На правах рукописи

Бережная Татьяна Сергеевна

Синтез и исследование двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Ставрополь – 2025

Работа выполнена на кафедре неорганической химии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Научный руководитель:	кандидат химических наук, **Чебышев Константин Александрович** доцент кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор **Лазоряк Богдан Иосипович** профессор кафедры химической технологии и новых материалов ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва кандидат химических наук **Рюмин Михаил Александрович** старший научный сотрудник лаборатории термического анализа и калориметрии ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «19» декабря 2025 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ https://vak.minobrnauki.gov.ru и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» https://kubsu.ru.

Автореферат разослан «__» октября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук _____ С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Ионные проводники по кислороду вызывают научный и практический интерес благодаря применению в качестве твердых электролитов газовых мембран в кислородных насосах, топливных элементах и газовых сенсорах. Твердые электролиты и электродные материалы необходимы для создания мобильных электрохимических устройств для концентрирования кислорода, что особенно актуально для системы здравоохранения в периоды пандемии респираторных заболеваний. Наиболее используемый в настоящее время твердый электролит – стабилизированный иттрием диоксид циркония – обладает высокими температурами спекания и эксплуатации (1500°C и 700 – 1000°C, соответственно). Перспективной является стабилизация кубической структуры диоксида циркония оксидом скандия, однако практическому использованию таких материалов препятствует высокая стоимость скандия и наличие фазовых переходов при нагреве до рабочей температуры. Тем не менее, структура флюорита, в которой кристаллизуется стабилизированный диоксид циркония, очень благоприятна для ионного транспорта.

Одними из перспективных среднетемпературных ионных проводников по кислороду являются молибдаты редкоземельных элементов с флюоритоподобной структурой состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. Данные соединения кристаллизуются в кубической элементарной ячейке с удвоенным параметром по отношению к ячейке флюорита (пр. гр. $Pn\bar{3}n$). Соединения, имеющие данный тип структуры, помимо применения в качестве анодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, обладают каталитическими и люминесцентными свойствами.

Однако, известно, что среди составов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ наибольшей проводимостью обладает молибдат лантана[1], который возможно получить только в восстановительных условиях с последующим окислением. При этом, молибдаты празеодима и неодима такого же состава являются устойчивыми в окислительных условиях[2]. Предпринимались попытки стабилизировать кубическую структуру молибдата лантана путем гетеровалентного замещения 1/3 части атомов молибдена на ниобий[3] или 1/5 части лантана на двухвалентные элементы[4], однако это привело к значительному снижению проводимости.

---

[1] Tsai M. [et al.] Oxide ion conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16+x}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd; x ~ 0.5) with a fluorite-related structure // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 253–259.

[2] Voronkova V. I. [et al.] Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $Nd_5Mo_3O_{16}$ and $Pr_5Mo_3O_{16}$ // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 395–400.

[3] Vu T.D. [et al.] Crystal structure and ion conducting properties of $La_5NbMo_2O_{16}$ // J. Solid State Chem. 2016. V. 237. P. 411–416.

[4] Faurie J.P. [et al.] Étude des phases $MLn_4Mo_3O_{16}$ et $M'Ln_6Mo_4O_{22}$ (M = Cd; M′ = Ca, Sr) de structure dérivé de la fluorine par magnétochemie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge, et radiocristallographie. Hypothèse structurale pour la phase $CdTm_4Mo_3O_{16}$ // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 241–276.

Представляет интерес изучение возможности стабилизации кубической структуры молибдата лантана путем изовалентного замещения лантана на редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом, чем неодим. В таком случае усредненный ионный радиус катионов будет лежать в пределах ионных радиусом Nd^{3+} и Pr^{3+}, для которых данная структура является устойчивой. Выбор замещающих катионов также должен учитывать возрастание энтальпии смешения при увеличении различия размеров катионов. Поэтому целесообразно исследовать замещения на самарий, европий, гадолиний и иттрий, для которых различие в размерах будет наименьшим (таблица 1).

