
Научная статья
УДК 544.032.4
DOI 10.18101/2306-2363-2024-4-3-14

**Исследование свойств тройного молибдата $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$
методами высокотемпературной рентгенографии
и импедансной спектроскопии**

© **Ковтунец Евгений Викторович**

научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
kovtunets@binm.ru

© **Спиридонова Татьяна Сергеевна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
spiridonova@binm.ru

© **Тушинова Юнна Лудановна**

кандидат химических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а;
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
tushinova@binm.ru

© **Базарова Цырендэжит Тушиновна**

кандидат химических наук, ведущий инженер,
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
basst@list.ru

© **Логвинова Александра Владимировна**

инженер,
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
logvinova_alexandra@bk.ru

© **Базаров Баир Гармаевич**

доктор физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а;
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
jbaz@binm.ru

Аннотация. Методом твердофазной реакции получен тройной молибдат состава $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. Параметры элементарной ячейки рассчитаны методом Ле-Бейля. Соединение кристаллизуется в тригональной пр. гр. $R\bar{3}c$ с параметрами элементар-

ной ячейки $a = 10.6559(1) \text{ \AA}$; $c = 37.8598(4) \text{ \AA}$; $V = 3722.99(8) \text{ \AA}^3$, $R_{\text{wp}} = 4.11$. Обнаружено, что соединение плавится incongruently при температуре $636 \text{ }^\circ\text{C}$, а проводимость $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ при 500°C достигает значений $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$, что превышает проводимость аналогичных ранее исследованных калий-циркониевых тройных молибдатов. Термические деформации исследованы методом высокотемпературной порошковой рентгенографии в интервале температур $30\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Тройной молибдат $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ относится к материалам с высоким анизотропным тепловым расширением ($\alpha_V \sim 44 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Ключевые слова: калий, кальций, цирконий, тройной молибдат, синтез, структура, термическое расширение, ионная проводимость.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-29-00327.

Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа, HT-XRD и проводимости выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием БИП СО РАН.

Для цитирования

Исследование свойств тройного молибдата $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ методами высокотемпературной рентгенографии и импедансной спектроскопии / Е. В. Ковтунец, Т. С. Спиридонова, Ю. Л. Тушинова [и др.] // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 4. С. 3–14.

Введение

Варьирование катионным составом, структурное многообразие, присущее двойным и тройным молибдатам и вольфраматам, в сочетании с востребованными функциональными свойствами [1–4] открывают широкие возможности и делают их перспективными объектами современного материаловедения.

Так, взаимосвязь состав — структура — свойство для указанных объектов раскрывается на примере представителей широко известных структурных типов, например, таких как шеелит [5], NASICON [6], лионсит [7], аллюодит [8], глазерит [9] и другие [10], которые проявляют ценные свойства: ионопроводящие [11], магнитные и антиферромагнитные [12–13], отрицательное термическое расширение [14], люминесцентные [15] и другие [16].

В статье приводятся результаты исследования термических деформаций и ионопроводящих свойств тригонального тройного молибдата $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали MoO_3 (х.ч.), ZrO_2 (ос.ч.), CaCO_3 (ч.д.а.), K_2MoO_4 (х.ч.). CaMoO_4 получали взаимодействием CaCO_3 и MoO_3 по реакции $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$. Молибдат циркония получали по реакции: $\text{ZrO}_2 + 2 \text{MoO}_3 = \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Режим синтеза молибдатов: $450\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$, время прокаливания $50\text{--}60 \text{ ч}$. В процессе синтеза образцы неоднократно перетирали в среде этилового спирта. Фазовая чистота полученных образцов была подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции (PXRD). Рентгенограммы K_2MoO_4 , CaMoO_4 и $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ соответствовали литературным данным¹.

¹ ICDD PDF-2 Database, Cards № 01-072-0735, 01-070-2019, 01-077-2238.

Тройной молибдат $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ получен методом твердофазной реакции ступенчатым отжигом в интервале температур 350–550 °С в течение 100 ч. В качестве исходных компонентов использованы K_2MoO_4 , $Zr(MoO_4)_2$ и $CaMoO_4$. Смеси простых молибдатов были взяты в мольных соотношениях 5:1:3. Отжиг чередовали с диспергированием на каждом этапе.

