

## СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ $Nd_5Mo_3O_{16}$

© 2024 г. Е. И. Орлова<sup>1,2,\*</sup>, М. П. Трухачева<sup>1,2</sup>, Т. А. Сорокин<sup>2</sup>, В. Б. Кварталов<sup>2</sup>,  
А. М. Антипин<sup>2</sup>, Н. В. Лысков<sup>3,4</sup>, Е. П. Харитонов<sup>1,2</sup>, Н. Е. Новикова<sup>2,\*</sup>, Н. И. Сорокина<sup>2</sup>,  
О. А. Алексеева<sup>2</sup>, В. И. Воронкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

\*E-mail: agarova@polly.phys.msu.ru

\*\*E-mail: natnov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

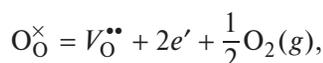
Принята к публикации 20.12.2023 г.

Редкоземельные молибденсодержащие оксиды номинального состава  $Li_xNd_{5-x}Mo_3O_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$ ) со структурой, производной от флюорита, были впервые получены в виде монокристаллов из раствора в расплаве и твердофазным синтезом на воздухе в виде поликристаллических образцов. Новые фазы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа и импедансной спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ показал, что атомы лития локализуются вблизи позиций атомов редкоземельного катиона. Химическая формула исследованного монокристалла  $Li_{0.216}Nd_{4.784}Mo_3O_{14.1+\delta}$ . Небольшое содержание лития не оказало существенного влияния на способность исследуемых фаз к диссоциативному поглощению воды, но привело к снижению общей проводимости литированных керамик  $Li_xNd_{5-x}Mo_3O_{16\pm\delta}$ .

DOI: 10.31857/S0023476124020092, EDN: YSZPIN

### ВВЕДЕНИЕ

Кислород-ионные проводники имеют большое значение для применения в различных устройствах, таких как, например, высокотемпературные топливные элементы и датчики кислорода. Редкоземельные молибденсодержащие оксиды  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = La-Gd, \delta = 0-0.5$ ) [1–3] с кубической флюоритоподобной структурой (пр. гр.  $Pn\bar{3}n$ ) являются перспективными материалами для электродов симметричных твердооксидных топливных элементов [4]. Катионы молибдена в этих фазах меняют степень окисления при изменении парциального давления кислорода, кристаллическая структура соединений сохраняется. Электронные дефекты с изменением степени окисления молибдена создаются в соответствии с квазихимической реакцией, записанной в обозначениях Крегера–Винка [5]:



где  $O_O^\times$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $V_O^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода,  $g$  обозначает газофазную частицу,  $e'$  – электронный дефект. Таким образом, выход кислорода в газовую фазу из регулярного узла решетки сопровождается образованием вакансии кислорода и соответствующего количества электронов. Эти электроны локализуются на молибдене, под воздействием внешнего поля они могут делокализоваться и обеспечить электронную проводимость. Квазихимическая реакция может быть записана также в следующем виде:



где  $O_O^\times$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $V_O^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода,  $Mo_{Mo}^\times$  – атом молибдена  $Mo^{6+}$  в регулярной позиции,  $Mo'_{Mo}$  – атом молибдена  $Mo^{5+}$  в регулярной позиции.

Вследствие переменной валентности молибдена содержание кислорода в соединениях  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$

изменяется в пределах  $\delta = 0-0.5$ . Величина  $\delta$  характеризует избыток анионов кислорода вне основных позиций, отвечающий за анионную проводимость. При частичном восстановлении катионов молибдена ( $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ ) появляется электронный вклад в смешанную кислородно-электронную проводимость фаз  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , достигающую  $10^{-2}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$  [2, 3, 6–8]. В [3] при исследовании соединения  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  отмечено, что электронный вклад в проводимость уменьшается при увеличении температуры, при  $700^\circ\text{C}$  доля электронной проводимости близка к 10%. В ряде работ [3, 6] отмечена термомеханическая совместимость соединений  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  со стандартными твердыми электролитами.

