

Химия и технология неорганических материалов  
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 621.762.2:681.5.013:549.76+546.763

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-547-554>

EDN WTSOXP



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Высокодисперсные порошки молибдата хрома(III), полученные твердофазным синтезом

М.Н. Мирошниченко✉, В.Н. Колосов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, 184209 Россия*

✉ Автор для переписки, e-mail: [m.miroshnichenko@ksc.ru](mailto:m.miroshnichenko@ksc.ru)

### Аннотация

**Цели.** Получить высокодисперсные порошки молибдата хрома(III)  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  твердофазным синтезом и исследовать их пористую структуру.

**Методы.** Смесь порошков оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  после перемешивания в воде просушивали на воздухе и подвергали термообработке в температурном интервале 600–800°C. После термообработки продукты идентифицировали методами рентгенофазового и седиментационного анализа. Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом Брунауэра–Эммета–Теллера, а параметры пористости — методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН, Barrett–Joyner–Halenda).

**Результаты.** Рассчитана свободная энергия Гиббса  $\Delta G$  реакции между оксидами хрома(III) и молибдена(VI). Показано, что процесс характеризуется значительной отрицательной величиной  $\Delta G$ . При этом энергия Гиббса слабо зависит от температуры. Получены чистые по данным рентгеновского анализа высокодисперсные порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15.3–29.7  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . С использованием изотерм адсорбции–десорбции азота при помощи модели ВЖН исследованы объем, диаметр и распределение пор по размерам.

**Выводы.** Показано, что порошки  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  имеют мезопористую структуру и характеризуются бимодальной системой пор, состоящей из небольших пор с размерами 2–3 нм и более крупных пор с размерами от 15 до 30 нм.

### Ключевые слова

твердофазный синтез, порошок, оксид, хром, молибдат, поры, удельная поверхность

**Поступила:** 11.09.2024

**Доработана:** 18.09.2024

**Принята в печать:** 22.10.2024

### Для цитирования

Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Высокодисперсные порошки молибдата хрома(III), полученные твердофазным синтезом. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):547–554. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-547-554>

RESEARCH ARTICLE

# Highly dispersed chromium(III) molybdate powders obtained by solid phase synthesis

Marina N. Miroshnichenko✉, Valery N. Kolosov

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, 184209 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru

## Abstract

**Objectives.** To obtain highly dispersed powders of chromium(III) molybdate  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  by solid phase synthesis and to study their porous structure.

**Methods.** After stirring in water, a mixture of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3$  oxide powders was dried in air and subjected to heat treatment in the temperature range of 600–800°C. After heat treatment, the products were identified by X-ray phase and sedimentation analysis. The specific surface area was measured using the Brunauer–Emmett–Teller static adsorption method. Porosity parameters were measured using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

**Results.** The Gibbs free energy  $\Delta G$  of the reaction between chromium and molybdenum oxides was calculated and it was shown that the process is characterized by a significant negative value of  $\Delta G$ . Concurrently, the Gibbs energy exhibits a relatively weak dependence on temperature. The highly dispersed chromium(III) molybdate powders with specific surface area of 15.3–29.7  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  obtained in this way were pure according to X-ray diffraction analysis. A study of the volume, diameter, and pore size distribution was conducted through the utilization of nitrogen adsorption–desorption isotherms in accordance with the BJH model.

**Conclusions.** It was demonstrated that  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  powders possess a mesoporous structure and are distinguished by a bimodal pore system comprising small pores with a diameter of 2–3 nm and larger pores with a diameter ranging from 15 to 30 nm.