Процессы твердофазного синтеза и фазового равновесия контролировались по дифрактограммам, снятым на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker (детектор VANTEC, $CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, геометрия отражения, вторичный монокроматор). Данные РФА собирали при 296 К в диапазоне $2\theta = 5\text{--}100^\circ$ с шагом 0.02076° .

Уточнение методом Ле-Бейля проводилось с помощью программы TOPAS 4.2 [17].

Дополнительно методом порошковой рентгеновской дифракции исследовано высокотемпературное поведение тройных молибдатов $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. Измерения проводили методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (HT-PXRD) на дифрактометре Bruker AXS D8 ADVANCE ($CuK\alpha$ -излучение, геометрия Брэгга — Брентано, детектор Vantec-1 PSD) с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК16 в диапазоне 30–500 °С с шагом 50 °С. Каждый мелкоизмельченный образец наносился на платиновый держатель образцов из этанольной суспензии. Перед измерениями для контроля 2θ -поправки использовался внешний Si-стандарт. Параметры элементарной ячейки рассчитывались с помощью пакета программ Topas 4.2 [17], а визуализация и расчет тензора параметров теплового расширения выполнялись с использованием пакета программ TTT [18]. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки аппроксимировалась полиномами первой степени. По полученным данным были рассчитаны главные значения тензора теплового расширения.

Термоанализатор STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) применялся для термической характеристики целевых соединений с точки зрения термогравиметрических (ТГ) и дифференциально-сканирующих калориметрических (ДСК) исследований. Термический анализ проводился в интервале температур 30–800 °С в токе аргона со скоростью 10 °С/мин. Применение термопары Pt–PtRh позволило добиться точности измерения температуры $\pm 1^\circ$. При измерениях использовались платиновые тигли. Поправку на дрейф применяли на основе данных пустого тигля.

Для изучения ионопроводящих свойств $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ применяли керамические образцы в виде таблеток диаметром 7 мм и высотой 1.5 мм, на плоские поверхности которых наносили платиновые электроды. Электропроводность измеряли в температурном интервале 100–500 °С двухконтактным методом импедансной спектроскопии при нагревании и охлаждении со скоростью 2 град/мин в диапазоне частот 1–10⁶ Гц (импедансметр «Z-1500J»).

Результаты и обсуждение

Уточнение параметров элементарной ячейки $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Все пики, в соединении $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$, были проиндексированы в тригональной ячейке (пр. гр. $R\bar{3}c$) с параметрами, близкими к $Rb_5Co_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ [19], чьи метрики элементарной ячейки использовались в качестве стартовых при уточнении методом Ле-Бейля. Для описания формы пиков использовалась функ-

ция Пирсона VII. Уточнение было стабильным и давало низкие R-факторы, результаты уточнения методом Ле-Бейля, полученные для $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$, представлены в таблице 1, а расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рисунке 1.