Семейство редкоземельных фаз  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  близко по структуре к соединению  $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  [9], производному от флюорита. Катионы молибдена в структуре преимущественно находятся в тетраэдрах, а катионы лантаноида занимают две симметрично-независимые позиции  $\text{Ln}1^{3+}$  и  $\text{Ln}2^{3+}$  в восьмивершинниках – искаженных кубах. Тетраэдры  $\text{MoO}_4$  не имеют общих ионов кислорода и изолированы друг от друга. В работах [10–12], проведенных на беспримесных и допированных монокристаллах  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$ ), было показано, что структура этих соединений имеет ряд особенностей. К ним относится возможность взаимозамещения катионов  $\text{Mo}$  и  $\text{Ln}$ , что приводит к расщеплению позиций катионов редкоземельных металлов, молибдена и кислорода. Кроме того, в структуре соединений  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  обнаружены большие октаэдрические полости (интерстиции). В [12] экспериментально показано, что в этих межзельных полостях структуры локализован сверхстехиометрический кислород, содержание которого составляет  $\delta$ . Расчет энергии активации ионов кислорода [13] указывает на высокую вероятность их перескоков между позициями в полостях структуры и расщепленными базовыми позициями, что создает энергетически выгодные пути для миграции ионов кислорода. Количество межзельного сверхстехиометрического кислорода и наличие вакансий в базовой анионной подрешетке влияют на механизм анионной составляющей проводимости флюоритоподобных соединений  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  – при уменьшении величины  $\delta$  смешанный интерстиционно-вакансионный механизм становится вакансионным. В [12, 14, 15] было отмечено, что при допировании редкоземельного молибдата состава  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  гетеровалентными примесями, приводящими к уменьшению количества межзельного кислорода и возникновению кислородных вакансий в структуре, кислородная проводимость соединений уменьшается на 1–2 порядка по сравнению с беспримесным соединением  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .

Таким образом, кислородную составляющую проводимости фаз  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  можно

регулировать либо изменением парциального давления кислорода во внешней среде, либо с помощью гетеровалентного допирования редкоземельных катионов  $\text{Ln}$  или молибдена.

К интересным результатам привело одновременное катионное и анионное допирование фаз  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  [16]. В серии исследований [17–19] было показано, что частичная замена редкоземельного элемента на литий, а кислорода на фтор приводит к возникновению в таких соединениях обратимого фазового перехода, сопровождающегося скачком проводимости. Сообщалось о гигроскопических и протонпроводящих свойствах фторированных фаз  $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), природа которых, предположительно, связана с освобождением полостей структуры от кислорода и заполнением их водой. В [18] было отмечено, что беспримесные фазы  $\text{Sm}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , полости которых заселены сверхстехиометрическим кислородом, не проявляют способности к диссоциативному поглощению воды.

В настоящей работе продолжено исследование влияния гетеровалентных замещений на проводящие свойства соединений  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . Для этой цели впервые получены литированные фазы номинального состава  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  в виде керамики и монокристаллов. Ожидалось, что введение одновалентного лития окажет влияние на проводимость и приведет к возникновению гигроскопических свойств таких материалов. Способность материалов к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы является необходимым условием возникновения в них протонного переноса. Особый интерес представляло исследование атомной структуры новых соединений, которая впервые изучена с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) при температурах 293 и 85 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$ ) были получены на воздухе твердофазным синтезом с использованием оксидов неодима, молибдена и карбоната лития чистоты 99.99%. Оксид неодима предварительно обжигали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение суток для удаления воды и углекислого газа. С помощью гидравлического пресса с нагрузкой до  $100 \text{ кг/см}^2$  формировали таблетки нужного состава, которые затем обжигали при температурах 800 и  $1150^\circ\text{C}$  в течение суток с промежуточным растиранием и повторным прессованием. Скорость нагрева и охлаждения составляла  $300 \text{ град/ч}$ . Была оценена плотность синтезированных поликристаллических образцов методом гидростатического взвешивания в толуоле, которая составила в среднем 95% от теоретической (рентгеновской) плотности для всех керамик.

Литированные монокристаллы номинального состава  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$  с добавлением оксида лития. С помощью высокотемпературной микроскопии был определен оптимальный состав расплава для выращивания кристаллов, который составлял 33 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 67 мол. %  $\text{MoO}_3$ , 5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Расплав нагревали в платиновом тигле до  $1300^\circ\text{C}$  и затем охлаждали со скоростью 1 град/ч до  $1050^\circ\text{C}$ . Отмытые горячей водой от растворителя кристаллы представляли собой смесь двух основных фаз. Одна фаза в виде изометричных темно-красных кристаллов с размерами порядка 1–2 мм (рис. 1) имела, предположительно, состав  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ( $\text{CuK}\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta = 20^\circ\text{—}60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Для исследований были подготовлены поликристаллические образцы  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$ ) и растертые до мелкодисперсного состояния монокристаллы, предположительно,  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ . Полученные дифрактограммы обработаны с помощью пакета программ Miniflex Guidance, PDXL-2 с использованием актуальных баз данных ICDD PDF-2 и ICSD/CCDC. Полнопрофильный количественный анализ методом Ритвельда проведен с помощью программы Jana2006 [20]. Уточнение фазовых соотношений выполнено путем последовательного добавления уточняемых параметров от наиболее стабильных к коррелирующим при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений  $R$ -факторов. Уточненные параметры элементарных ячеек по результатам РФА представлены в табл. 1.

