

## New molybdates in the $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-M}^I_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ( $M^I$ — Na, K) systems as promising ion-conducting materials

S. G. Dorzhieva<sup>†</sup>, B. G. Bazarov, J. G. Bazarova

<sup>†</sup>bsesigma@mail.ru

Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of RAS, 8 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude, 670047, Russia

Phase equilibria in the  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  system were studied for the first time, quasi-binary cuts in the concentration triangle were determined, and triangulation was performed. The formation of a new phase of molybdate  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  was established in the system. New triple molybdates  $\text{Rb}_5\text{M}^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $M^I$  — Na, K) were synthesized by the solid-phase reaction in the temperature interval 400–510°C. The physicochemical characteristics of the prepared materials were carried out by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, IR-spectroscopy, and scanning electron microscopy. It was established that synthesized molybdates crystallized in the trigonal space group  $R\bar{3}C$ ,  $Z=6$ . The crystal structure consists of  $\text{MoO}_4$ -tetrahedra and octahedrally coordinated  $\text{MO}_6$ -polyhedra. Rubidium cations are located in the cavities of the framework. Cation (sodium, potassium) and zirconium atoms are statistically distributed in  $M$  positions. The curves of differential-scanning calorimetry are characterized by endothermic effects corresponding to phase transitions and melting of the samples. The phase transitions found in the high-temperature region as a result of multiple measurements in the heating and cooling modes without melting the samples belong to the first-order phase transitions due to the temperature hysteresis. The IR spectra contain intense absorption bands associated with stretching vibrations of Mo-O bonds in  $\text{MoO}_4$ -tetrahedra. In the final annealing product, the particle size is 80–400 nm, as measured at electron micrographs. The identified compounds of the composition  $\text{Rb}_5\text{M}^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $M^I$  — Na, K) have a framework structure with channels appropriate for ion transport, which is a prerequisite for ion-conducting properties and use of the compounds as promising solid electrolytes.

**Keywords:** synthesis, phase relations, molybdates, spectroscopic characteristics.

УДК: 549.76

## Новые молибдаты в системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-M}^I_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ( $M^I$ — Na, K) как перспективные ионопроводящие материалы

Доржиева С. Г.<sup>†</sup>, Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г.

<sup>†</sup>bsesigma@mail.ru

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, ул. Сахьяновой, 8, 670047, Улан-Удэ, Россия

Впервые изучены фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , определены квазибинарные разрезы в концентрационном треугольнике и проведена триангуляция. В системе установлено формирование новой фазы молибдата  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ . Методом твердофазной реакции в температурном интервале 400–510°C синтезированы новые тройные молибдаты  $\text{Rb}_5\text{M}^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $M^I$  — Na, K). Физико-химические характеристики полученных материалов были получены с помощью рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что синтезированные молибдаты кристаллизуются в тригональной пространственной группе  $R\bar{3}C$ ,  $Z=6$ . Кристаллическая структура состоит из  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и октаэдрически координированных  $\text{MO}_6$ -полиэдров. В полостях каркаса располагаются катионы рубидия. В позиции  $M$  статистически распределены атомы катиона (натрия, калия) и циркония. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии характеризуются эндотермическими эффектами, соответствующие фазовым переходам и плавлению образцов. Фазовые переходы, обнаруженные в высокотемпературной области

в результате многократных измерений в режиме нагрева и охлаждения без плавления образцов, относятся к фазовым переходам первого рода вследствие температурного гистерезиса. ИК спектры содержат интенсивные полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связей Mo-O в  $\text{MoO}_4$ -тетраэдрах. Размер частиц, измеренный на электронных микрофотографиях, составил 80–400 нм в конечном продукте отжига. Выявленные соединения состава  $\text{Rb}_5\text{M}^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{M}^I$ -Na, K) обладают каркасной структурой с каналами подходящими для передвижения ионов, что является предпосылкой для ионопроводящих свойств и использования их в качестве перспективных твердых электролитов.

**Ключевые слова:** синтез, фазовые равновесия, молибдаты, спектроскопические характеристики.

## 1. Введение

Исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах позволяют получить данные по формированию новых фаз и играют большую роль в поиске новых соединений. Важное место среди большого класса неорганических соединений представляют молибдаты, перспективные как лазерные, сцинтилляционные, сегнетоактивные, нелинейно-оптические и люминесцентные материалы [1–18]. Комплексные молибдаты, содержащие щелочные металлы, обладают ионопроводящими свойствами [1, 3–7]. В качестве перспективных катодных материалов для батарей изучались щелочные литий-содержащие молибдаты [17–18]. Среди различных щелочных ионов, которые могут быть использованы в синтезе неорганических материалов, мы выбрали ионы  $\text{Rb}^+$  в сочетании с малыми ионами.

