по сравнению с двойными аллюодитоподобными фазами можно объяснить тем, что в ряду Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катион никеля обладает наименьшим ионным радиусом для октаэдрического окружения, что приводит к большему искажению структуры аллюодита при внедрении в нее атомов цезия и последующему возникновению сверхструктуры (влияние размерного фактора). Отсутствие тройного молибдата в системе с магнием может быть связано с наиболее ионным характером связи Mg--O (магний обладает наименьшей электроотрицательностью по Полингу в ряду Mg , Mn , Co , Ni), что понижает стабильность возможных каркасов тройных фаз по сравнению с двойными молибдатами.

В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ образуется другой тип тройных твердых растворов – на основе двойного молибдата $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, где происходит заполнение вакансий путем замены катиона цинка на два кати-

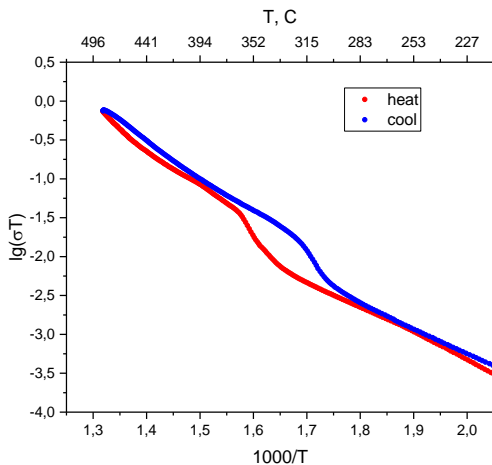


Рис. 10. Электропроводность $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$

она натрия: $Zn^{2+} + \square \rightarrow 2Na^+$, что в предельном случае приводит к составу $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$. На разрезе $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8 - Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ параметр кубической ячейки меняется линейно, что соответствует правилу Вегарда и подтверждает наличие непрерывного ряда твердых растворов. Отличие цинковой системы от остальных не является неожиданностью и объясняется склонностью цинка к тетраэдрической координации.

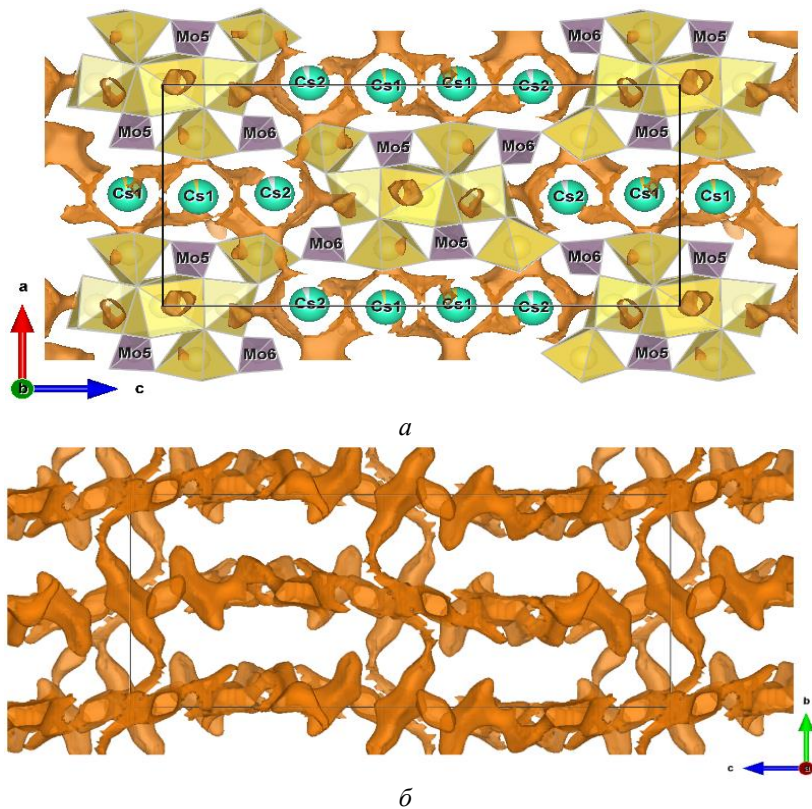


Рис. 11. Контурная поверхность СВУ = 1.4 ионов натрия для структуры $Na_{10}Cs_4Co_5(MoO_4)_{12}$: вид внутри слоя (а), между слоями (б)

Измерения электропроводности ряда полученных в данной работе фаз дополнены кристаллохимическим анализом путей транспорта ионов в их структурах с помощью построения карт СВУ, позволяющих оценивать величину потенциальных барьеров и размерность ионной проводимости. Показана возможность трехмерной натрий-ионной проводимости для $Cs_3Na(MoO_4)_2$, что подтверждается достаточно высокой электропроводностью этого соединения ($1.2 \cdot 10^{-3}$ См/см при $415^\circ C$). Показан одномерный

характер транспорта ионов натрия вдоль оси c через неполностью занятую позицию $\text{Na}(3)$ (рис. 5, a , $в$) у аллюодитоподобных двойных молибдатов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и тройных твердых растворов на их основе. Теоретически возможен и перенос ионов натрия вдоль направления b , однако он должен быть затруднен из-за полной заселенности промежуточной позиции $\text{Na}(2)$ (рис. 5, $в$).

