

## Система Ag – Fe – Mo – O: Синтез, структура, свойства

Л.В. Балсанова

Бурятский государственный университет  
имени Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ

Рентгенографически изучена система Ag – Fe – Mo – O. Установлено образование новых двойных оксомолибдатов следующих составов  $\alpha$ - $\text{AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ . Получены монокристаллы и методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическое строение  $\alpha$ - $\text{AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $P\bar{1}$ ,  $a = 6,9253(4)$ ,  $b = 6,9168(5)$ ,  $c = 10,9001(11)$  Å,  $\alpha = 81,57(1)$ ,  $\beta = 83,56(1)$ ,  $\gamma = 81,45(1)^\circ$ ),  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ( $P\bar{1}$ ,  $a = 6,928(3)$ ,  $b = 7,010(6)$ ,  $c = 17,819(6)$  Å,  $\alpha = 87,66(1)$ ,  $\beta = 87,35(1)$ ,  $\gamma = 79,27(1)^\circ$ ) и  $\text{Ag}_{0,64}\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_3$  ( $P\bar{1}$ ,  $a = 6,8092(9)$ ,  $b = 8,7761(12)$ ,  $c = 10,060(2)$  Å,  $\alpha = 105,852(14)$ ,  $\beta = 103,747(14)$ ,  $\gamma = 101,740(11)^\circ$ ), изучены их термические, электрические и магнитные свойства.

**Ключевые слова:** молибдаты, кристаллическая структура, синтез, ионная проводимость

Изучение синтеза, структуры и свойств твердых неорганических соединений является перспективным направлением науки, так как многие из них обладают новыми и интересными свойствами, например высокотемпературной сверхпроводимостью или ферромагнетизмом. Интерес к этой быстро развивающейся области неорганической химии отчасти объясняется перспективами практического применения новых веществ с необычными свойствами. Многие интересные явления возникают вследствие не стехиометрии и подвижности атомов.

Ранее при изучении системы Na – Fe – Mo – O в восстановительной атмосфере [1, С. 616], [2, С. 192] было получено 5 сложных молибдатов  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\alpha$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\beta$ - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  кристаллизующихся в различных типах структур.

Исследование системы Ag – Fe – Mo – O в широком диапазоне концентраций, построение их диаграмм состояний и характеристика образующихся в них соединений – цель настоящей работы. Отметим, что величины радиусов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ag}^+$  достаточно близки между собой (0,95 и 1,13 Å соответственно).

Методами РФА и высокотемпературной рентгенографии была изучена система Ag – Fe – Mo – O в широком температурном интервале и в различных концентрационных соотношениях. Установлено, что в системе образуется три соединения составов  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ,  $\alpha$ - $\text{AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ , для первых двух получены

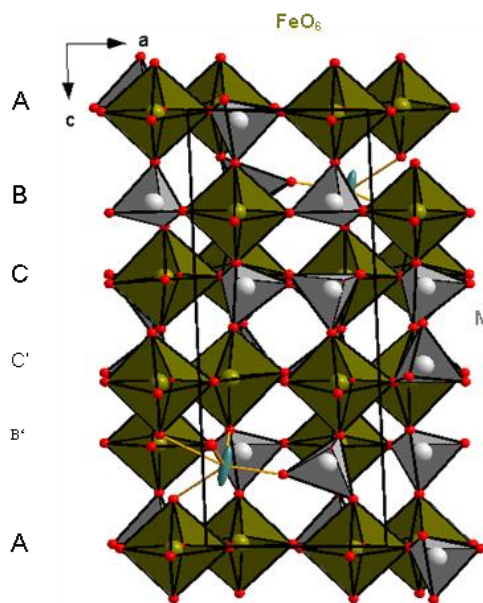
монокристаллы и решена их кристаллическая структура [3, С.1137], [4, С. 69], [5, С. 99].

В качестве исходных веществ использовали нитрат серебра, оксиды железа и молибдена. Молибдат серебра синтезировали из смесей стехиометрических количеств  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  при  $350 - 450\text{ }^\circ\text{C}$  (50 ч.) на воздухе. Далее синтез образцов осуществляли путем высокотемпературного спекания стехиометрических смесей исходных компонентов, спрессованных в форме пластин, которые помещались либо непосредственно в кварцевую ампулу объемом  $8-10\text{ cm}^3$ , ( $P\ 103\text{ mbar}$ ), либо в корундовый тигель, размещенный в кварцевой ампуле. После вакуумирования ампулы запаивали. Нагрев ампул проводили до заданной температуры в печи, затем образцы выдерживали в течение 20-50 ч, после продукт реакции медленно охлаждали до комнатной температуры. Монокристаллы для рентгеноструктурных исследований получали кристаллизацией из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования.