В частности, настоящее исследование направлено на синтез и исследование кристаллографических, термических и спектроскопических характеристик новых соединений  $\text{Rb}_5\text{M}^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{M}^I$  — Na, K).

## 2. Методы исследования

В качестве исходных реагентов использовали реактивы  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  («ч.»),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  («ч.»),  $\text{MoO}_3$  («ч. д. а.») и  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки «ч. д. а.»,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (99.9%) фирмы «Sigma-Aldrich». Синтез средних молибдатов рубидия и циркония проводили из стехиометрических смесей карбоната рубидия и цирконила с оксидом молибдена (VI), соответственно. Ступенчатый отжиг в муфельных печах в температурном регионе 300–740°C длился 80–100 ч.

Рентгеновские исследования проводились на автоматическом порошковом дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (Cu- $\text{K}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, шаг сканирования: 0.01–0.02°, время экспозиции для каждой точки данных: 1 с).

Массивы экспериментальных данных собраны в угловом интервале  $2\theta$ : 8–100° при комнатной температуре. Пиковые позиции определены в программе EVA DIFFRAC-PLUS (Bruker). Проанализировано соответствие между измеренными и рассчитанными рентгенограммами и их разностной рентгенограммой.

Термоаналитическое исследование проводилось на термоанализаторе Netzsch STA 449 (Jupiter) в платиновых тиглях. Количество образца составляло 17–20 мг, скорость нагрева и охлаждения составляла 10°C/мин.

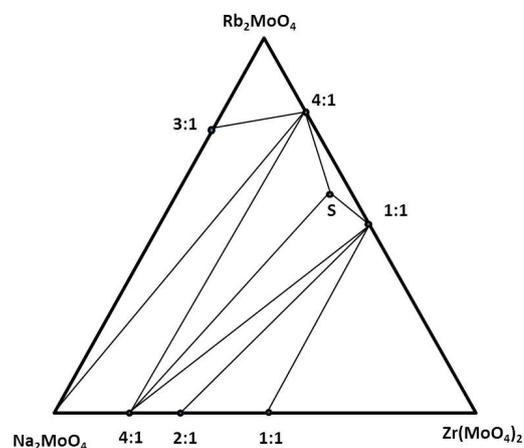
Сканирующую электронную микроскопию проводили на NEOSCOPE II JCM-6000 (JEOL).

Спектры FT-IR в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  регистрировали с помощью спектрометра ALPHA FTIR (Bruker, Германия) с использованием KBr.

## 3. Результаты и их обсуждение

Фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  изучались методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области 400–550°C с учетом данных по ограничивающим сторонам концентрационных треугольников. Определены квазибинарные разрезы в концентрационных треугольниках и проведена триангуляция. Согласно данным [19–20], система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  характеризуется образованием трех фаз в мольных соотношениях 4:1, 2:1, 1:1. Двойная ограничивающая система  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  характеризуется образованием двух соединений  $\text{Rb}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  [21]. Согласно [22], двойной молибдат  $\text{Rb}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  образуется в системе молибдат рубидия-молибдат натрия. Определены квазибинарные разрезы в концентрационных треугольниках и по данным рентгенофазового анализа проведена триангуляция.

Таким образом, концентрационный треугольник системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  был разбит на 9 треугольников и выявлены 9 квазибинарных разрезов:  $\text{Rb}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ - $\text{Rb}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Rb}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ - $\text{Rb}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ - $\text{S}_1$ ,  $\text{Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ - $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{S}_1$ - $\text{Rb}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{S}_1$ - $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ - $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ - $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  (Рис. 1).



**Рис. 1.** Фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ .  
**Fig. 1.** Phase relations in the  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  system.

Установлено, что исследованная система с натрием характеризуется формированием новой *S*-фазы —  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ . В температурном диапазоне 400–510°C в течение 100–150 часов по стандартной керамической технологии из взятых в стехиометрических количествах средних молибдатов синтезированы тройные молибдаты  $\text{Rb}_5M^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $M^I$  — Na, K). Чистота полученных фаз была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа.