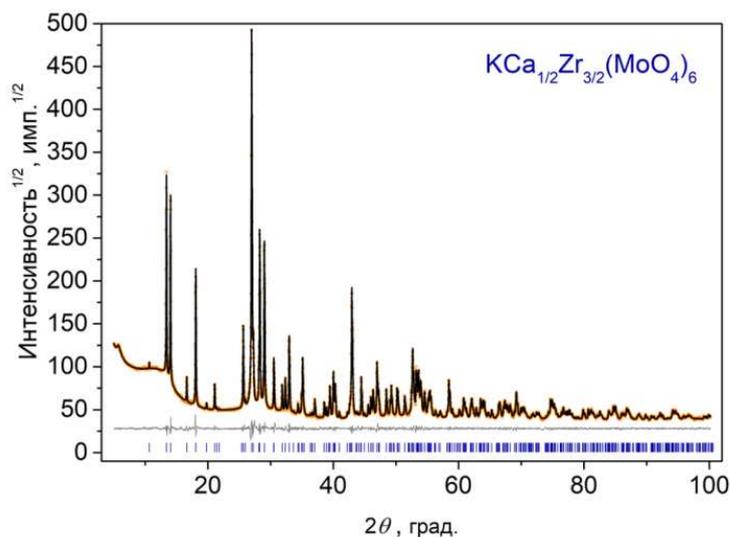


Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Таблица 1

Кристаллографические характеристики и параметры уточнения элементарной ячейки методом Ле-Бейля соединения $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Соединение	$K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$
Пр. гр.	Тригональная, $R\bar{3}c$
a , Å	10.6559(1)
c , Å	37.8598(4)
V , Å ³	3722.99(8)
2θ -интервал, °	5–100
R_{wp} , %	4.108
R_p , %	2.765
R_{exp} , %	1.535
χ^2	2.676
R_B , %	0.372

Термический анализ

Термическое поведение $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ исследовали совместными методами ТГА и ДСК. Как показано на рисунке 2, кривая ДСК демонстрирует два эндотермических эффекта с максимумами при 514 °С и интенсивный 636 °С, который соответствует плавлению. На кривой ТГ потеря веса не наблюдается. По

данным рентгенофазового анализа ДСК-образец $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (подвергнутый плавлению) состоит из фаз $CaMoO_4$, ZrO_2 , $K_2Mo_4O_{13}$. Таким образом, методами ДТА и РФА установлено, что полученный тройной молибдат $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ плавится с разложением. Для определения природы эндотермического эффекта, наблюдаемого при 514°C , образец был снят в режиме «нагрев — охлаждение» в диапазоне температур $400\text{--}550^\circ\text{C}$ (без плавления). При охлаждении $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ появляется экзотермический эффект при 501°C . Полученный температурный гистерезис составляет 13°C . Таким образом, обнаружено существование обратимого фазового перехода (тип I) в диапазоне $508\text{--}521^\circ\text{C}$.

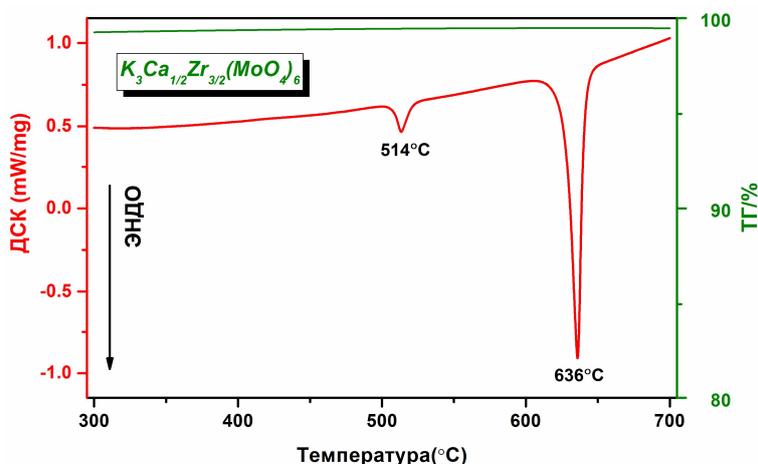


Рис. 2. ТГ и ДСК-кривая $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Электропроводность

На рисунке 3 представлена температурная зависимость проводимости (нагревание — охлаждение) для $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. Видно, что в исследуемом температурном интервале ($100\text{--}500^\circ\text{C}$) его проводимость монотонно возрастает, значения при этом меняются — $1.34 \cdot 10^{-7}$ См/см (100°C), $6.23 \cdot 10^{-7}$ См/см (200°C), $5.47 \cdot 10^{-6}$ См/см (300°C), $2.87 \cdot 10^{-5}$ См/см (400°C) и при 500°C достигают порядка $1.3 \cdot 10^{-4}$ См/см при $E_a = 0.8$ эВ. Годографы импеданса при различных температурах имеют вид, типичный для ионных проводников с блокирующими электродами (рис. 4) [20; 21]. Полученные значения при 400°C ($2.87 \cdot 10^{-5}$ См/см) сопоставимы с литературными данными при таких же условиях тригональных тройных молибдатов $K_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = \text{Mg}$ ($1 \cdot 10^{-5}$ См/см), Zn ($1.8 \cdot 10^{-5}$ См/см), Cd ($2 \cdot 10^{-5}$ См/см) [23]). Ионные радиусы $A = \text{Mg}$, Zn , Cd , Ca равны соответственно 0.72 , 0.74 , 0.95 и 1.0 \AA [23]. Большой ионный радиус кальция, по-видимому, приводит к увеличению размеров полостей трехмерного каркаса, что способствует улучшению транспорта ионов-носителей и увеличению проводимости.