Концентрация ионов лития в монокристаллах  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  измерена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре iCapQc (Thermo Scientific, США). Для исследования отобраны поликристаллические образцы, масса навески 0.012 г. Разложение монокристаллов проведено в системе:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 мл) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 мл) в микроволновом автоклаве при температуре  $240^\circ\text{C}$  в течение 1.5 ч, время подъема температуры 55 мин. В процессе пробоподготовки использованы одноразовые пластиковые колбы объемом 15 и 50 мл, деионизированная вода (с остаточным сопротивлением 18.2 МОм), серная ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%, EMSURE ISO, Merck), ортофосфорная ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, ACROS) и азотная ( $\text{HNO}_3$  65%, EMSURE ISO, Merck) кислоты, сертифицированные для ИСП-МС-анализа, а также система микроволнового разложения SEM Mags 6. Калибровка проведена с помощью стандартного многоэлементного раствора MS-68 Solution A. Для контроля чувствительности относительно матричного эффекта были использованы алиquotы растворов

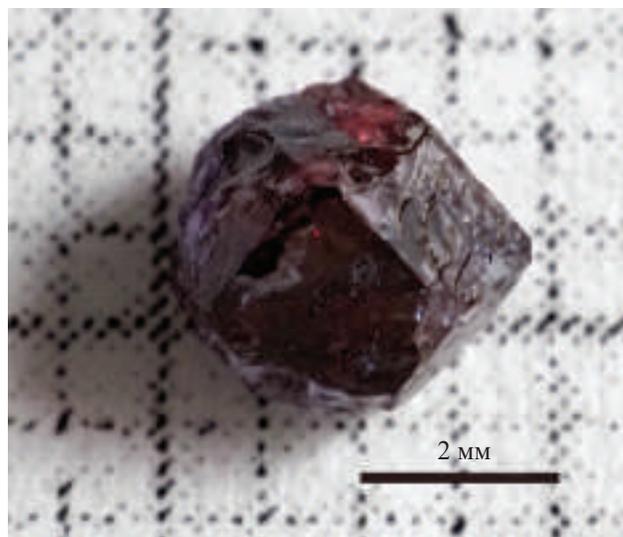


Рис. 1. Фотография монокристалла  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ , освещенного светодиодной лампой (5600 K).

Sc (2 млрд<sup>-1</sup>) и In (2 млрд<sup>-1</sup>). Калибровка, элементный анализ и коррекция спектральных наложений были выполнены с помощью программы QTegraThermoFisher. Для получения наиболее точного и воспроизводимого результата исследование проведено трижды.

Интенсивности дифракционных отражений от монокристаллов  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  размером не более 0.3 мм измеряли при температурах 293 и 85 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R (Rigaku Oxford Diffraction). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [21]. Поглощение скорректировано с учетом формы и размеров образца с применением метода численного интегрирования Гаусса [21]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек по результатам рентгенофазового анализа

Параметр	Поликристаллический образец	Монокристаллический образец
	Основная фаза $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$	Основная фаза $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$
Пр. гр.	$Pn\bar{3}n$	
$a$ , Å	11.0276(1)	11.0268(1)
	Побочная фаза $\text{LiNdMo}_2\text{O}_8$	
Пр. гр.	$I4_1/a$	
$a, c$ , Å	5.2733(1), 11.5744(1)	5.2714(1), 11.5658(1)