Полученные образцы изучены методами рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000) с уточнением структуры методом Ритвельда. Магнитные свойства изучены в температурном режиме от 4.5 до 300 К (SQUID, MPMS, Quantum Design). Электрофизические свойства проведены на установке E7-8. Распределение элементов на поверхности, размер и форму зерен определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D,) и с использованием атомно-силового микроскопа (NT-NTD Ntegra).

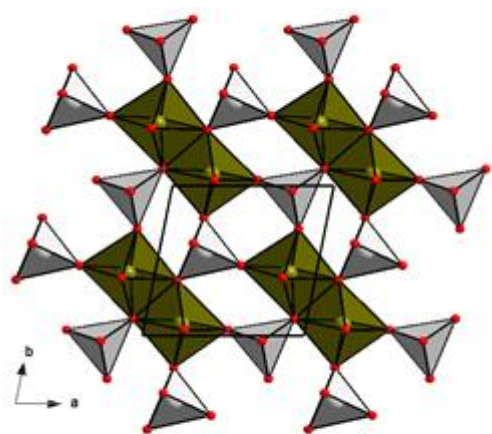
Структура  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ( $P\ \bar{1}$ ,  $a = 6,928(3)$ ,  $b = 7,010(6)$ ,  $c = 17,819(6)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87,66(1)$ ,  $\beta = 87,35(1)$ ,  $\gamma = 79,27(1)^\circ$ ) каркасного типа, где к каждому  $\text{FeO}_6$ -октаэдру присоединены по общим вершинам шесть  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров. Ионы серебра, имеющие значительно деформированную кислородную координацию, располагаются в крупных пустотах тетраэдро-октаэдрического каркаса (рис. 1.). Общий мотив структуры  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  наиболее близок строению  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  [1].

Второе соединение, полученное в данной системе  $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $P\ \bar{1}$ ,  $a = 6,9253(4)$ ,  $b = 6,9168(5)$ ,  $c = 10,9001(11)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81,57(1)$ ,  $\beta = 83,56(1)$ ,  $\gamma = 81,45(1)^\circ$ ) также изоструктурно изоформульному аналогу  $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [2] и детально описано в [3] (рис.2.).

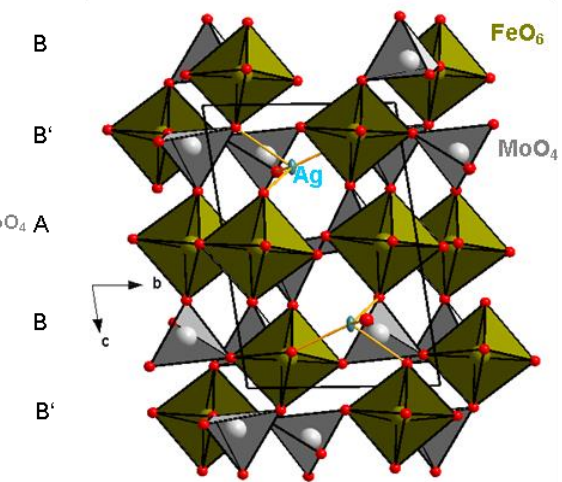


*Ag: highly anisotropic thermal displacement*

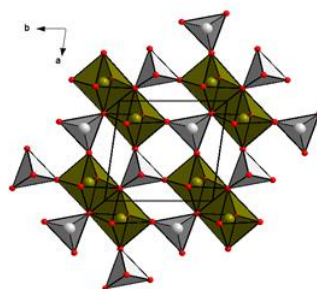
Constituting layer type C



all up (C': all down)



Constituting layer type A



Constituting layer type B

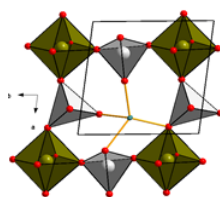


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Рис. 2. Кристаллическая структура  $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

По данным рентгенографии соединения  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  и  $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  не обладают заметными областями гомогенности.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости рассчитана по закону Кюри – Вайса,  $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$ ,  $\Theta = -10\text{K}$ . Магнитный момент на единицу формулы был вычислен из константы Кюри  $C$ , в основном благодаря вкладам ионов Fe в состоянии  ${}^6\text{S}_{5/2}$  (теоретическое значение иона  $\text{Fe}^{3+}$   $5,92 \mu_B$ ). Таким образом, маленькими вкладами ионов Mo можно пренебречь.