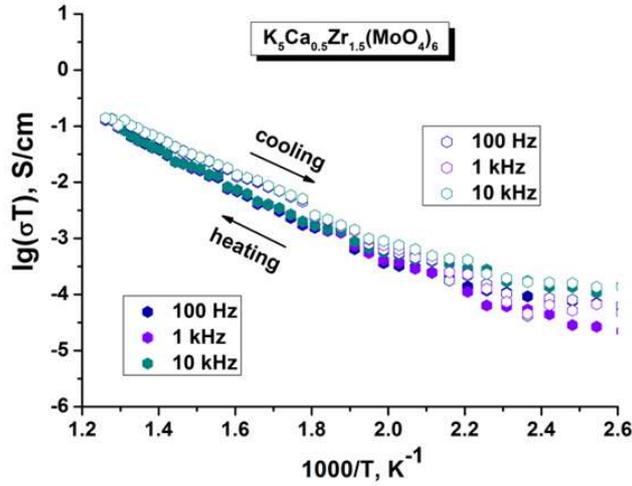


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

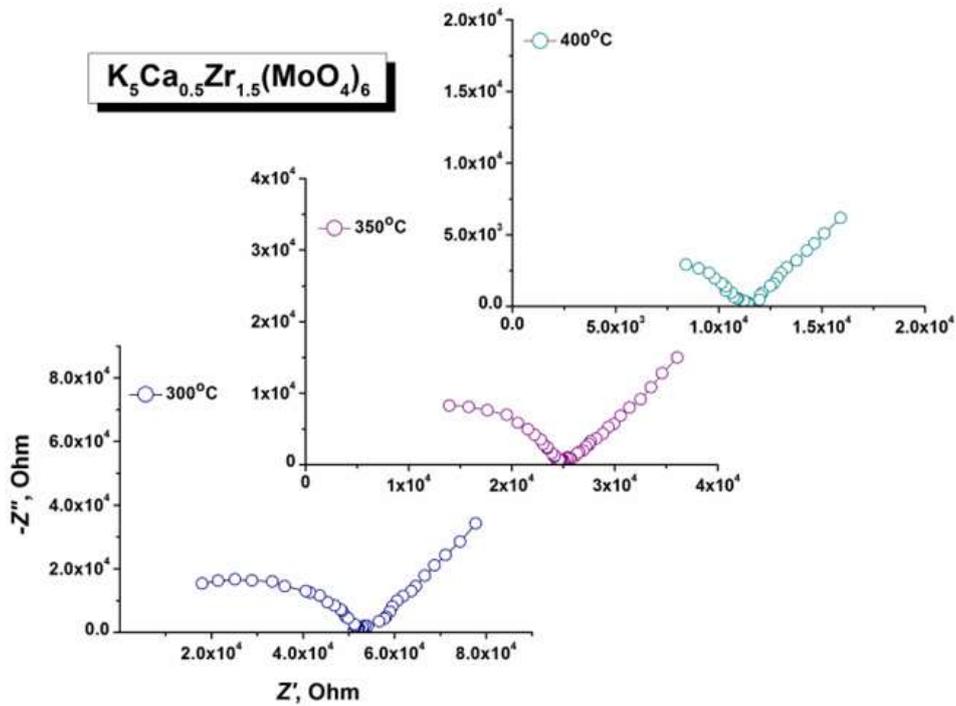


Рис. 4. Годографы импеданса $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Термическое расширение $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Методом высокотемпературной рентгенографии изучены термические деформации $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. Показано, что элементарная ячейка расширяется анизотропно и характеризуется наибольшим расширением структуры вдоль кристаллографической оси c (рис. 5, табл. 2).