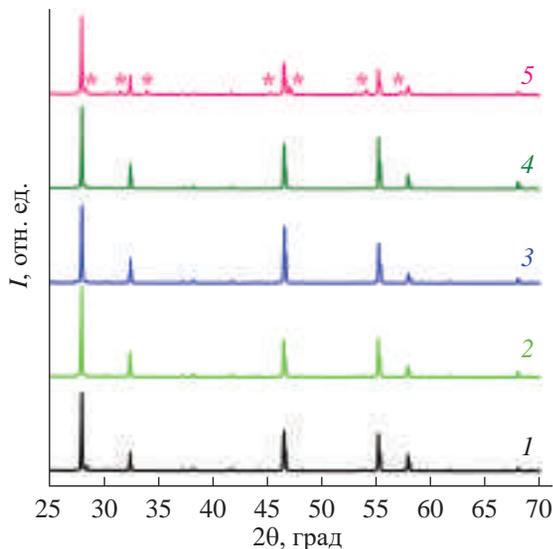
**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединения номинального состава  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$

Химическая формула	$\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$	
Система, пр. гр., $Z$	Кубическая, $Pn\bar{3}n$ , 4	
$T$ , К	293	85
$a$ , Å	11.0322(1)	11.0121(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1342.72(1)	1335.40(1)
$D$ , г/см <sup>3</sup>	5.947	5.979
Излучение; $\lambda$ , Å	$\text{MoK}_\alpha$ ; 0.71073	
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	20.92	21.03
Размер образца, мм	0.167 × 0.233 × 0.311	
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R	
Тип сканирования	$\omega$	
Учет поглощения $T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.036, 0.268	0.051, 0.308
$\theta_{\max}$ , град	70.09	70.19
Пределы $h$ , $k$ , $l$	$-28 \leq h \leq 29$ , $-28 \leq k \leq 28$ , $-29 \leq l \leq 28$	$-28 \leq h \leq 29$ , $-28 \leq k \leq 28$ , $-28 \leq l \leq 29$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{ср}}/I > 3\sigma(I)$	345450/2195, 0.12/255	352617/2004, 0.11/259
Метод уточнения	МНК по $F$	
Число уточняемых параметров	21	
$R( F )/wR( F )$	0.0163/0.0263	0.0148/0.0258
$S$	2.47	2.43
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-1.15/0.7	-0.94/0.61

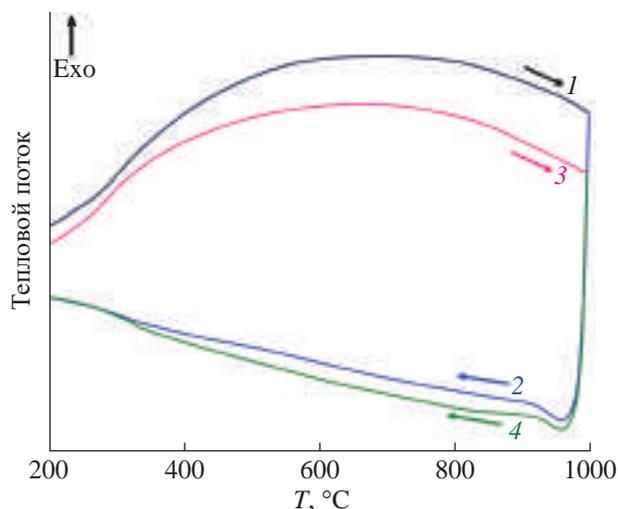
комплекса программ Jana2006 [20]. Координаты атомов неодима, молибдена и кислорода O1 и O2, которые находятся в базовых кристаллографических позициях, найдены методом charge flipping по программе Superflip [22]. Координаты атомов лития и кислорода O3 в межузельной позиции найдены в результате анализа разностных синтезов Фурье электронной плотности, рассчитанных на заключительном этапе уточнения структурной модели. Структурные параметры кристаллов уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 2. Информация об исследованной структуре депонирована в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC 2313424, 2313425).

Тепловые свойства полученных монокристаллических и поликристаллических образцов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии в атмосфере воздуха на оборудовании NETZSCH STA 449C в интервале температур 20–1000°C при скорости нагрева и охлаждения 300 град/ч.

Для исследования электрофизических свойств полученных соединений использовали метод импедансной спектроскопии. На поликристаллические образцы состава  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.15$ ) предварительно нанесли платиновые электроды путем вжигания платиновой пасты при температуре 700°C в течение 1 ч, скорость нагрева и охлаждения печи составляла 300 град/ч. Измерения проводили на потенциостате/гальваностате P-5X (Electrochemical Instruments Ltd) в диапазоне



**Рис. 2.** Дифрактограммы монокристаллических образцов номинального состава  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  (1) и керамик  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ,  $x$ : 0 (2), 0.05 (3), 0.15 (4), 0.25 (5).