Таблица 1. Ионные радиусы некоторых редкоземельных элементов (координационное число 8)[5], используемых в работе

$r_i(La^{3+})$, Å	$r_i(Pr^{3+})$, Å	$r_i(Nd^{3+})$, Å	$r_i(Sm^{3+})$, Å	$r_i(Eu^{3+})$, Å	$r_i(Gd^{3+})$, Å	$r_i(Y^{3+})$, Å
1.16	1.126	1.109	1.079	1.066	1.053	1.016

Степень разработанности темы исследования. Исследование флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов в последнее время проводится различными коллективами по всему миру под руководством F. Goutenoire (Франция), R. Yu (Китай), M.J. Martínez-Lope (Испания). Это обусловлено высокой ионной проводимостью и наличием люминесцентных свойств.

Большой вклад в изучение кристаллической структуры многочисленных твердых растворов со структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ внесла научная группа Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова под руководством В.И. Воронковой. Все известные способы модифицирования включают изо- и гетеровалентные замещения. Сообщения о высокой эффективности красных люминофоров со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ относятся к научным группам Китая[6].

Целью работы являлось изучение фазообразования двойных флюоритоподобных молибдатов лантана и редкоземельного элемента с меньшим ионным радиусом (Sm, Eu, Gd, Y) типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, установление закономерностей между химическим составом, кристаллической структурой и функциональными свойствами.

В ходе реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. синтез образцов систем $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y твердофазным и цитратным методами;

[5] Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
[6] Yu R. [et al.] Eu^{3+}-activated $CdY_4Mo_3O_{16}$ nanoparticles with narrow red-emission and broad excitation in near-UV wavelength region // Optical Materials Express. 2016. V. 6. Is. 7. P. 2397–2403.

2. определение фазового состава образцов изучаемых систем, а также областей существования и гомогенности образующихся фаз;

3. изучение кристаллической структуры однофазных образцов двойных молибдатов редкоземельных элементов изоструктурных $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ с использованием метода Ритвельда;

4. изучение проводящих и люминесцентных свойств флюоритоподобных молибдатов.

Научная новизна работы

1. Установлено, что твердофазный синтез кубического молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ протекает через образование фаз $Nd_2(MoO_4)_3$ и низкотемпературной модификации с моноклинной структурой типа Sm_2MoO_6.

2. Изучено фазообразование в системах $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y в диапазоне x = 0 ÷5, y = 0 ÷ 0,5. Впервые получены двойные молибдаты с флюоритоподобной структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta.}$

3. В двойных флюоритоподобных молибдатах наблюдается неполная заселенность позиций 12d атомами молибдена. Редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом преимущественно располагается в положении Ln1 (12e), а лантан – в положении Ln2 (8c). Обнаружено расположение ионов кислорода в октаэдрических пустотах структуры.

4. Исследованы люминесцентные свойства новых молибдатов лантана-европия и твердых растворов на их основе, которые демонстрируют яркую красную люминесценцию под воздействием УФ-излучения.

5. Полученные флюоритоподобные фазы демонстрируют электропроводность, превышающую значения стабилизированного иттрием диоксида циркония, которая достигает 13.8 мСм/см в двойном молибдате лантана-самария. Объемный вклад проводимости уменьшается с уменьшением ионного радиуса замещающего редкоземельного элемента.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Полученные в работе двойные флюоритоподобные молибдаты редкоземельных элементов типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ благодаря высокой электропроводности, могут использоваться как твердые электролиты с проводимостью по кислороду. Европий-содержащие образцы могут быть использованы как люминофоры красного свечения, что подтверждено актом об использовании результатов диссертационной работы ООО «Монокристалл Пасты» (Приложение 1). Установленные закономерности синтеза молибдатов редкоземельных элементов будут полезны при разработке новых функциональных материалов и использованы при обучении студентов химического факультета СКФУ (Приложение 2).

Методология и методы, используемые в работе. Методологической основой данной работы являются фундаментальные представления о фазообразовании и влиянии химического состава на кристаллическое строение и свойства флюоритоподобных соединений редкоземельных элементов. Образцы систем получали твердофазным методом, также для получения плотной керамики использовался цитратный метод синтеза. Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Кристаллическую структуру уточняли методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции с помощью программного пакета FullProf с графическим интерфейсом WinPlotr. Исследования морфологии поверхности образцов, определение размеров зерен, а также микрозондовый элементный анализ проводили методом растровой электронной микроскопии с применением энергодисперсионной спектроскопии для полуколичественного элементного анализа. Кислородное окружение ионов молибдена исследовали методом ИК-спектроскопии. Полное электрическое сопротивление керамических образцов молибдатов определяли двухэлектродным методом. Для разделения вклада объемной проводимости использовали спектроскопию комплексного импеданса. Синхронный термический анализ проводили на совмещенном термическом анализаторе. Люминесцентные свойства европий-содержащих составов изучали с помощью люминесцентного спектрометра, оснащенного интегрирующей сферой. Для определения оптической ширины запрещенной зоны по уравнению Tauc использовали спектры диффузного рассеяния.