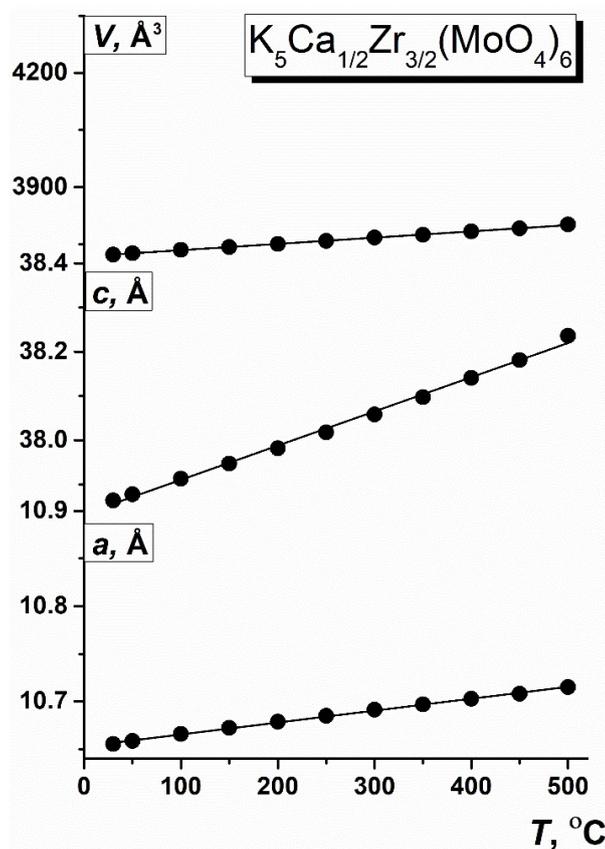


Рис. 5. Зависимости от температуры параметров элементарной ячейки $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$

T, °C	a, Å	c, Å	V, Å ³
30	10.6552(7)	37.864(3)	3722.9(5)
50	10.6585(5)	37.878(3)	3726.6(4)
100	10.6658(6)	37.913(3)	3735.1(5)
150	10.6724(5)	37.947(2)	3743.0(4)
200	10.6786(4)	37.982(2)	3751.0(4)
250	10.6849(4)	38.018(2)	3758.9(4)
300	10.6914(4)	38.058(2)	3767.4(4)
350	10.6969(4)	38.097(2)	3775.2(4)
400	10.7028(5)	38.141(2)	3783.7(4)
450	10.7080(6)	38.181(2)	3791.4(5)
500	10.7150(4)	38.236(2)	3801.8(3)

Коэффициенты термического расширения (КТР) при разной температуре (табл. 4) вычислялись с использованием уравнений аппроксимации кривых зависимостей параметров и объема элементарной ячейки от температуры (табл. 3).

Таблица 3

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки аппроксимировались полиномом первой степени $a_0 + a_1 \times 10^{-3}t$ в температурном диапазоне 30–500 °С

Cell	a_0	a_1	R^2
a	10.6533(5)	0.124(2)	1.00000
c	37.829(5)	0.79(2)	1.00000
V	3718.0(4)	166(1)	1.00000

Значения КТР во всем исследуемом температурном диапазоне практически не меняются и составляют $\alpha_a \sim 12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c \sim 21 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_V \sim 44 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Полученные результаты позволяют отнести исследованный тройной молибдат к сильно расширяющимся соединениям [24]. Анизотропия термического расширения у $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ проявлена слабо, соотношение $\alpha_{\max}/\alpha_{\min} \sim 1.75$ и сохраняется во всем температурном диапазоне (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

T, °С	α_a	α_c	$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	α_V
0	11.7(2)	20.7(5)	~1.75	44.1(4)
30	11.7(2)	20.7(5)		44.1(4)
50	11.7(2)	20.7(5)		44.1(4)
100	11.7(2)	20.7(5)		44.0(4)
150	11.7(2)	20.7(5)		44.0(4)
200	11.7(2)	20.7(5)		44.0(4)
250	11.6(2)	20.6(5)		44.0(4)
300	11.6(2)	20.6(5)		43.9(4)
350	11.6(2)	20.6(5)		43.9(4)
400	11.6(2)	20.6(5)		43.8(4)
450	11.6(2)	20.6(5)		43.8(4)
500	11.6(2)	20.5(5)		43.8(4)