**Рис. 3.** Данные ДСК для монокристаллических образцов  $\text{Li}_{0.216}^+\text{Nd}_{4.784}^{3+}\text{Mo}_{3-z}^{6+}\text{Mo}_z^{5+}\text{O}_{16.284-z/2}^{2-}$  (1 – нагрев, 2 – охлаждение) и керамик  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ,  $x = 0.05$  (3 – нагрев, 4 – охлаждение).

частот 0.1 Гц–500 кГц в интервале температур 400–900°C в сухой и влажной атмосферах. Амплитуда сигнала составляла 150 мВ. Обработку спектров импеданса проводили с помощью программы ZView Version 3.2b.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

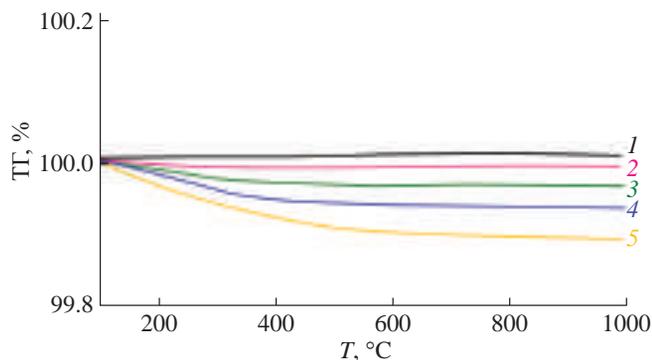
На рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы, полученные для монокристаллов номинального состава  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  и керамик  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$ ). Поликристаллические образцы с  $x = 0$  и 0.05 (рис. 2, кривые 2, 3) изоструктурны. При  $x = 0.15$  (рис. 2, кривая 4) появляется пик второй фазы ( $\theta = 28.47^\circ$ ), интенсивность которого возрастает с увеличением количества лития в образце (рис. 2, кривая 5). Плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием в толуоле, составила в среднем 95% от теоретической (рентгеновской) плотности для всех синтезированных керамик.

Полнопрофильный количественный анализ проведен для литированной монокристаллической фазы  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  и поликристаллического образца  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0.15$ ). В результате анализа в составе каждого образца достоверно установлены две кристаллические фазы – искомая флюоритоподобная фаза, а также ранее изученная фаза  $\text{LiNdMo}_2\text{O}_8$  [23] (табл. 1). Полученные результаты хорошо согласуются с новыми экспериментальными и литературными данными. Соотношения основной и побочной фаз приведены к 100% и составляют 89.2(3) и 10.8(3)% для

поликристаллического образца и 98.1(3) и 1.9(3)% для перетертого монокристалла.

ИСП-МС-анализ монокристаллических образцов номинального состава  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  подтвердил присутствие катионов лития в анализируемом растворе в количестве 1228.8, 1165.3 и 1210.6 мкг в пересчете на 1 г навески для трех повторений соответственно. Для расчета химической формулы соединения использовано усредненное по трем измерениям значение концентрации 0.12016 мас. %. Стандартное отклонение не превышает 5%. Исходя из электронейтральности соединения и с учетом возможного присутствия в структуре катионов  $\text{Mo}^{5+}$  вычислена химическая формула  $\text{Li}_{0.216}^+\text{Nd}_{4.784}^{3+}\text{Mo}_{3-z}^{6+}\text{Mo}_z^{5+}\text{O}_{16.284-z/2}^{2-}$ . Исследование монокристаллических и поликристаллических образцов методом ДСК не выявило каких-либо аномалий во всей исследуемой области температур (рис. 3). Отметим, что в фазах состава  $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Eu}$ ) наблюдался [17–19] обратимый фазовый переход, природа которого, очевидно, связана с фторированием таких флюоритоподобных соединений.

Для проверки гигроскопических свойств исследуемых фаз образцы беспримесных и литированных монокристаллов составов  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  и  $\text{Li}_{0.216}^+\text{Nd}_{4.784}^{3+}\text{Mo}_{3-z}^{6+}\text{Mo}_z^{5+}\text{O}_{16.284-z/2}^{2-}$ , а также керамики  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$ ) были выдержаны две недели в дистиллированной воде при комнатной температуре. Затем образцы сушили на воздухе в течение суток для удаления воды с поверхности, после чего нагревали в атмосфере



**Рис. 4.** Данные термогравиметрии (ТГ) для монокристаллических образцов, исходного  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (1) и литированного  $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{16.284-z/2}$  (2), а также керамик  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ,  $x$ : 0 (3), 0.05 (4), 0.15 (5).