Положения, выносимые на защиту:

1. Твердофазный синтез флюоритоподобного молибдата $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ протекает через образование промежуточных фаз $Nd_2(MoO_4)_3$ и Nd_2MoO_6. Вначале образуется обогащенная оксидом молибдена фаза $Nd_2(MoO_4)_3$, которая при повышении температуры взаимодействует с оксидом неодима, формируя низкотемпературную моноклинную модификацию, изоструктурную Sm_2MoO_6. С дальнейшим повышением температуры до 900 ºС она переходит в высокотемпературную кубическую фазу.

2. В системах $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y,}$ где R – Sm, Eu, Gd, Y области существования и гомогенности кубической флюоритоподобной фазы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ ограничены областями существования твердых растворов на основе $La_2Mo_2O_9$, La_2MoO_6 и Sm_2MoO_6. Область гомогенности кубических твердых растворов уменьшается и смещается к меньшему содержанию молибдена с уменьшением радиуса замещающего элемента.

3. В двойных молибдатах типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ лантан располагается преимущественно в положении Ln2, а замещающий редкоземельный элемент

– в положении Ln1. Расположение меньшего по размеру европия в нецентросимметричном положении Ln1 обуславливает высокую интенсивность электронного дипольного перехода $^5D_0 – {}^7F_2$.

4. Проводимость двойных молибдатов увеличивается с увеличением радиуса замещающего редкоземельного элемента и достигает 13.8 мСм/см при 900 °С в системе $La_{5-x}Sm_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$. Замещение молибдена на вольфрам негативно влияет на спекаемость образцов и проводящие свойства твердых растворов.

Личный вклад автора. Сбор и обобщение литературных данных, синтез образцов твердофазным и цитратным методом, исследование фазового состава, расчет параметров элементарных ячеек, получение керамики, измерение электропроводности и люминесценции полученных образцов проведены лично автором.

Исследование сканирующей электронной микроскопии проведено совместно с Бурховецким В.В. в ФГБ НУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина». Планирование эксперимента, уточнение кристаллической структуры и интерпретация экспериментальных данных выполнены совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом Чебышевым К.А. Публикации написаны в соавторстве.

Степень достоверности полученных результатов обусловлена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, систематическим подходом к планированию эксперимента. Полученные результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах и не противоречат исследованиям в области химии молибдатов редкоземельных элементов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях: X, XII, XIV конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020 г., 2022 г., 2024 г.); XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2020» (Москва, 2020 г.); IV, V, VI, IX Международная научная конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Химические проблемы современности» (Донецк, 2020 г., 2021 г., 2022 г., 2025 г.); VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2021 г.); Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, оз. Байкал, 2022 г.); XIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием «КоМУ-2022» (Ижевск, 2022 г.); X международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела ASSP-2023» (Минск, Беларусь, 2023 г.); XIII Всероссийская конференция с

международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы 2024» (Санкт-Петербург, 2024 г.); XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология» (Красновидово, 2024 г.); Международный симпозиум «Актуальные проблемы функциональных материалов - 2025» (Ставрополь, 2025 г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 статьях, которые индексируются в наукометрических базах данных (5 – SCOPUS; 2 – РИНЦ), 5 из которых входят в список ВАК РФ и 15 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы, 74 рисунка, состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 143 наименований и 2 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена актуальность работы, указана цель исследования и задачи, рассмотренные в работе. Описаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе собран обзор литературных данных по флюоритоподобным молибдатам редкоземельных элементов. Рассмотрены особенности структуры молибдатов РЗЭ типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, методы их получения. Описаны проводящие и люминесцентные свойства флюоритоподобных молибдатов РЗЭ. Структура $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (пространственная группа $Pn\bar{3}n$) является производной от структуры флюорита (рис. 1).