Заключение

Тройной молибдат $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ был получен твердофазной реакцией, параметры его элементарной ячейки уточнены методом Ле-Бейля с использованием в качестве стартовых параметров кристаллографических данных $\text{Rb}_5\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ [19]. Полученное соединение кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}c$ и с изоформульными аналогами $M^I_5M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($M^I = \text{K, Rb, Tl}$; $M^{II} = \text{Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Sr, Ca, Pb}$; $M^{IV} = \text{Zr, Zr}$) относится к цеолитоподобным тройным молибдатам [19], многие из которых обладают заметной ионной проводимостью при повышенных температурах. В настоящей работе изучены ионопроводящие свойства $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ и показано, что при 500 °С значения проводимости достигают $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при $E_a = 0.8 \text{ эВ}$.

Термическое поведение $\text{K}_5\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ было изучено методами ДСК, ТГ и высокотемпературной рентгенографии. Установлено, что тройной молибдат

плавится с разложением при 636 °С. Наблюдаемый на кривой ДСК эндотермический эффект при 514 °С может быть отнесен к фазовым переходам первого рода. Полученное значение объемного коэффициента термического расширения α_V ($K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$) = $44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ позволяет отнести исследованный тройной молибдат к сильно расширяющимся соединениям.

Литература

1. Wang J., Luo L., Huang B., He J., Zhang W., Zhao W., Wang J. The preparation and optical properties of novel $LiLa(MoO_4)_2:Sm^{3+},Eu^{3+}$ red phosphor. *Materials*. 2018; 11(2): 297. URL: <https://doi.org/10.3390/ma11020297> (accessed: 20.09.2024).
2. Nasri R., Larbi T., Amlouk M., Zid M. F. Investigation of the physical properties of $K_2Co_2(MoO_4)_3$ for photocatalytic application. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2018; 29: 18372–18379. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9951-x> (accessed: 28.09.2024).
3. Yu Y., Wu S., Zhu X., Zhang X., Yu H., Qiu H., Wang Y. Crystal growth, structure, optical properties and laser performance of new tungstate $Yb:Na_2La_4(WO_4)_7$ crystals. *Optical Materials*. 2021; 111: 110653. URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110653> (accessed: 28.09.2024).
4. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Yu. L., Kuchumov B. M. Nonstoichiometry in the systems $Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Co, Cd$), crystal structures of $Na_{3.36}Co_{1.32}(MoO_4)_3$, $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$ and $Na_{3.72}Cd_{1.14}(MoO_4)_3$, crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *J. Solid State Chem*. 2017; 253: 121–128. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031> (accessed: 28.09.2024).
5. Xu D., Zhang H., Pang L., Hussain F., Zhou T., Sun Sh.-K., Chen Zh., Zhou D. Novel B-site scheelite structure ceramic $Bi(Ge_{0.5}Mo_{0.5})O_4$ and its dielectric properties. *J. Am. Ceram. Soc*. 2023; 106 (11): 6675–6683. URL: <https://doi.org/10.1111/jace.19282> (accessed: 20.09.2024).
6. Buzlukov A. L., Fedorov D. S., Serdtsev A. V., Kotova I. Yu., Tyutyunnik A. P., Korona D. V., Baklanova Ya. V., Ogloblichev V. V., Kozhevnikova N. M., Denisova T. A., Medvedeva N. I. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure. *J. Exp. Theor. Phys*. 2022; 134: 42–50. URL: <https://doi.org/10.1134/S1063776122010071> (accessed: 05.11.2024).
7. Bugaris D. E., Loye H.-C. $Li_3Al(MoO_4)_3$, a lyonsite molybdate. *Acta Cryst. C*. 2012; C68: i34–i36. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108270112020513> (accessed: 05.11.2024).
8. Solodovnikov S. F., Gulyaeva O. A., Savina A. A., Yudin V. N., Buzlukov A. L., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Spiridonova T. S., Khaikina E. G., Stefanovich S. Yu., Medvedeva N. I., Baklanova Ya. V., Denisova T. A. Molybdates and tungstates of the alluaudite family: crystal chemistry, composition, and ionic mobility. *J. Struct. Chem*. 2022; 63: 1101–1133. URL: <https://doi.org/10.1134/S0022476622070071> (accessed: 05.11.2024).
9. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molokeyev M. S., Solodovnikova Z. A., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., Sukhikh A. S., Kovtunets E. V., Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $Rb_7Ag_{(5-3x)}Sc_{(2+x)}(XO_4)_9$ ($X = Mo, W$). *J. Solid State Chem*. 2022; 305: 122638. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638> (accessed: 10.11.2024).
10. Grossman V. G., Molokeyev M. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. Synthesis and characterization of a new magnesium molybdates $Tl_{1.85}M_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb$) with a langbeinite type structure. *Solid State Sci*. 2023; 142: 107249. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107249> (accessed: 10.11.2024).
11. Grossman V. G., Molokeyev M. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. Potassium and thallium conductors with a trigonal structure in the $M_2MoO_4-Cr_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($M = K, Tl$) sys-