воздуха в интервале температур от комнатной до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 4). Как беспримесный, так и литийсодержащий монокристаллические образцы демонстрируют потери массы (кривые 1, 2). Возможно, что малое содержание лития в структуре соединений не оказало существенного влияния на способность исследуемых фаз к абсорбции воды. Наблюдаются потери массы всех поликристаллических образцов (кривые 3–5) в диапазоне до  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , связанные с испарением воды из пор керамик, что хорошо согласуется с полученными значениями коэффициентов пористости образцов.

Строение монокристаллов  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  изучено методом РСА при температурах  $293$  и  $85$  К. При понижении температуры структурный фазовый переход не выявлен. Поиск элементарной ячейки в исследованном монокристалле завершился выбором кубической ячейки с параметром  $a = 11.0322(1)$  Å при комнатной температуре, что позволило проиндексировать более  $83.26\%$  измеренных рефлексов, и  $a = 11.0121(1)$  Å при  $85$  К, что позволило проиндексировать более  $85\%$  измеренных рефлексов. Полученные параметры элементарной ячейки соотносятся с параметром элементарной ячейки флюорита  $\text{CaF}_2$  как  $a \approx 2a_f$  ( $a_f = 5.5$  Å). Элементарная ячейка кубической решетки  $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  содержит пять независимых в группе симметрии  $Pn3n$  основных атомных позиций: Nd1, смешанную (Nd2, Li2), Mo, O1 и O2, и одну межузельную позицию O3 (рис. 5). На этапе уточнения координат и тепловых параметров атомов Nd1, Nd2, Mo, O1, O2 в анизотропном приближении и O3 в изотропном приближении были уточнены параметры заселенности атомами Nd1, Nd2 и Mo своих кристаллографических позиций и выявлена неполная заселенность позиции атома Nd2. Уточнение заселенности смешанной позиции атомами Nd2 и Li2 осуществляли в предположении, что она заселена совместно атомами неодима

и лития на  $100\%$ . Получены следующие значения заселенности позиции атомами неодима и лития в структуре: Nd2 –  $89.2(2)\%$ , Li2 –  $10.8\%$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что атомы примеси (лития) не входят в позицию Nd1, как и в полученных ранее соединениях  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , легированных атомами свинца [12] или кальция [14]. Таким образом, независимо от размера катиона примеси, входящей в структуру соединения  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , ей свойственно замещение редкоземельного элемента только в одной из двух его кристаллографических позиций в структуре, а именно Nd2. Полученная по значениям заселенности позиций атомов химическая формула исследованного монокристалла  $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$  соответствует данным ИСП-МС о количественном составе катионов в структуре. Что касается содержания атомов кислорода в образце, то следует отметить, что в структуре изученного монокристалла частная позиция O1 (16f) заселена с вероятностью  $100\%$ , в общей позиции O2 (48i) есть вакансии ( $q\text{O}2 = 0.83(2)$ ), а заселенность позиции O3 (2a)  $\sim 0.14(2)$ . Для электронейтральности химической формулы исследованного соединения недостаточно количества атомов кислорода, которые локализованы в основных кристаллографических позициях и в межузельной позиции. Анализ разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурной модели, выявил остаточные пики электронной плотности на расстоянии  $\sim 0.6$  Å от атома O2. К сожалению, локализовать и уточнить эти позиции было невозможно.

Температурные зависимости проводимости беспримесного и литированного поликристаллических образцов  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.15$ ), полученные в сухом и влажном воздухе, показаны на рис. 6. В области высоких температур проводимость беспримесных фаз превышает  $10^{-2}$  См/см, что согласуется с данными [2, 3]. Допирование керамик литием привело к незначительному снижению их общей проводимости за счет появления кислородных вакансий в структуре и небольшого уменьшения количества межузельного кислорода. Тем не менее, поскольку концентрация лития в фазах невелика, заметного ухудшения транспортных характеристик не наблюдается. Также не изменяются величина и характер проводимости соединений  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.15$ ) при переходе к измерениям во влажной атмосфере.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в виде керамик и монокристаллов синтезированы литированные редкоземельные молибденсодержащие оксиды состава  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$ ). Новые фазы охарактеризованы с помощью РФА, термогравиметрии, ДСК и импедансной спектроскопии. Оценена относительная