## Keywords

solid-phase synthesis, powder, oxide, chromium, molybdate, pores, specific surface area

Submitted: 11.09.2024

Revised: 18.09.2024

Accepted: 22.10.2024

## For citation

Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Highly dispersed chromium(III) molybdate powders obtained by solid phase synthesis. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):547–554. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-547-554>

## ВВЕДЕНИЕ

Молибдат хрома(III)  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  относится к семейству химических соединений с общей формулой  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , где А — трехвалентный переходный металл или лантаноид, М — молибден или вольфрам [1–6]. Эти соединения обладают особыми структурными, тепловыми, магнитными и электрическими свойствами. Они характеризуются фазовым переходом от низкотемпературной моноклинной структуры ( $P21/a$ ) к высокотемпературной орторомбической структуре ( $Pbcn$ ). Обе структуры являются микропористыми, образуя открытые межузельные бескатионные каркасы, состоящие из связанных вершинами октаэдров  $\text{AO}_6$  и тетраэдров  $\text{MO}_4$ , где каждый октаэдр  $\text{AO}_6$  соединяется с тетраэдрами  $\text{MO}_4$  общим атомом кислорода. В орторомбической модификации соединения  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  проявляют отрицательное тепловое расширение, причины которого пока точно

не установлены [7]. Материалы с отрицательным тепловым расширением обладают большим потенциалом для создания композитов с регулируемым коэффициентом теплового расширения [8]. На основе соединений  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  можно создавать функциональные материалы различного назначения. В частности, молибдат хрома(III) является ферромагнетиком [9] и характеризуется двумя различными механизмами проводимости [10]. Ниже температуры структурного фазового перехода (около 650 К)  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  является полупроводником  $p$ -типа, а выше — полупроводником  $n$ -типа. Молибдат хрома(III) также проявляет каталитическую активность и может использоваться в качестве катализатора при окислении спирта, дегидрирования  $n$ -октана и других реакциях [11–14].

Для получения  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  используют механо-синтез [15, 16], твердофазный синтез [17], золь-гель метод [9], соосаждение растворимой соли хрома и молибденовой кислоты [18], совместное разложение

смеси бихромата и парамолибдата аммония с последующим прокаливанием образующегося продукта [19]. Известные методы имеют недостатки, которые обусловлены длительностью процесса, необходимостью поддержания постоянной величины pH растворов реагентов, а также наличием гидролитических процессов в растворах. Кроме того, получаемые порошки молибдата хрома(III) имеют недостаточно высокую удельную поверхность. Так, например, поверхность порошков, полученных с использованием механосинтеза, составляет  $1.3\text{--}3.6\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  [15].

Цель настоящей работы — получение высокодисперсных порошков молибдата хрома(III) твердофазным синтезом и исследование их пористой структуры.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве прекурсоров использовали оксиды  $\text{MoO}_3$  (ч., ТУ 6-094471-77, ООО «Химреактивснаб», Россия) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Оксид хрома(III) получали прокалкой дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (х.ч., ГОСТ 3763-76<sup>1</sup>, ООО «Химреактивснаб»). Порошки оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  взвешивали в соответствии со стехиометрическим отношением хрома и молибдена в соединении  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Затем оксиды перемешивали в воде в соотношении фаз твердая/жидкая = 1 : 5 с помощью верхнеприводной мешалки RW16basic (IKA, Германия) в течение 3 ч. Скорость вращения мешалки  $320\text{ мин}^{-1}$ . После перемешивания смесь сушили на воздухе при температуре  $80\text{--}85^\circ\text{C}$ . После сушки смесь термообработывали в муфельной лабораторной высокотемпературной печи (ООО «Сикрон», Россия) сначала при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, а затем проводили повторную термообработку в интервале  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Фазовый анализ реагентов и полученных продуктов определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF-2<sup>2</sup>. Средний размер частиц  $D$  порошка  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  оценивали в предположении, что они имеют сферическую форму, по формуле:

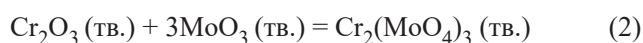
$$D = \frac{6}{S_{\text{ВЕТ}} \cdot \rho}, \quad (1)$$

где  $S_{\text{ВЕТ}}$  — удельная поверхность порошка,  $\rho$  — плотность  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET,

Brunauer–Emmett–Teller), а параметры пористости — методом Баррета–Джойнера–Халенды (BJH, Barrett–Joyner–Halenda) на приборе Micrometrics TriStar II 3020 (Micrometrics Instrument Corporation, США) с использованием изотерм адсорбции–десорбции азота. Распределение частиц порошков по размеру анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К (ООО «Лабнауцприбор», Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза молибдата хрома(III) использовали твердофазную реакцию между оксидами соответствующих металлов:



Свободная энергия Гиббса  $\Delta G$  реакции (2) была рассчитана в зависимости от температуры (рис. 1).