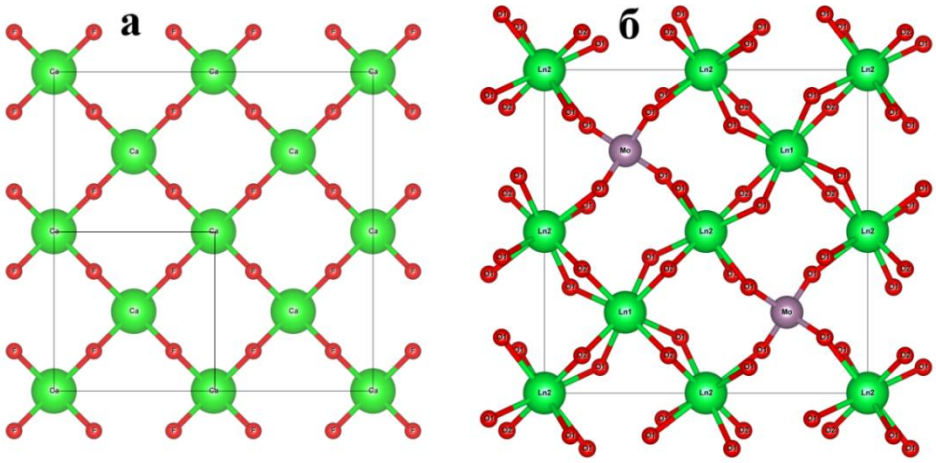

Рисунок 1. Проекция структуры флюорита на плоскость ab для удвоенной ячейки (а), проекция структуры $Nd_5Mo_3O_{16}$ на плоскость ab (б)

Катионные позиции кальция занимают значительно отличающиеся размером и зарядом ионы Nd^{3+} ($r_i(Nd^{3+}$ = 1.109 Å, к.ч. 8) и Mo^{6+} ($r_i(Mo^{6+}$ = 0.41 Å, к.ч. 4). Ионы молибдена располагаются упорядоченно в положениях

12d и формируют несвойственное для структуры флюорита тетраэдрическое кислородное окружение, приводя к искажению анионной подрешетки. Смещение ионов кислорода искажает кубическое окружение неодима, который располагается в двух неравноценных положениях Ln1(12e) и Ln2(8c). Положение Ln1 имеет кубическое кислородное окружение, искаженное путем растяжения вдоль одной оси $\bar{3}$. Окружение Ln2 искажено поворотом противоположных граней куба по оси 4-го порядка.

Октаэдрические пустоты плотнейшей кладки катионов в структуре $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ имеют три типа катионного окружения: 2a, 6b и 24h. В данных октаэдрических пустотах могут располагаться атомы сверхстехиометрического кислорода в окисленных составах.

Во **второй главе** (Методы и материалы) описаны способы получения молибдатов редкоземельных элементов в системах $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y. Образцы получали твердофазным методом синтеза при температуре 1200 ºС. Для получения плотной керамики порошки двойных молибдатов были получены цитратным методом синтеза. Спекание керамики проводили при температуре 1250 ºС. Также во второй главе описаны методы исследования фазового состава, особенностей кристаллической структуры, микроструктуры керамики и порошков, проводящих и люминесцентных свойств молибдатов редкоземельных элементов.

В третьей главе описаны особенности твердофазного синтеза флюоритоподобного молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и результаты исследования фазообразования в системах $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, R – Sm, Eu, Gd, Y, а также исследование кристаллической структуры, электропроводности и люминесцентных свойств двойных молибдатов со структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$.

При изучении особенностей твердофазного синтеза кубического молибдата неодима, методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при 500°С смеси оксидов неодима и молибдена дифракционная картина в основном соответствует гексагональной фазе оксида неодима (рис. 2). Примесные пики относятся к тетрагональной фазе на основе молибдата $Nd_2(MoO_4)_3$. Повышение температуры прокаливания до 600°С приводит к значительному увеличению их интенсивности.

После прокаливания при 750°С дифракционная картина существенно изменяется. Интенсивность отражений Nd_2O_3 и $Nd_2(MoO_4)_3$ значительно уменьшается, появляются дополнительные отражения. При температуре 850°С образуется однофазный образец с моноклинной структурой типа Sm_2MoO_6 в пространственной группе C 2/c. Кубический молибдат неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ образуется после прокаливания при 900°С.

