

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
АНАЛОГА ЛИНДГРЕНИТА

**Исмагилова Р.М. (rezeda\_marsovna@inbox.ru), Житова Е.С.,  
Золотарёв А.А. мл., Кривовичев С.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOUR OF SYNTHETIC ANALOGUE OF LINDGRENITE

**Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A. jr., Krivovichev S.V.**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Линдгрениит  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  и купромолибдит  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ , изучение характера термического поведения синтетических аналогов которых выполнено в данной работе, относятся к классу молибдатов меди. Молибдаты меди рассматриваются как перспективные материалы в области катализа, сорбции, фотохимии, а также для производства сенсоров и хранения энергии, активно исследуются их магнитные свойства и электропроводность (Johnson et al., 1962; Cheetham et al., 1994). Синтетические аналоги линдгрениита и его дегидратированной модификации купромолибдита, недавно изучались Вилминотом с соавторами (2006, 2009) на предмет магнитных свойств (Vilminot et al., 2006, 2009; Shores et al., 2006); линдгрениит также рассматривается как перспективный технологический материал (Starnes et al., 2003).

Линдгрениит впервые был описан в 1935 году как новый минерал из зоны окисления медных руд одного из крупнейших медных месторождений - Чукикамата (центральные Анды, Чили) (Palache, 1935). Купромолибдит впервые был установлен только в 2012 году в fumarole Ядовитая вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) (Zelenski et al., 2012) и может рассматриваться как минерал-эндемик.

Синтез аналога линдрениита проводился в низкотемпературных гидротермальных условиях (в разных системах с  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6(\text{NH}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}$ ). Полученные в результате экспериментов кристаллы зеленого цвета были диагностированы с помощью рентгенофазового анализа как аналог линдгрениита.

Монокристаллы синтетического аналога линдгрениита были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Структура была уточнена по ранее предложенной модели (Hawthorne and Eby, 1985) в пространственной группе  $P2_1/n$ ; параметры элементарной ячейки  $a = 5.39405(2)$ ,  $b = 14.0249(4)$ ,  $c = 5.6095(2)$  Å,  $\beta = 98.519(3)^\circ$ ,  $V = 419.68(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Структура имеет ленточный мотив, ленты состоят из двух типов медноцентрированных кислородных октаэдров, соединяющихся по ребрам и вытянутых вдоль направления  $z$ . Между собой ленты связаны тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ , соединяющимися по вершинам с медными октаэдрами.

Высокотемпературное поведение синтетического аналога линдгрениита было изучено методом терморентгенографии *in situ* в температурном интервале

25-800°C. В ходе исследования было обнаружено необратимое фазовое превращение из синтетического аналога линдгрениита  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  в аналог купромолибдита  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$  при температуре 350°C.

Главные коэффициенты тензора теплового расширения для линдгрениита (интервале температур 25-350°C) составили:  $\alpha_{11} = 6 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{22} = 6 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{33} = 26 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_v = 38 \cdot 10^{-6}$ ;  $\mu = 40.02^\circ$ . Главные коэффициенты тензора теплового расширения, рассчитанные для купромолибдита (интервал температур 350-800°C) следующие:  $\alpha_{11} = 15 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{22} = 8 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{33} = 5 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_v = 28 \cdot 10^{-6}$ .

При корреляции структуры линдгрениита с фигурой коэффициентов термического расширения было выявлено, что направление максимального термического расширения соответствует направлению наиболее длинных связей Cu-O (две длинные связи  $\langle \text{Cu-O} \rangle \sim 2.31-2.47 \text{ \AA}$ ), в то время как минимальное расширение происходит в направлении коротких связей Cu-O (четыре короткие связи  $\langle \text{Cu-O} \rangle \sim 1.92-1.99 \text{ \AA}$ ) в медно-кислородных октаэдрах. Такая же зависимость выявлена для купромолибдита: минимальное термическое расширение структуры соответствует направлению наиболее коротких и прочных связей  $\langle \text{Cu-O} \rangle$ , расположенных вдоль кристаллографической оси z, а максимальное расширение – направлению наиболее длинных и слабых связей  $\langle \text{Cu-O} \rangle$ , находящихся в плоскости xy. Таким образом, для двух изученных молибдатов меди величина коэффициентов термического расширения определяется длиной (т.е. прочностью) связей медь-кислород.

*Финансовая поддержка данного исследования обеспечена проектом Российского Научного Фонда (14-17-00071). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.*

*Cheetham A.K. Advanced inorganic materials; an open horizon // Science. 1994. № 264. P. 794.*

*Johnson L.F., Boyd G.D., Nassau K., Soden R.R. Continuous operation of a solidstate optical maser // Physical Reviews. 1962. № 126. P. 1406.*

*Hawthorne F.C. and R.K. Eby. Refinement of the crystal structure of lindgrenite // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte. 1985. № 1985(5). P. 234-240.*

*Palache C. Lindgrenite, a new mineral // American Mineralogist. 1935. № 20. P. 484-491.*

*Shores M.P., Bartlett B.M., Nocera D.G. Spin-frustrated Organic-Inorganic hybrids of lindgrenite // Journal of the American Chemical Society. 2006. № 127(51). P. 17986-17987.*

*Starnes W.H. (Jr), Pike R.D., Cole J.R., Doyal A.S., Kimlin E.J., Lee J.T., Murray P. J., Quinlan R.A., Zhang J. Cone calorimetric study of copper – promoted smoke suppression and fire retardance of poly (vinyl chloride) // Polymer Degradation and Stability. 2003. № 82. P. 15-24.*

*Vilminot S., Andre G., Richard-Plouet M., Bouree-Vigneron F., and Kurmo M. Magnetic Structure and Magnetic Properties of Synthetic Lindgrenite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)$  // Inorganic Chemistry. 2006. № 45. P. 10938-10946.*

*Vilminot S., Andre G., and Kurmo M. Magnetic Properties and Magnetic Structure of  $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_9$  // Inorganic Chemistry. 2009. № 48. P. 2687-2692.*

*Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Polekhovskiy Yu.S., Pushcharovskiy D.Yu. Cupromolybdate,  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ , a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // European Journal of Mineralogy. 2012. № 24. P. 749-757.*