Для тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$), благодаря описанным выше особенностям структуры (рис. 7), становится возможным двухмерный перенос ионов натрия внутри слоев, содержащих катионы натрия и цезия (рис. 11, a). Более того, из-за волнообразной формы слоев для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ при $\text{СВУ} = 1.39$ (минимальное значение среди аллюодитоподобных фаз) теоретически доступна миграция ионов натрия между слоями (рис. 11, $б$), что означает возможность трехмерной (3D) проводимости для ионов Na^+ при повышенных температурах. Эти выводы косвенно подтверждаются самой высокой электропроводностью $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ среди изученных веществ (табл. 2).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано твердофазное взаимодействие компонентов и раствор-расплавная кристаллизация фаз в тройных системах Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Показано, что в фазообразовании для данных систем, кроме системы с цинком, доминируют фазы семейства аллюодита. Построены триангуляции субсолидусных областей систем Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) при 480°C , определены протяженности областей твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов.

2. В системах Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) найдены новые тройные молибдаты $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) и $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$, относящиеся к новым структурным типам, родственным по строению аллюодиту. В системах с $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ обнаружены твердые растворы на основе двойных молибдатов типа аллюодита $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x, y \leq 0.3$), а в системе с цинком – твердые растворы на основе $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

3. Получены кристаллы и впервые определены структуры 14 фаз из тройных систем Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – MMoO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и ограняющих их двойных систем. Установлено, что ромбический тройной молибдат $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ является родоначальником семейства аллюодитоподобных тройных молибдатов, в которое также входят $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) с более низкой симметрией.

4. С помощью расчета карт сумм валентных усилий для катионов натрия определены пути натрий-ионного транспорта в изученных структурах и подтверждена преимущественно одномерная проводимость для

фаз типа аллюодита. Показано, что для структур семейства $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ возможен двух- или трехмерный характер ионной проводимости при повышенных температурах, а для двойного молибдата $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ вероятна трехмерная проводимость.

5. Впервые изучена электропроводность некоторых полученных тройных и двойных молибдатов, показан преимущественно ионный характер проводимости. Установлено, что проводимость фаз типа аллюодита падает при увеличении степени замещения натрия цезием и растет при замещении натрия на литий, а максимальная удельная проводимость достигает $1.1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 500°C для тройного молибдата $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Показана перспективность исследованных аллюодитоподобных фаз в качестве натрий-ионных проводников.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Гудкова И.А., Золотова Е.С., Юдин В.Н. Области гомогенности двойных молибдатов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ и строение триклинных $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. структ. химии. – 2013. – Т. 54. – С. 879-887.
2. Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Solodovnikov S.F., Khai-kina E.G., Basovich O.M., Korolkov I.V., Filatova I.Yu. Phase relations in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ systems, crystal structures of $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{Cs}_3\text{NaN}_2(\text{MoO}_4)_4$ // J. Solid State Chem. – 2016. – V. 233. – P. 23-29.
3. Шкерин С.Н., Упоров С.А., Юдин В.Н., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Толкачева А.С. Магнетохимическое исследование тройных молибдатов $\text{CsNa}_5\text{M}_3(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) // Журн. физич. химии. – 2016. – Т. 90. – № 11. – С. 1734-1738.
4. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Yudin V.N., Gul-yaeva O.A., Tushinova Yu.L., Kuchumov B.M. Nonstoichiometry in the Systems $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cd}$), Crystal structures of $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Na}_{3.72}\text{Cd}_{1.14}(\text{MoO}_4)_3$, crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates // J. Solid State Chem. – 2017. – V. 253. – P. 121-128.
5. Yudin V.N., Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Solodovnikov S.F., Filatova I.Yu. Study of the ternary system $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ and new triple molybdatye $\text{Cs}_3\text{NaN}_2(\text{MoO}_4)_4$ // Proc. of School-conference of young scientists and specialists «Asian Priorities in Advanced Materials». – Novosibirsk, Russia, 2012. – P. 57-58.
6. Юдин В.Н., Золотова Е.С., Корольков И.В., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Филатова И.Ю. Фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ и структура нового тройного молибдата $\text{Cs}_3\text{NaN}_2(\text{MoO}_4)_4$ // Матер. Всероссийской научной конференции