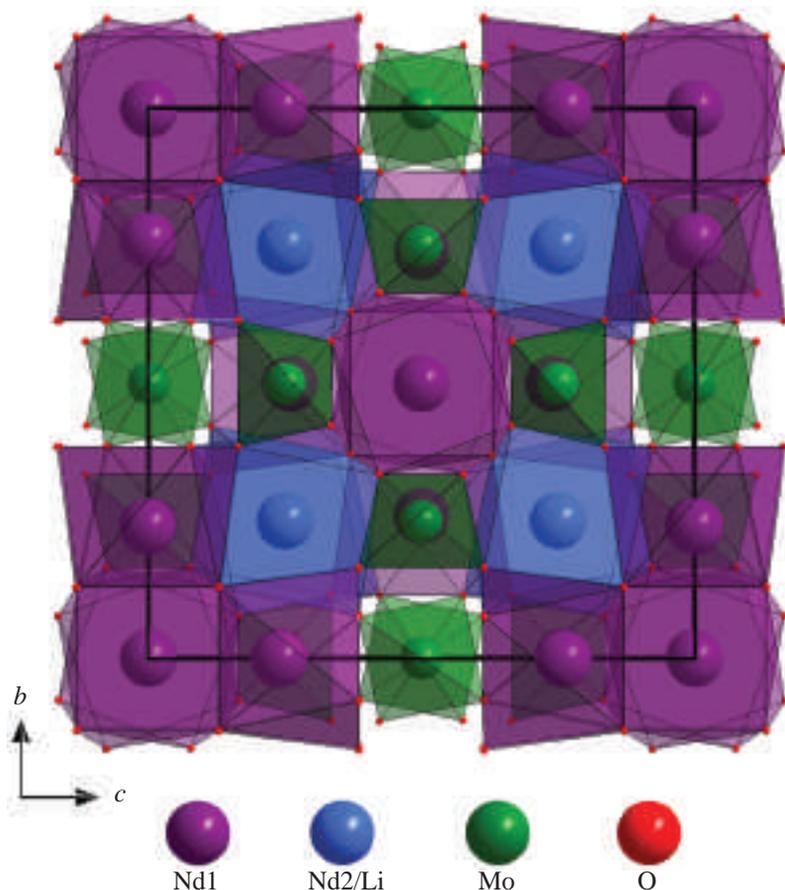


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры  $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$  на плоскость  $bc$ .

плотность керамик, которая составила 95% от теоретической (рентгеновской) плотности для всех образцов. Рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов показал, что атомы лития локализируются вблизи позиций атомов неодима. Полученная по значениям заселенности кристаллографических позиций атомов химическая формула исследованного монокристалла  $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$ , что соответствует данным ИСП-МС. Небольшая концентрация лития в исследуемых фазах не повлияла на их способность к диссоциативному поглощению воды и протонному переносу, но привела к незначительному снижению общей проводимости литированных керамик.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00221) с использованием оборудования Центра коллективного пользования КККиФ “Структурная диагностика материалов”. Измерения проводимости образцов выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4). Н.В. Лысков выражает благодарность научно-образовательной группе НИУ ВШЭ (проект № 23-00-001).