Существенная аномалия в температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается при 250 K, измеренная на образцах  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ . Антиферромагнитный порядок выводится из отчетливого максимума в  $\chi(T)$  при  $T = 12\text{ K}$  для  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ , при 21,5 K для  $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и при 8,6 K для  $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ . Для сравнения приведем данные для натриевого аналога  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  аномалия наблюдается при 120 K, антиферромагнитный порядок при 10 K.

Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исследуемых образцов получены карты и профили распределения химического состава в анализируемых объектах (рис. 3, 4). Показано, что соединения однофазные, что хорошо согласуется с данными РФА. Согласно результатам исследований АСМ вещества, беспористые, равномерные, состоящие из одной фазы с упорядоченной фрактальной структурой в виде стержневых образований, расположенных слоями, ширина слоя находится в пределах  $\sim 10\text{-}25\text{ nm}$ . (рис. 5).

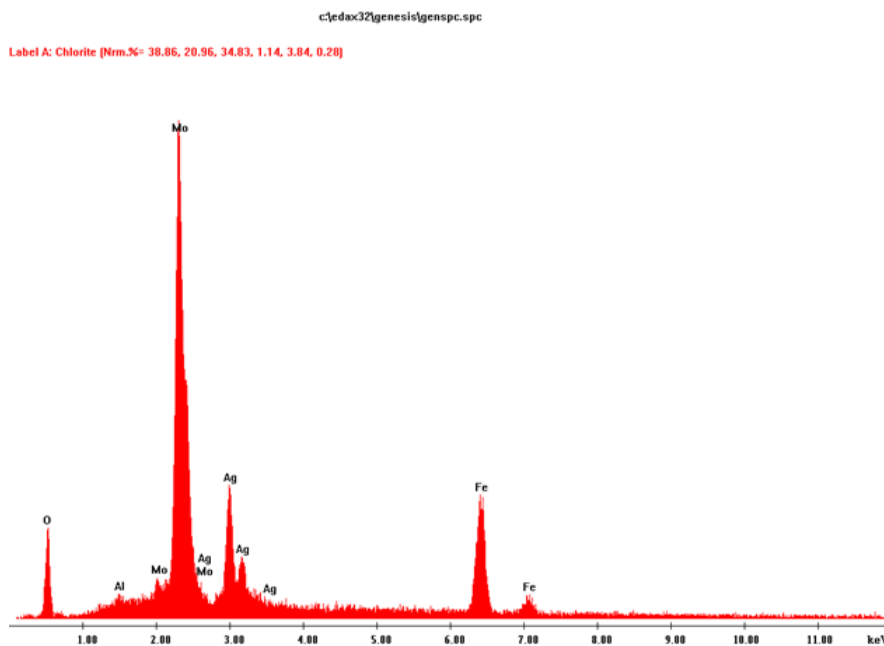


Рис. 3. Спектр EDS AgFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

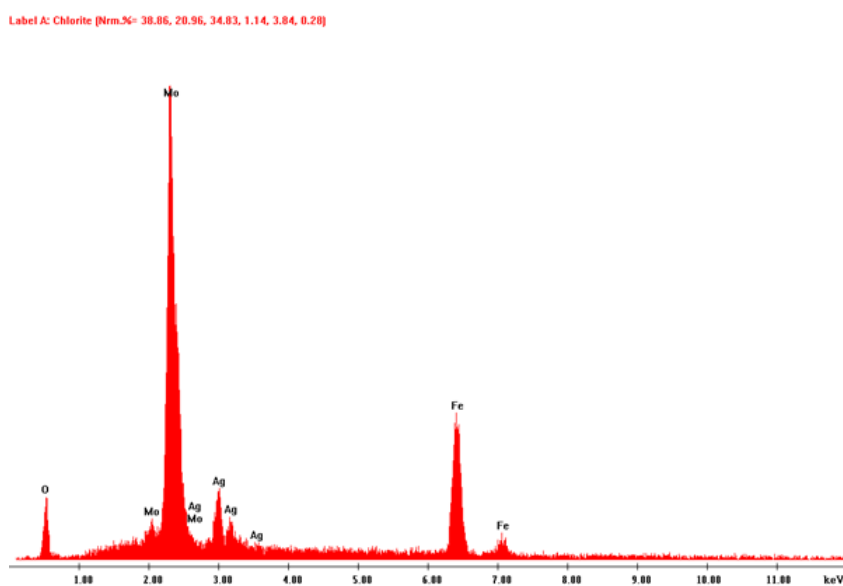


Рис. 4. Спектр EDS AgFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

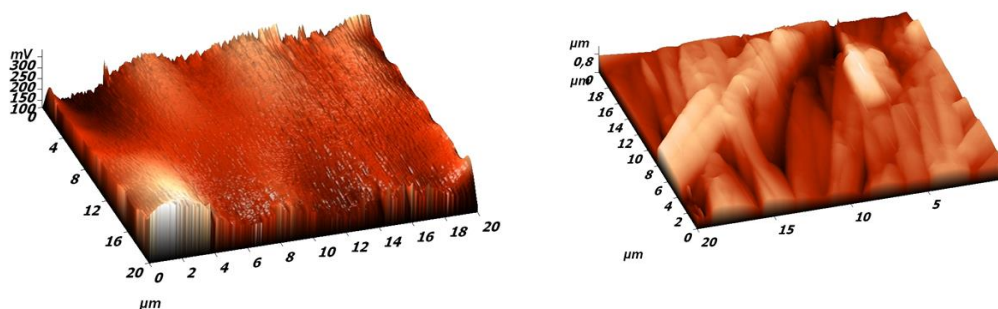


Рис. 5. Топография поверхности  $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

При изучении температурной зависимости удельного сопротивления в интервале 25–650°C, показано, что с увеличением температуры сопротивление уменьшается ( $\rho_{25}=33\text{кОм}\cdot\text{см}$ ,  $\rho_{600}=10,3\text{кОм}\cdot\text{см}$ ), что позволяет их отнести к классу твердых электролитов.

Таким образом, в результате исследований выявлена взаимосвязь между составом, условиями получения, структурой и физико-химическими свойствами сложнооксидных соединений на основе молибдена.

#### Список литературы

1. Muessig E., Bramnik K.G., Ehrenberg H. // Acta Crystallogr. B. 2003. V. 59. P. 611–616.