tems: synthesis, structure, and ionic conductivity. *J. Alloys Compd.* 2021; 873: 159828. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159828> (accessed: 10.11.2024).

12. Chimitova O. D., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Atuchin V. V., Azmi R., Sarapulova A. E., Mikhailova D., Balachandran G., Fiedler A., Geckle U., Prots Y., Komarek A. C., Gavrilova T. A., Prosvirin I. P., Yang Y., Lin Z., Knapp M., Ehrenberg H. The crystal growth and properties of novel magnetic double molybdate $\text{RbFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ with mixed $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ states and 1D negative thermal expansion. *CrystEngComm.* 2021; 23: 3297–3307. URL: <https://doi.org/10.1039/D1CE00118C> (accessed: 10.11.2024).

13. Liu M., Zhang Y., Zou T., Garlea V. O., Charlton T., Wang Y., Liu F., Xie Y., Li X., Yang L., Li B., Wang X., Dong S., Liu J.-M. Antiferromagnetism of double molybdate $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$. *Inorg. Chem.* 2020; 59: 8127–8133. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00432> (accessed: 10.11.2024).

14. Kovtunets E., Tushinova Yu., Bazarov B., Bazarova J., Logvinova A., Spiridonova T. $\text{Ho}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ — A novel double molybdate with negative thermal expansion. *Solid State Sciences.* 2024; 150: 107482. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107482> (accessed: 10.11.2024).

15. Spassky D., Vasil'ev A., Jamal M. U., Morozov V.A., Lazoryak B. I., Redkin B. S., Chernenko K., Nagirnyi V. Temperature dependent energy transfer to Eu^{3+} emission centres in $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ crystals. *CrystEngComm.* 2024; 26 (8): 1106–1116. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D3CE01201H> (accessed: 10.11.2024).

16. Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Kardash T. Y., Stefanovich S. Y., Gudkova I. A., Solodovnikova Z. A., Lazoryak B. I. New ferroelastic $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$: synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity. *J. Solid State Chem.* 2016; 237: 64–71. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011> (accessed: 10.11.2024).

17. Coelho A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography.* 2018; 51: 210–218. URL: <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183> (accessed: 10.11.2024).

18. Bubnova R. S., Firsova V. A., Filatov S. K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT). *Glass Physics and Chemistry.* 2013; 39: 347–350. URL: <https://doi.org/10.1134/S108765961303005X> (accessed: 12.11.2024).

19. Aksenov S. M., Pavlova Er. T., Popova N. N., Tsyrenova G. D., Lazoryak B. I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_xB_yC_z(\text{MoO}_4)_n$ with the heteropolyhedral open MT-frameworks: Synthesis, crystal structure of $\text{Rb}_5\{\text{Zr}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{MoO}_4)_6\}$, and comparative crystal chemistry. *Solid State Sciences.* 2024; 151: 107525. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525> (accessed: 12.11.2024).