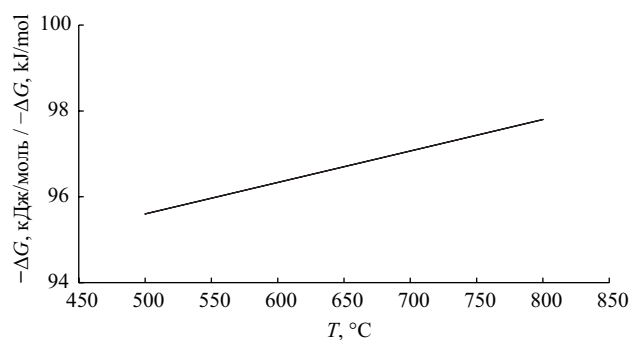


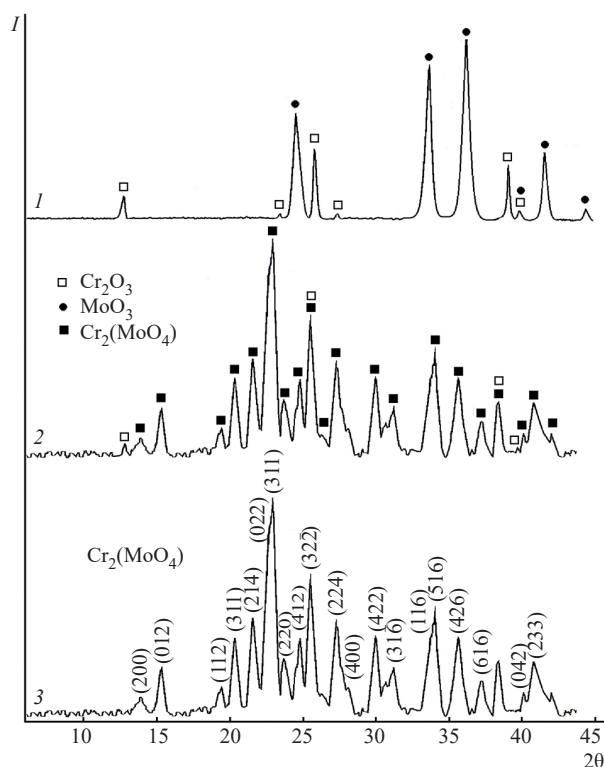
Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры реакции получения молибдата хрома(III)

Fig. 1. Gibbs free energy  $\Delta G$  as a function of the reaction temperature for the formation of chromium(III) molybdate

Расчет проводили энтропийным методом с учетом агрегатного состояния участников реакции. Необходимые значения термодинамических величин оксидов и молибдата хрома, использованные при расчетах, были взяты из [20, 21]. Реакция (2) является энергетически выгодной для синтеза в выбранном температурном диапазоне. При этом энергия Гиббса слабо зависит от температуры. Чистые по данным рентгенофазового анализа порошки молибдата хрома(III) были получены в результате двукратного спекания шихты. Дифрактограммы исходной шихты и продуктов реакции после ее термообработки приведены на рис. 2.

<sup>1</sup> ГОСТ 3763-76. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Аммоний двуххромовокислый. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1998 г. [GOST 3763-76. State Standard of the USSR. Reagents. Ammonium bichromate. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo Standartov; 1998.]

<sup>2</sup> <https://www.icdd.com/pdf-2/>. Дата обращения 22.11.2022. / Accessed November 22, 2022.