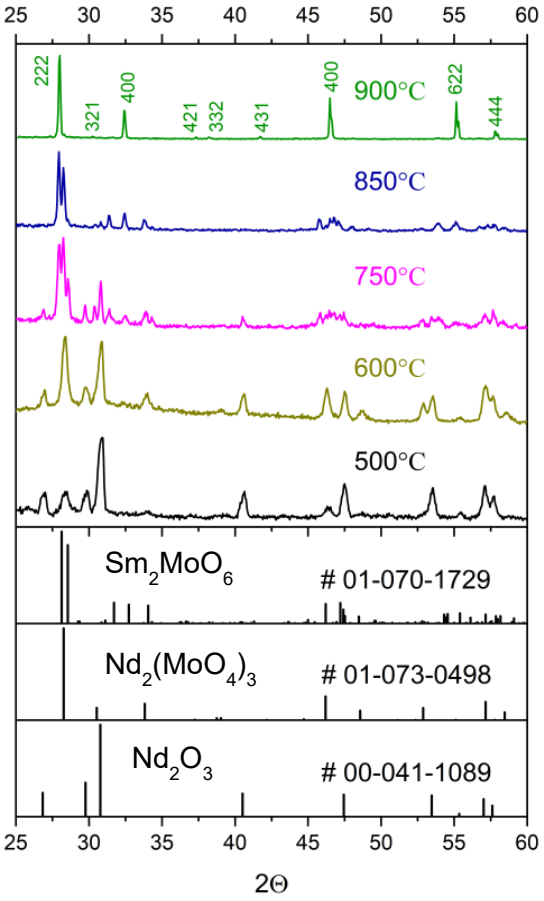

Рисунок 2. Дифрактограммы смеси "2.5Nd_2O_3 · 3MoO_3" после прокаливания при различных температурах, а также штрих-дифрактограммы

Общая последовательность взаимодействий между оксидами молибдена и неодима с составом "2.5Nd_2O_3·3MoO_3" в процессе твердофазного синтеза может быть описана следующей схемой:

2.5Nd_2O_3 + 3MoO_3 → $Nd_2(MoO_4)_3$ + 1.5Nd_2O_3 → «$Nd_5Mo_3O_{16,5}$-mon» → $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$

Полученные результаты являются полезными для прогнозирования условий синтеза и спекания молибдатов с аналогичной структурой в системах La_2O_3 – R_2O_3 – MoO_3.

Изначально была предпринята попытка получить твердые растворы со структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ в системе $La_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$. Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при 1200°C в области до x = 1 основными являются фазы со структурами La_2MoO_6 (тетрагональная) и $La_2Mo_2O_9$ (кубическая) (рис. 3).