- с международным участием «Байкальский материаловедческий форум»: Тез. докл. – Улан-Удэ, 2012. – Ч. 2. – С. 176-178.
7. Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Гудкова И.А. Субсолидусные фазовые равновесия в системе $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-NiMoO_4$ и структура $CsNa_5Ni_3(MoO_4)_6$ // II Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы»: Тез. докл. – Улан-Удэ, 2014. – С. 122-123.
 8. Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Гудкова И. А. Фазообразование и строение тройных молибдатов в системе $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-NiMoO_4$ // 9-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С 151.
 9. Юдин В.Н., Золотова Е.С., Шкерин С.Н., Толкачева А.С., Упоров С.А., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф. Строение и свойства тройных молибдатов $CsNa_5M_3(MoO_4)_6$ ($M = Ni, Co, Mn$) // Матер. Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум»: Тез. докл. – Улан-Удэ, 2015. – С. 146-148.
 10. Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Толкачева А.С. Фазообразование, строение и свойства тройных молибдатов в системе $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-CoMoO_4$ // Тез. докл. Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015: Тез. докл. – Новосибирск, 2015. – С. 139.
 11. Солодовников С.Ф., Савина А.А., Юдин В.Н., Белов Д.А., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Спиридонова Т.С., Комаров В.Ю., Хайкина Е.Г., Лазорьяк Б.И. Новые аллюодитоподобные молибдаты (вольфраматы) // VIII Национальная кристаллохимическая конференция: Тез. докл. – Суздаль, 2016. – С. 237.
 12. Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Стефанович С.Ю. Фазообразование в системе $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-MgMoO_4$, строение и свойства твердых растворов типа аллюодита // Эколого-безопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: Матер. III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2017. – С. 41-43.

Список цитируемой литературы:

- [1] Niepel L., Malinovsky M. Triangulation of phase diagrams // Chem. zvesti. – 1978. – V. 32. – N 6. – P. 810-820.
- [2] Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – P. 6858-6919.

- [3] Sale M., Avdeev M. 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – V. 45. – P. 1054-1056.
- [4] Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. Синтез и кристаллическая структура цезий-цинкового молибдата $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8 = 2 \text{Cs}_3(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3(\text{MoO}_4)_4$ // *Кристаллография.* – 1987. – Т. 32. – № 3. – С. 618-622.
- [5] Moore P.B. Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals // *Amer. Miner.* – 1971. – V. 56. – N 11-12. – P. 1955-1975.
- [6] Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Синтез и свойства двойных молибдатов марганца(II) с рубидием и цезием // *Журн. неорган. химии.* – 1995. – Т. 40. – № 2. – С. 223-226.
- [7] Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A., Basovich O.M., Solodovnikova Z.A., Pokholok K.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Khaikina E.G. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ // *J. Solid State Chem.* – 2014. – V. 220. – P. 217-220.
- [8] Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A., Solodovnikova Z.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Khaikina E.G. New alluaudite-related triple molybdates $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$): synthesis, crystal structures and properties // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 5450-5457.
- [9] Gao J., Zhao P., Feng, K. $\text{Na}_{2,67}\text{Mn}_{1,67}(\text{MoO}_4)_3$: A 3.45 V alluaudite-type cathode candidate for sodium-ion batteries // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 940-944.

Благодарности. Автор выражает свою искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору С.Ф. Солодовникову – за всестороннюю помощь и поддержку, к.х.н. Е.С. Золотовой и к.х.н. З.А. Солодовниковой – за помощь в планировании и проведении экспериментальных работ, Е.М. Саранчиной – за помощь в проведении экспериментов, Н.И. Алфёровой – за помощь в получении плотных керамик, О.В. Матвееву и к.х.н. И.В. Королькову – за съемку и обработку порошковых дифрактограмм, к.х.н. И.А. Гудковой и к.х.н. В.Ю. Комарову – за получение монокристалльных рентгенодифракционных данных, И.Ю. Филатовой и к.х.н. П.Е. Плюснину – за термический анализ образцов, к.ф.-м.н. Б.М. Кучумову – за ЭДС исследования, д.х.н., профессору Б.И. Лазоряку, д.ф.-м.н., профессору С.Ю. Стефановичу и к.х.н. Д.А. Белову – за помощь в изучении электрофизических свойств, д.х.н. Н.Г. Наумову и всем сотрудникам лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН – за обсуждение полученных результатов и помощь в работе. Автор глубоко благодарен другим своим соавторам и коллегам, а также многим другим людям, способствовавшим своим участием воплощению данного исследования в жизнь.

ЮДИН Василий Николаевич

**СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.04.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 107
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090