2. Bramnik K.G., Muessig E., Ehrenberg H. // Solid State Chem. 2003. V. 176. P. 192–197.
3. Balsanova L., Mikhailova D., Senyshyn A., Trots D., Fuess H., Lottermoser W., Ehrenberg H. Structure and properties of  $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  // J. Solid State Science. 2009. V.11. P. 1137–1143.
4. Балсанова Л.В. Синтез кристаллов серебросодержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств // Вестник ВСГУТУ. 2015. № 5. С. 69–75.
5. Балсанова Л.В. Рентгенографическое исследование систем Ag – Fe (Cu) – Mo – O // Вестник ИРГТУ. 2016. № 1 (108). С. 99 – 106.

*Об авторах:*

БАЛСАНОВА Лариса Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической и органической химии ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», e-mail: l.balsanova@gmail.com

**THE Ag–Fe–Mo–O SYSTEM:  
SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES**

**L.V. Balsanova**

Buryat State University, Russia, Ulan-Ude

The Ag – Fe – Mo – O system was studied by XRD method. It was established the formation of new double oksomolybdates  $\alpha$ -AgFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AgFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, Ag<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>. The crystals were obtained and crystal structure of this compound was determined by X-ray structure analysis  $\alpha$ -AgFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (P  $\bar{1}$ , a = 6,9253(4), b = 6,9168(5), c = 10,9001(11) Å,  $\alpha$  = 81,57(1),  $\beta$  = 83,56(1),  $\gamma$  = 81,45(1)°), AgFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> (P  $\bar{1}$ , a = 6,928(3), b = 7,010(6), c = 17,819(6) Å,  $\alpha$  = 87,66(1),  $\beta$  = 87,35(1),  $\gamma$  = 79,27(1)°) and Ag<sub>0.64</sub>Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (P  $\bar{1}$ , a = 6.8092(9), b = 8.7761(12), c = 10.060(2) Å,  $\alpha$  = 105.852(14),  $\beta$  = 103.747(14),  $\gamma$  = 101.740(11)°), their thermal, electric and magnetic properties were studied.

**Keywords:** molybdates, crystal structure, synthesis, ionic conductivity