**Рис. 2.** Дифрактограммы исходной смеси оксидов металлов (1) и после термообработки (2, 3).

Условия спекания: (2) 600°C, 5 ч + 800°C, 4 ч; (3) 600°C, 5 ч + 800°C, 6 ч

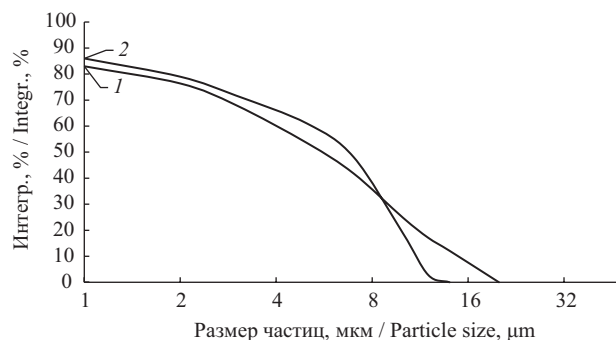
**Fig. 2.** Initial mixture of metal oxides (1) and the resulting diffractogram after heat treatment (2, 3). Sintering conditions: (2) 600°C, 5 h + 800°C, 4 h; (3) 600°C, 5 h + 800°C, 6 h

Были получены порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15.3–29.6 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Типичное интегральное распределение частиц в порошках по размерам приведено на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что, несмотря на большое различие в величине удельной поверхности, порошки по гранулометрическому составу различаются незначительно. Частицы размером менее 9 мкм составляют примерно 70%, менее 2 мкм — 25%. Согласно расчетам по формуле (1) средний размер частиц Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> находится в интервале 60–115 нм. Таким образом, исходя из величины удельной поверхности порошков, можно предположить, что частицы порошка молибдата хрома значительно агломерированы. Агломерация приводит к образованию пористого материала.

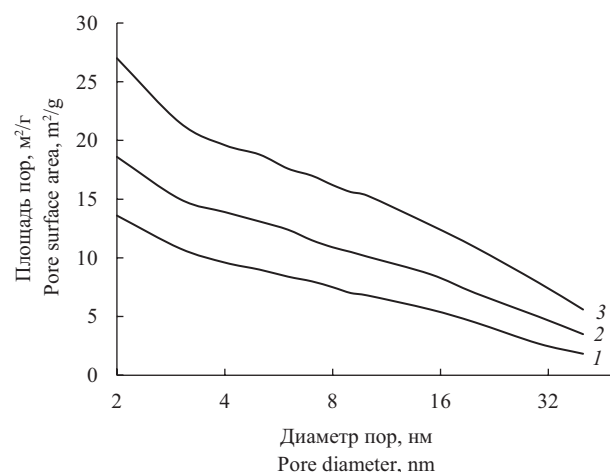
Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра приведена на рис. 4.

Видно, что для полученных порошков их общая поверхность практически равна суммарной поверхности пор. Следовательно, внешняя поверхность частиц молибдата хрома(III) вносит незначительный вклад в общую поверхность порошка по сравнению с развитой внутренней пористой



**Рис. 3.** Интегральное распределение частиц порошков Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> по размерам. Удельная поверхность порошков: (1) 15.3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, (2) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

**Fig. 3.** Integral particle size distribution of Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powders. Specific surface area of powders: (1) 15.3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, (2) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

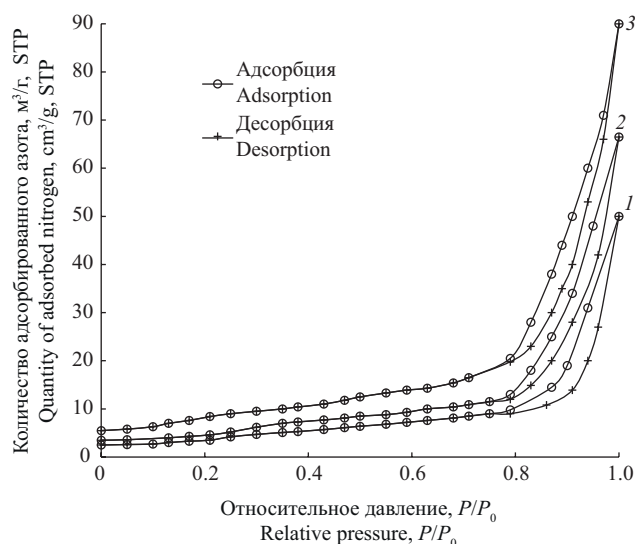


**Рис. 4.** Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Удельная поверхность порошков: (1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