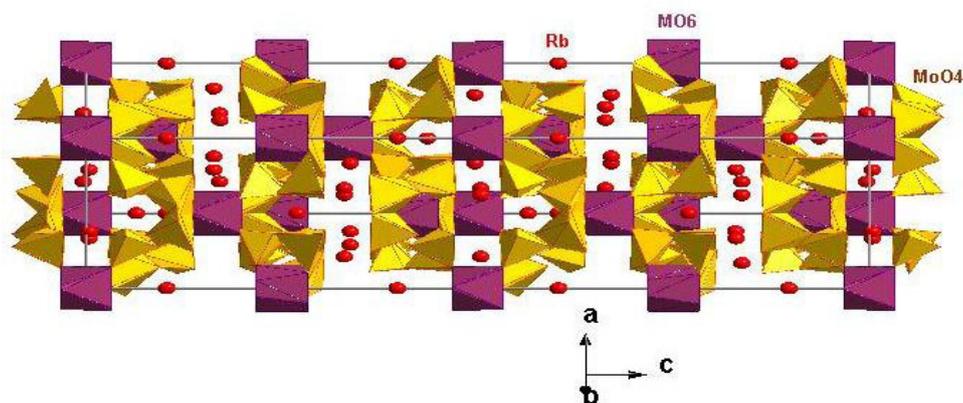
Кристаллографические характеристики обнаруженных фаз определены в программе TOPAS 4.2 по монокристалльным данным изоструктурного  $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  [23]. Установлено, что тройные молибдаты  $\text{Rb}_5M^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $M^I$  — Na, K) кристаллизуются в тригональной пространственной группе *R*-3C, *Z*=6 (Табл. 1). Параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются с увеличением ионного радиуса  $M^I$ . На Рис. 2а,б показано соответствие измеренных и вычисленных рентгенограмм синтезированных соединений.

Структура тройных молибдатов показана на Рис. 3. Трехмерный каркас структуры состоит из двух видов атомов молибдена, координированных тетраэдрически с соответствующими средними межатомными расстояниями Mo–O ~1.762–1.790 Å. В позиции *M* статистически распределены атомы натрия и циркония ( $M_1=0.790\text{Zr}+0.210\text{Na}$ ,  $M_2=0.877\text{Zr}+0.123\text{Na}$ ). Средние расстояния в октаэдрически координированных  $M_1\text{O}_6$  и  $M_2\text{O}_6$  ~ 2.106 и 2.100 Å, соответственно. В больших полостях каркаса расположены атомы рубидия.

**Табл. 1.** Кристаллографические и термические характеристики соединений  $\text{Rb}_5M^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $M^I = \text{Na, K}$ .

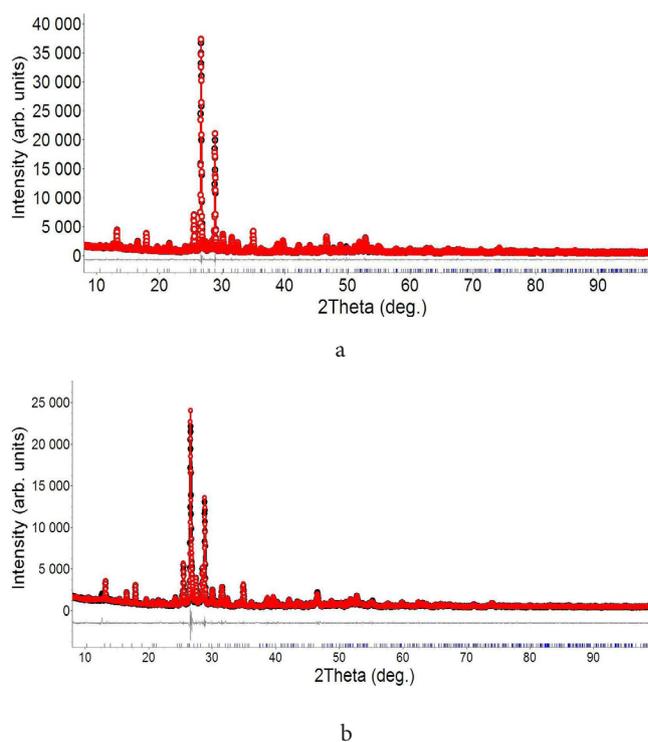
**Table 1.** Crystallographic and thermal characteristics of  $\text{Rb}_5M^I_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $M^I = \text{Na, K}$  compounds.