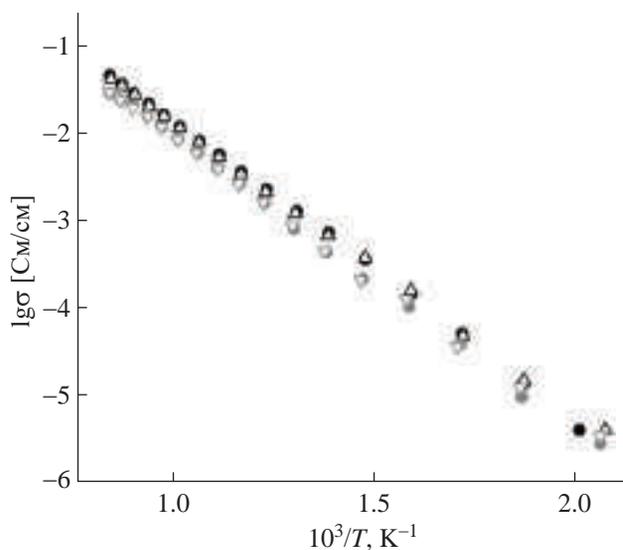


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости керамик  $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$  при  $x = 0, 0.15$  (темные и светлые символы соответственно), измеренные в сухом (закрашенные символы) и влажном (пустые символы) воздухе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hubert P.-H., Michel P., Thozet A.* // *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris.* 1973. V. 276. P. 1779.
2. *Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H.* // *Chem Mater.* 1989. V. 1. P. 253.  
<https://doi.org/10.1021/cm00002a017>
3. *Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 615. P. 395.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>
4. *Lyskov N.V., Kotova A.I., Petukhov D.I. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2022. V. 58. № 11. P. 989.  
<https://doi.org/10.1134/S102319352211009X>
5. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
6. *Istomin S.Y., Kotova A.I., Lyskov N.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 10. P. 1291.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361810008X>
7. *Lyskov N.V., Kotova A.I., Istomin S.Y. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. № 2. P. 93.  
<https://doi.org/10.1134/S102319352002010X>
8. *Jacas Biendicho J., Playford H.Y., Rahman S.M.H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 12. P. 7025.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>
9. *Faurie J.P., Kohlmuller R.* // *Rev. Chim. Min.* 1971. V. 8. P. 241.
10. *Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 12. P. 2974.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.015>
11. *Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A. et al.* // *Z. Kristallogr.* 2012. V. 227. № 12. P. 869.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1563>
12. *Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A. et al.* // *Acta Cryst. B.* 2015. V. 71. № 2. P. 186.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520615003315>
13. *Алексева О.А.* Дис. “Прецизионный рентгеноструктурный анализ локальных атомных конфигураций, определяющих физические свойства монокристаллов сложных оксидов”... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИЦ “КИ”, 2022.
14. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 673. P. 314.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.013>
15. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I.* // *Crystallography Reports.* 2018. V. 63. P. 127.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774518010212>
16. *Faurie J.P.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971. V. 11. P. 3865.
17. *Voronkova V., Kharitonova E., Orlova E. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 11. P. 6414.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17374>
18. *Orlova E.I., Sorokin T.A., Baldin E.D. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2023. V. 324. P. 124078.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124078>
19. *Orlova E., Sorokin T., Pustovit A. et al.* // *New J. Chem.* 2023. V. 47. № 40. P. 18729.  
<https://doi.org/10.1039/D3NJ03033D>
20. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. № 5. P. 345.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
21. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46. 2018. Rigaku Corporation, Oxford, UK.
22. *Palatinus L.* // *Acta Cryst. B.* 2013. V. 69. P. 1.  
<https://doi.org/10.1107/S2052519212051366>
23. *Kolitsch U.* // *Z. Kristallogr.* 2001. V. 216. № 8. P. 449.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.216.8.449.20358>

**STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF LITHIUM-  
DOPED FLUORITE-LIKE MOLYBDATES  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$** 

© 2024 E. I. Orlova<sup>1,2,\*</sup>, M. P. Trukhacheva<sup>1,2</sup>, T. A. Sorokin<sup>2</sup>, V. B. Kvartalov<sup>2</sup>,  
A. M. Antipin<sup>2</sup>, N. V. Lyskov<sup>3,4</sup>, E. P. Kharitonova<sup>1,2</sup>, N. E. Novikova<sup>2,\*</sup>,  
N. I. Sorokina<sup>2</sup>, O. A. Alekseeva<sup>2</sup>, V. I. Voronkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

<sup>4</sup>*HSE University, Moscow, Russia*

\*Correspondence to: [agapova@polly.phys.msu.ru](mailto:agapova@polly.phys.msu.ru)

\*\* Correspondence to: [natnov@crys.ras.ru](mailto:natnov@crys.ras.ru)

Rare-earth molybdenum-containing oxides of nominal composition  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$ ) with a fluorite-derived structure were first obtained as single crystals from a melt solution and by solid-phase synthesis in air as polycrystalline samples. The new phases were characterized by X-ray phase analysis, synchronous thermal analysis, and impedance spectroscopy. X-ray structural analysis showed that lithium atoms are localized near the positions of rare-earth cations. The chemical formula of the investigated single crystal was determined as  $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$ . A small amount of lithium did not significantly affect the ability of the studied phases to undergo dissociative water absorption but led to a decrease in the total conductivity of lithium-doped  $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  ceramics.