**Fig. 4.** Dependencies of the total pore surface on their average diameter for Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powders. Specific surface area of powders: (1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

поверхностью. Вид изотерм адсорбции–десорбции порошков Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приведен на рис. 5. Видно, что порошки демонстрирует изотермы IV типа по классификации IUPAC с петлями гистерезиса H3. Такие изотермы характерны для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты, образующие поры щелевидной формы [22, 23]. При повышении удельной поверхности порошков с 15.3 до 29.6 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> изотермы адсорбции–десорбции показывают увеличение количества адсорбируемого азота (рис. 5). Это является следствием повышения пористости материала.

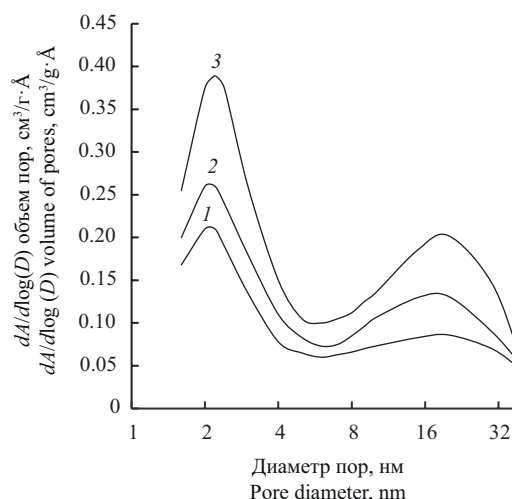
Как видно из рис 6, для порошков молибдата хрома(III) имеет место бимодальное распределение пор по размерам в мезопористой области.



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции–десорбции азота порошков  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  (STP — стандартная температура 273.15 К (0°C, 32°F) и давление 105 Па (100 кПа, 1 бар)).  
Удельная поверхность порошков:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Fig. 5.** Nitrogen adsorption–desorption isotherms of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  powders (STP is the standard temperature of 273.15 K (0°C, 32°F) and pressure of exactly 105 Pa (1 atm, 1 bar)).  
Specific surface area of powders:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Такие материалы в настоящее время привлекают все большее внимание. При их использовании в катализаторах, эти материалы эффективно снижают диффузионное сопротивление и повышают каталитическую эффективность гетерогенных реакций [24–26]. По данным работы [27], бимодальное распределение пор обусловлено наличием в порошках твердых агрегатов, в которых существует два типа пор. Одни тип — это мелкие внутриагрегатные поры, другой — более крупные межагрегатные поры. Согласно этому определению для полученных порошков молибдата хрома(III) внутриагрегатные поры составляют 2–3 нм, в то время как межагрегатные поры имеют более широкое распределение 15–30 нм. Изменяя условия термообработки исходной смеси оксидов металлов можно изменять в порошках количество пор. С увеличением удельной поверхности порошков молибдата хрома(III) объем пор обоих типов увеличивается (рис. 6).



**Рис. 6.** Распределение пор в порошках  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ .  
Удельная поверхность порошков:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Fig. 6.** Pore distribution in  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  powders.  
Specific surface area of powders:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом при температуре 600–800°C синтезированы чистые по данным рентгеновского анализа высокодисперсные порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15.3–29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Порошки характеризуются бимодальным распределением пор. Внутриагрегатные поры составляют 2–3 нм, в то время как межагрегатные поры находятся на уровне 15–30 нм. Полученные порошки могут быть использованы в качестве прекурсоров при создании катализаторов.