Соединение Compound	Параметры элементарной ячейки Unit cell parameters			$R_p$	$T_{\text{фаз.пер.}}^{\circ\text{C}}$ $T_{\text{ph.t.}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{пл.}}^{\circ\text{C}}$ $T_{\text{melt}}^{\circ\text{C}}$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$			
$\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$	10.7082(4)	38.536(1)	3826.7(3)	0.04	476	597
$\text{Rb}_5\text{K}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$	10.7993(7)	39.710(3)	4010.7(6)	0.04	496	594



**Рис. 3.** Кристаллическая структура  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ . Rb-атомы окружены  $\text{MO}_6$ -октаэдрами и  $\text{MoO}_4$ -тетраэдрами.

**Fig. 3.** Crystal structure of  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ . Rb-atoms are occupied by  $\text{MO}_6$ -octahedra and  $\text{MoO}_4$ -tetrahedra.

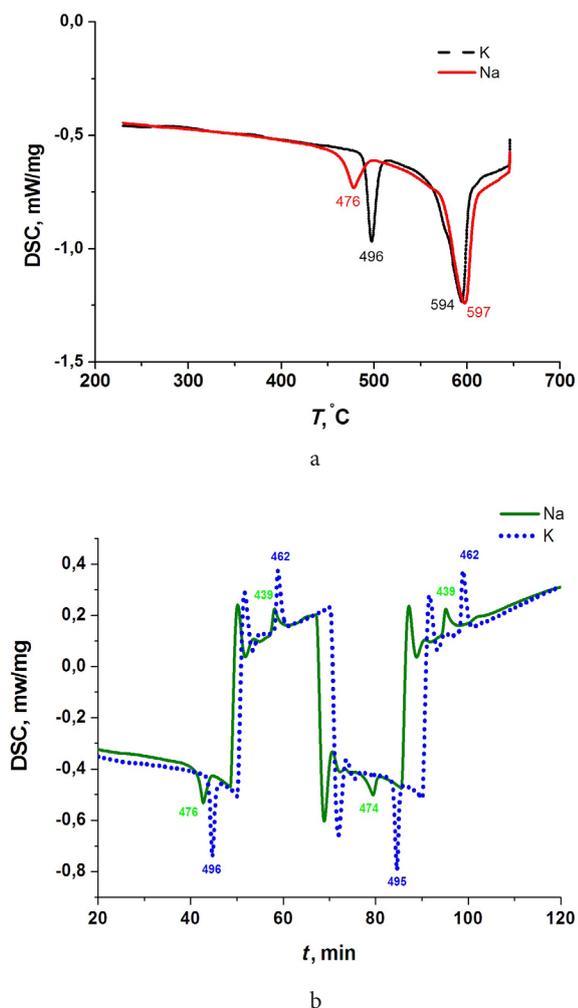


**Рис. 2.** Измеренные и вычисленные дифрактограммы  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  (а) и  $\text{Rb}_5\text{K}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  (б) вместе с разностными кривыми (Cu-K $_{\alpha}$  излучение).

**Fig. 2.** Measured and calculated powder diffraction patterns for  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  (a) and  $\text{Rb}_5\text{K}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  (b) together with the difference curves (Cu-K $_{\alpha}$  radiation).

Температура фазовых переходов и плавления синтезированных соединений определялась дифференциальной сканирующей калориметрией (Рис 4а). Кривые DSC тройных молибдатных соединений показывают эндотермические эффекты при температурах выше 450°C, связанные с фазовыми переходами первого рода, которые были так классифицированы вследствие температурного гистерезиса (Рис. 4б).

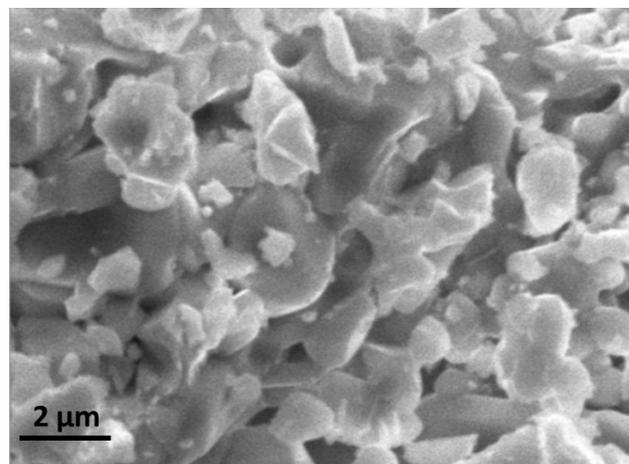
Морфология поверхности  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) (Рис. 5). Распределение элементов в зернах и границах зерен, измеренное с помощью анализа энергодисперсионного рентгеновского излучения, соответствует номинальному составу образца. Керамическая фаза образца имела форму неравномерных агломератов. Для определения размера частиц порошка были проведены измерения по длине и ширине нескольких частиц, и было рассчитано среднее значение этих измерений. Было обнаружено, что размер частиц порошка колеблется в диапазоне 80 – 400 нм.