20. Grossman V. G., Molokeyev M. S., Bazarova J. G., Bazarov B. G. High ionic conductivity of $\text{K}_{5-x}\text{Ti}_x(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions. *Solid State Sciences.* 2022; 134: 107027. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.107027> (accessed: 12.11.2024).

21. Savina A. A., Khaikina E. G., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I. New alluaudite-related triple molybdates $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ (R = Sc, In): Synthesis, crystal structures and properties, *New J. Chem.* 2017; 41: 5450–5457. URL: <https://doi.org/10.1039/c7nj00202e> (accessed: 12.11.2024).

22. Bazarov B. G., Fedorov K. N., Bazarova S. T., Bazarova Zh. G. Electrical properties of molybdates in the systems $M_2\text{MoO}_4\text{--}A\text{MoO}_4\text{--}Zr(\text{MoO}_4)_2$. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2002; 75: 1026–1028. DOI: 10.1023/A:1020377905907 (accessed: 12.11.2024).

23. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica.* 1976; 32: 751–767. URL: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551> (accessed: 12.11.2024).

E. B. Kovtunets, T. C. Spiridonova, Ю. Л. Тушинова и др. Исследование свойств тройного молибдата $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$...

24. Pet'kov V. I., Shipilov A. S., Sukhanov M. V. Thermal Expansion of $MZr_2(AsO_4)_3$ and $MZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = As, V$). *Inorganic Materials*. 2015; 51 (11): 1079–1085. URL: <https://doi.org/10.1134/S002016851510012X> (accessed: 12.11.2024).

Статья поступила в редакцию 25.11.2024; одобрена после рецензирования 09.12.2024; принята к публикации 12.12.2024.

A Study of the Properties of Ternary Molybdate $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$
Using High-Temperature X-Ray Diffraction and Impedance Spectroscopy

Evgeny V. Kovtunets

Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
kovtunets@binm.ru

Tatyana S. Spiridonova

Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
spiridonova@binm.ru

Yunna L. Tushinova

Cand. Sci. (Chemistry), A/Prof.,
Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
tushinova@binm.ru

Tsyrendyshit T. Bazarova

Cand. Sci. (Chemistry), Leading Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
basst@list.ru

Aleksandra V. Logvinova

Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
logvinova_alexandra@bk.ru

Bair G. Bazarov

Dr. Sci. (Phys. and Math.), A/Prof.,
Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
jbaz@binm.ru

Abstract. We have obtained a ternary molybdate of the composition $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ using the solid-phase reaction approach. The unit cell parameters were calculated by the Le Bail method. The compound crystallizes in the trigonal space group $R\bar{3}c$ with the unit cell parameters $a = 10.6559(1) \text{ \AA}$; $c = 37.8598(4) \text{ \AA}$; $V = 3722.99(8) \text{ \AA}^3$, $R_{wp} = 4.11$. It was found that the compound melts incongruently at a temperature of 636°C , and the conductivity of $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ at 500°C reaches values of $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$, which exceeds the conductivity of similar previously studied potassium-zirconium ternary molybdates. We studied thermal deformations by high-temperature powder X-ray diffraction in the temperature range of $30\text{--}500^\circ\text{C}$. Ternary molybdate $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ belongs to materials with high anisotropic thermal expansion ($\alpha_V \sim 44 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Keywords: potassium, calcium, zirconium, triple molybdate, synthesis, structure, thermal expansion, ionic conductivity.

Acknowledgements

The research was supported by the Russian Science Foundation (Grant 23-29-00327). The X-ray powder diffraction, thermal analysis, HT-XRD and conductivity measurements were performed using the resources of the Research Equipment Sharing Center of Baikal Institute of Nature Management SB RAS.

For citation

Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Tushinova Yu. L. et al. A Study of the Properties of Ternary Molybdate $K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ Using High-Temperature X-Ray Diffraction and Impedance Spectroscopy. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2024; 4: 3–14 (In Russ.).

The article was submitted 25.11.2024; approved after reviewing 09.12.2024; accepted for publication 12.12.2024.