## Вклад авторов

**М.Н. Мирошниченко** — синтез соединений, написание текста статьи.

**В.Н. Колосов** — обработка результатов, написание текста статьи.

## Authors' contributions

**M.N. Miroshnichenko** — synthesis of compounds, writing the text of the article.

**V.N. Kolosov** — processing experimental results, writing the text of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyagi A.K., Achary S.N., Mathews M.D. Phase Transition and Negative Thermal Expansion in  $A_2(\text{MoO}_4)_3$  System ( $A=\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ). *J. Alloys Compd.* 2002;339(1–2):1377–1383. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02003-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02003-5)
2. Liu J., Sharma N. Thermal Evolution and Phase Transitions in Electrochemically Activated  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Inorg. Chem.* 2019;58(9):9964–9973. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01116>
3. Pudge G.J.F., Hutchings G.J., Kondrat S.A., Morrison K., Perkins E.F., Rushby A.V., Bartley J.K. Iron molybdate catalysts synthesised via dicarboxylate decomposition for the partial oxidation of methanol to formaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* 2022;12(14):4552–4560. <http://doi.org/10.1039/D2CY00699E>
4. Dias A.P.S., Rijo B., Kiennemann A., Portela M.F. Methanol oxidation over iron molybdate catalysts. Main and side reactions kinetics. *Appl. Catal. A Gen.* 2023;658(5):119118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119118>
5. Gurusamy L., Karuppasamy L., Anandan S., Liu C.-H., Wu J.J. Recent advances on metal molybdate-based electrode materials for supercapacitor application. *J. Energy Storage.* 2024;79(2):110122. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110122>
6. El-Aryan Y.F., Melhi S. Adsorption Study of Eriochrome Black T Dye on Polyacrylonitrile Chromium molybdate Composite. *Russ. J. Appl. Chem.* 2024. <https://doi.org/10.1134/S1070427224020125>
7. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.* 2009;44(20):5441–5451. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3692-4>
8. Zhang Z., Sun W., Zheng Q., Liu H., Zhou M., Wang W., Chen X. Tuning the Phase Transition Temperature of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  by A-site Substitution of Scandium. *Ceram. Int.* 2018;44(18):22165–22171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.329>
9. Battle P.D., Cheetham A.K., Harrison W.T.A., Pollard N.J., Faber J. The Structure and Magnetic Properties of Chromium(III) Molybdate. *J. Solid State. Chem.* 1985;58(2):221–225. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90238-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90238-5)
10. Ansari T.H., Yadava Y.P. Electrical Conduction in Polycrystalline Chromium Molybdate. *Mater. Lett.* 1990;9(11):469–473. [https://doi.org/10.1016/0167-577x\(90\)90120-b](https://doi.org/10.1016/0167-577x(90)90120-b)
11. Popov T.S., Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Borekov G.K. Catalytic Properties of Chromium-Molybdenum Oxide Catalysts in Methanol Oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1975;3(2):169–175. <https://doi.org/10.1007/bf02187510>
12. Oudghiri-Hassani H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye. *J. Mater. Environ. Sci.* 2018;9(2):1051–1057. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.117>
13. Yadagiri M., Ramakrishna S., Ravi G., Suresh P., Sreenu K., Jaya-Prakash D., Vithal M. Preparation, Characterization and Photocatalytic Studies of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  and Nitrogen-Doped  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Chem. Chem. Technol.* 2015;9(4):391–399. <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.391>
14. Bandaru H., Mahomed A.S., Singh S., Friedrich H.B. The Effect of Varying the Metal Ratio in a Chromium Molybdate Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of *n*-octane. *Mol. Catal.* 2018;460(9):74–82. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.017>
15. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  from Mechanically Activated Precursors. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2005;13(2):229–232.