**Fig. 4.** DSC-кривые  $\text{Rb}_5\text{M}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{M}^I$ -Na, K), измеренные при нагревании (а) и в режиме, включающем 4 цикла без плавления (б).

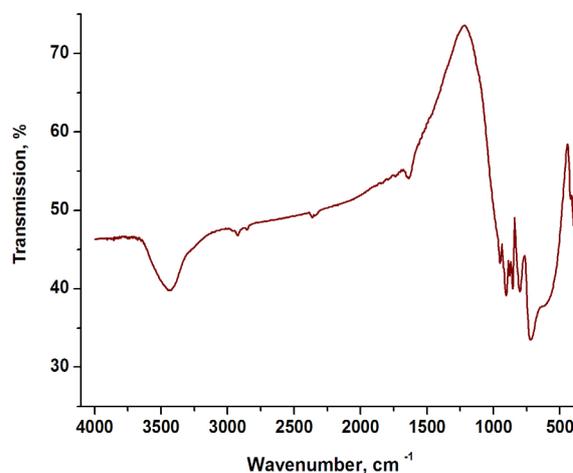
**Fig. 4.** DSC-curves of  $\text{Rb}_5\text{M}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{M}^I$  — Na, K), measured at the heating (a) and in the mode, including four cycles without melting (b).

ИК-спектры  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  содержат интенсивные полосы поглощения при 900–700  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные преимущественно валентными колебаниями связей Mo-O в тетраэдре  $\text{MoO}_4$  (Рис. 6). Для свободного иона  $\text{MoO}_4$  (точная группа симметрии  $T_d$ ) значения частот валентных колебаний следующие  $\nu_1(\text{A}_1) = 936 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_3(\text{F}_2) = 895 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Полосы поглощения на ИК-спектрах  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ :  $\nu_1 = 954.914 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 806.723 \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 5.** SEM фото  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ .

**Fig. 5.** SEM image of  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ .



**Рис. 6.** ИК-спектры  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ .

**Fig. 6.** IR-spectra for  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ .

#### 4. Заключение

В тройной солевой системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  в субсолидусной области 400–550°C установлено формирование новой фаз S-фазы —  $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ . Синтезированы два новых молибдата состава  $\text{Rb}_5\text{M}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{M}^I$  — Na, K), кристаллизующиеся в тригональной системе, пр. гр.  $R-3C$ ,  $Z=6$ . Каркас структуры, состоящий из  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{MO}_6$ -октаэдров,

обладает большими полостями, пригодными для перемещения катионов. Подобный структурный тип предполагает наличие ионопроводящих свойств и обнаруженные соединения перспективны в качестве твердых электролитов. Кривые DSK, измеренные в режиме нагрева (2 цикла) и охлаждения (2 цикла) без плавления, показали наличие фазовых переходов в высокотемпературной области 476–496°C вследствие температурного гистерезиса. Полосы поглощения на ИК-спектрах соответствуют валентными колебаниями связей Mo-O в тетраэдре MoO<sub>4</sub>. Поликристаллические образцы соединений по данным SEM имеют размер частиц 80–400 нм.

*Благодарности/Acknowledgements. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №18-08-00799, 18-03-00557, в рамках государственной задачи БИП СО РАН (проект №0339-2016-0007)./ This work was supported by Russian Foundation for Basic Research №18-08-00799, 18-03-00557, in the framework of the state task of BINM SB RAS (project №0339-2016-0007).*

### Литература/References

1. S.G. Dorzhieva, B.G. Bazarov, A.A. Bush et al. Solid State Commun. 217, 25 (2015). DOI: 10.1016/j.ssc.2015.05.015
2. J.G. Bazarova, A.V. Logvinova, B.G. Bazarov et al. J. Alloys Comp. 741, 834 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.208
3. A.E. Sarapulova, B. Bazarov, T. Namsaraeva, S. Dorzhieva et al. J. Phys. Chem. C 118, 1763 (2014). DOI: 10.1021/jp4077245
4. S.G. Dorzhieva, B.G. Bazarov, A.K. Subanakov et al. J. Solid State Chem. 199, 21 (2013). DOI: 10.1016/j.jssc.2012.11.023
5. S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, V.N. Yudina et al. J. Solid State Chem. 253, 121 (2017). DOI: 10.1016/j.jssc.2017.05.031
6. A.A. Savina, S.F. Solodovnikov, O.M. Basovich, Z.A. Solodovnikova et al. J. Solid State Chem. 205, 149 (2013). DOI: 10.1016/j.jssc.2013.07.007
7. W. Dridi, M. F. Zid, M. Maczka. J. Alloys Comp. 731, 955 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.111
8. A. Sarapulova, D. Mikhailova, A. Senyshyn, H. Ehrenberg. J. Solid State Chem. 182 (12), 3262 (2009). DOI: 10.1016/j.jssc.2009.09.012
9. S.G. Dorzhieva, Yu.L. Tushinova, B.G. Bazarov, A.I. Napomnyaschikh et al. Bull. RAS. Physics. 79 (2), 276 (2015). DOI: 10.3103/S1062873815020070
10. D. Sofich, Yu.L. Tushinova, R. Shendrik et al. Optical Materials. 81, 71 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.028
11. B.G. Bazarov, J.G. Bazarova, Yu.L. Tushinova et al. J. Alloys Comp. 701, 750 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.173
12. S.F. Solodovnikov, E.G. Khaikina, Z.A. Solodovnikova, Yu.M. Kadyrova et al. Doklady Chemistry. 416 (1), 207 (2007). DOI: 10.1134/S0012500807090029
13. J.G. Bazarova, Yu.L. Tushinova, B.G. Bazarov, S.G. Dorzhieva. Russian Chem. Bull. 66 (4), 587 (2017). DOI: 10.1007/s11172-017-1777-9
14. Sh. Pinglu, X. Zhiguo, M.S. Molokeev, V.V. Atuchin. Dalton Trans. 43, 9669 (2014). DOI: 10.1039/c4dt00339j
15. V.V. Atuchin, A.S. Aleksandrovsky, O.D. Chimitova, T.A. Gavrilova et al. J. Phys. Chem. C. 118, 15404 (2014). DOI: 10.1021/jp5040739
16. Ch. S. Lim, A. Aleksandrovsky, M. Molokeev, A. Oreshonkov, V. Atuchin. Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (29), 19278 (2015). DOI: 10.1039/c5cp03054d
17. M. Alvarez-Vega, U. Amador, M. E. Arroyo-de Dompablo. J. Electrochem. Society. 152 (7), A1306 (2005). DOI: 10.1149/1.1925069
18. D. Mikhailova, A. Sarapulova, A. Voss, A. Thomas et al. Chem. Mater. 22 (10), 3165 (2010). DOI: 10.1021/cm100213a
19. A.E. Sarapulova. Fazoobrazovaniye v troynykh solevykh sistemakh Me<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-AMoO<sub>4</sub>-R(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Me=Li, Na, K, Tl; A=Ca, Sr, Ba, Pb; R=Zr, Hf): dissertacija na soiskanie stepeni kandidata khimicheskikh nauk. Irkutsk (2006) 125 p. (in Russian) [A.E. Сарапулова Фазообразование в тройных солевых системах Me<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-AMoO<sub>4</sub>-R(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Me=Li, Na, K, Tl; A=Ca, Sr, Ba, Pb; R=Zr, Hf): дисс. канд. хим. наук. Иркутск (2006) 125 с.]
20. E.S. Zolotova, N.V. Podberezenskaya, P.V. Klevtsov. Izv. Acad.Sci. USSR. Inorgan. mater. 11 (1), 95 (1975). [E.C. Золотова, Н.В. Подберезская, П.В. Клевцов. Изв. АН СССР. Неорган. матер. 11 (1), 95 (1975).]
21. M.V. Mokhosoev, J.G. Bazarova. Complex oxides of molybdenum and tungsten with I–IV groups elements. Moscow, Nauka (1990) 256 p. (in Russian) [М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. Москва, Наука (1990) 256 с.]
22. Ch. Bai, Ch. Lei, Sh. Pan, Y. Wang et al. Solid State Sci. 33, 32 (2014). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011
23. S.F. Solodovnikov, L.V. Balsanova, B.G. Bazarov et al. Rus. J. Inorg. Chem. 48 (7), 1084 (2003). [С.Ф. Солодовников, Л.В. Балсанова, Б.Г. Базаров и др. Журн. неорган. химии. 48 (7), 1197 (2003).]
24. K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Moscow, Mir (1991) 536 p. (in Russian) [К. Накомто. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва, Мир (1966) 536 с.]