## REFERENCES

1. Tyagi A.K., Achary S.N., Mathews M.D. Phase Transition and Negative Thermal Expansion in  $A_2(\text{MoO}_4)_3$  System ( $A=\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ). *J. Alloys Compd.* 2002;339(1–2):1377–1383. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02003-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02003-5)
2. Liu J., Sharma N. Thermal Evolution and Phase Transitions in Electrochemically Activated  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Inorg. Chem.* 2019;58(9):9964–9973. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01116>
3. Pudge G.J.F., Hutchings G.J., Kondrat S.A., Morrison K., Perkins E.F., Rushby A.V., Bartley J.K. Iron molybdate catalysts synthesised via dicarboxylate decomposition for the partial oxidation of methanol to formaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* 2022;12(14):4552–4560. <http://doi.org/10.1039/D2CY00699E>
4. Dias A.P.S., Rijo B., Kiennemann A., Portela M.F. Methanol oxidation over iron molybdate catalysts. Main and side reactions kinetics. *Appl. Catal. A Gen.* 2023;658(5):119118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119118>
5. Gurusamy L., Karuppasamy L., Anandan S., Liu C.-H., Wu J.J. Recent advances on metal molybdate-based electrode materials for supercapacitor application. *J. Energy Storage.* 2024;79(2):110122. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110122>
6. El-Aryan Y.F., Melhi S. Adsorption Study of Eriochrome Black T Dye on Polyacrylonitrile Chromium molybdate Composite. *Russ. J. Appl. Chem.* 2024. <https://doi.org/10.1134/S1070427224020125>
7. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.* 2009;44(20):5441–5451. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3692-4>
8. Zhang Z., Sun W., Zheng Q., Liu H., Zhou M., Wang W., Chen X. Tuning the Phase Transition Temperature of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  by A-site Substitution of Scandium. *Ceram. Int.* 2018;44(18):22165–22171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.329>
9. Battle P.D., Cheetham A.K., Harrison W.T.A., Pollard N.J., Faber J. The Structure and Magnetic Properties of Chromium(III) Molybdate. *J. Solid State. Chem.* 1985;58(2):221–225. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90238-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90238-5)
10. Ansari T.H., Yadava Y.P. Electrical Conduction in Polycrystalline Chromium Molybdate. *Mater. Lett.* 1990;9(11):469–473. [https://doi.org/10.1016/0167-577x\(90\)90120-b](https://doi.org/10.1016/0167-577x(90)90120-b)
11. Popov T.S., Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Borekov G.K. Catalytic Properties of Chromium-Molybdenum Oxide Catalysts in Methanol Oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1975;3(2):169–175. <https://doi.org/10.1007/bf02187510>
12. Oudghiri-Hassani H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye. *J. Mater. Environ. Sci.* 2018;9(2):1051–1057. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.117>
13. Yadagiri M., Ramakrishna S., Ravi G., Suresh P., Sreenu K., Jaya-Prakash D., Vithal M. Preparation, Characterization and Photocatalytic Studies of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  and Nitrogen-Doped  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Chem. Chem. Technol.* 2015;9(4):391–399. <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.391>
14. Bandaru H., Mahomed A.S., Singh S., Friedrich H.B. The Effect of Varying the Metal Ratio in a Chromium Molybdate Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of *n*-octane. *Mol. Catal.* 2018;460(9):74–82. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.017>
15. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  from Mechanically Activated Precursors. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development.* 2005;13(2):229–232 (in Russ.).

16. Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Горянская В.А., Ильин А.А., Ильин А.П. Механохимический синтез молибдатов хрома(III) на основе различных прекурсоров. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2020;1(39):96–109. <https://doi.org/10.26456/vtchem2020.1.11>
17. Шурдумов Г.К., Тлихуряева М.М., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К. Твердофазный синтез высокодисперсного молибдата хрома(III) на основе системы  $\text{Cr}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ . *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016;24:805–810. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160611>
18. Плясова Л.М., Кефели Л.М. Рентгенографическое исследование молибдатов хрома и алюминия. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1967;3(5):906–908.
19. Бутуханов В.Д., Гетьман Е.И., Мохосоев М.В. Взаимодействие молибдата лития с молибдатом хрома. *Журн. неорган. химии*. 1972;17(4):1169–1171.
20. Binnewies M., Mike E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wenham: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 936 p. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
21. Тамм М.Е., Третьяков Ю.Д. *Неорганическая химия*: в 3 т. М.: Академия; 2004. Т.1. 240 с.
22. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985;57(4):603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015;87(9):1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
24. Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M. Effects of Hydrothermal Temperature and Time on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Powders. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2007;69(3–4):171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022>
25. Yang L., Guo M., Zhang F., Jing Y., Wang Y., Luo G. Controllable Preparation of  $\gamma$ -Alumina Nanoparticles with Bimodal Pore Size Distribution in Membrane Dispersion Microreactor. *Particuology*. 2018;41(12):1–10. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.04.001>
26. Fuentes-Quezada E., de la Llave E., Halac E., Jobbágy M., Viva F.A., Bruno M.M., Corti H.R. Bimodal Mesoporous Hard Carbons from Stabilized Resorcinol-Formaldehyde Resin and Silica Template with Enhanced Adsorption Capacity. *Chem. Eng. J.* 2019;360(3):631–644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235>
27. Kumar K.-N.P., Kumar J., Keizer K. Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77(5):1396–1400. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05426.x>
16. Batanov A.A., Rumyantsev R.N., Goryanskaya V.A., Il'in A.A., Il'in A.P. Mechanochemical synthesis of chromium(III) molybdates on the basis of various precursors. *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Khimiya = Herald of Tver State University. Series: Chemistry*. 2020;1(39):96–109 (in Russ.). <https://doi.org/10.26456/vtchem2020.1.11>
17. Shurdumov G.K., Tlikhuryaeva M.M., Kardanov Yu.L., Shurdumov B.K. Solid-phase synthesis of highly dispersed chromium(III) molybdate based on the  $\text{Cr}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$  system. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. 2016;24:805–810 (in Russ.). <https://doi.org/10.15372/KhUR20160611>
18. Plyasova L.M., Kefeli L.M. X-ray study of chromium and aluminum molybdates. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*. 1967;3(5):906–908 (in Russ.).
19. Butukhanov V.D., Get'man E.I., Mokhosoev M.V. Interaction of lithium molybdate with chromium molybdate. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1972;17(4):1169–1171 (in Russ.).
20. Binnewies M., Mike E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wenham: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 936 p. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
21. Tamm M.E., Tretyakov Yu.D. *Neorganicheskaya khimiya (Inorganic Chemistry)*: in 3 v. Moscow: Akademiya; 2004. V.1. 240 p. (in Russ.).
22. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985;57(4):603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015;87(9):1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
24. Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M. Effects of Hydrothermal Temperature and Time on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Powders. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2007;69(3–4):171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022>
25. Yang L., Guo M., Zhang F., Jing Y., Wang Y., Luo G. Controllable Preparation of  $\gamma$ -Alumina Nanoparticles with Bimodal Pore Size Distribution in Membrane Dispersion Microreactor. *Particuology*. 2018;41(12):1–10. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.04.001>
26. Fuentes-Quezada E., de la Llave E., Halac E., Jobbágy M., Viva F.A., Bruno M.M., Corti H.R. Bimodal Mesoporous Hard Carbons from Stabilized Resorcinol-Formaldehyde Resin and Silica Template with Enhanced Adsorption Capacity. *Chem. Eng. J.* 2019;360(3):631–644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235>
27. Kumar K.-N.P., Kumar J., Keizer K. Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77(5):1396–1400. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05426.x>

## Об авторах

**Мирошниченко Марина Николаевна**, к.т.н., научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а). E-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru. ResearcherID P-9964-2017, Scopus Author ID 8522192100, SPIN-код РИНЦ 7948-2708, <https://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

**Колосов Валерий Николаевич**, д.т.н., главный научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а). E-mail: v.kolosov@ksc.ru. ResearcherID Q-8446-2017, Scopus Author ID 35275498200, SPIN-код РИНЦ 1801-2839, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

## About the authors

**Marina N. Miroshnichenko**, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences” (ICT KSC RAS) (26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk oblast, 184209, Russia). E-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru. ResearcherID P-9964-2017, Scopus Author ID 8522192100, RSCI SPIN-code 7948-2708, <https://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

**Valery N. Kolosov**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences” (ICT KSC RAS) (26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk oblast, 184209, Russia). E-mail: v.kolosov@ksc.ru. ResearcherID Q-8446-2017, Scopus Author ID 35275498200, RSCI SPIN-code 1801-2839, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>