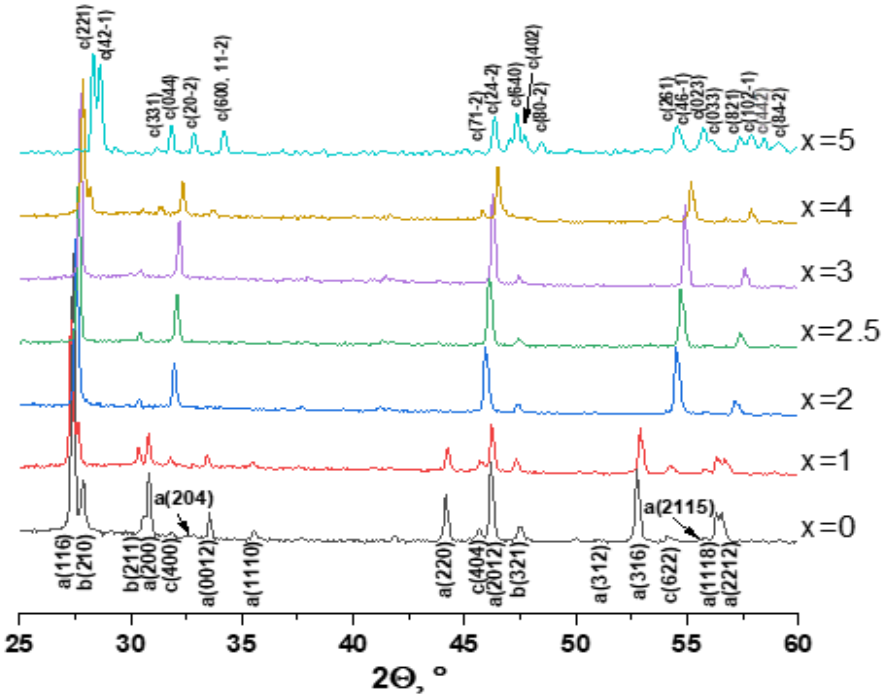

Рисунок 3. Рентгенограммы образцов системы $La_{5-x}Sm_xMo_3O_{16.5}$: a – La_2MoO_6, b – $La_2Mo_2O_9$, c –Sm_2MoO_6

При увеличении содержания самария основной фазой является кубическая флюоритоподобная типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. При x > 3 появляются рефлексы, принадлежащие моноклинной фазе Sm_2MoO_6.

Таким образом, в данной системе замещением лантана на самарий удалось стабилизировать кубическую флюоритоподобную фазу, однако получить однофазные образцы не удалось. Примесная фаза идентифицирована как молибдат состава $La_2Mo_2O_9$ (рис. 4).

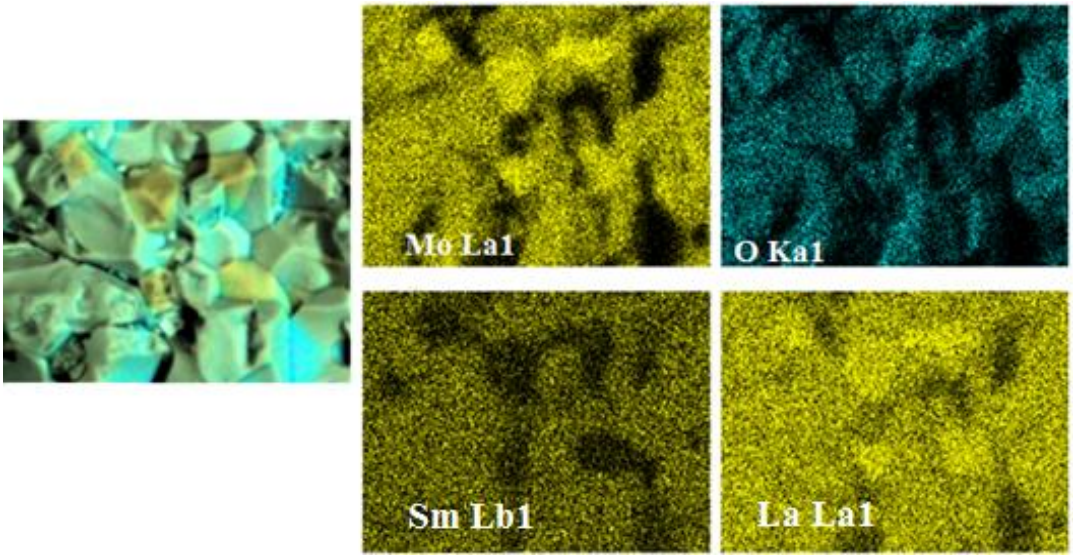

Рисунок 4. Распределение элементов по поверхности образца $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_3O_{16.5}$

Из представленных данных в таблице 2 видно, что общий состав образца $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_3O_{16.5}$ соответствует заданному. Основная фаза содержит меньше молибдена, чем рассчитанный состав. В примесной фазе соотношение молибдена к сумме редкоземельных элементов составляет примерно 1:1, что подтверждает ее принадлежность к твердым растворам на основе $La_2Mo_2O_9$. Для получения однофазных двойных молибдатов представляет интерес изучение области фазовой диаграммы с меньшим содержанием MoO_3 в системе $La_{5-x}Sm_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$.

Таблица 2. Элементный состав образца $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_3O_{16.5}$

	La	Sm	Mo	O
Общее	11.2	11.7	12.1	65.0
Основная фаза	8.3	11.8	11.0	68.9
Примесная фаза	16.1	2.5	18.4	63.0

При уменьшении содержания молибдена, в системе с y = 0.125 увеличивается область существования флюоритоподобной фазы. Рефлексы, относящиеся к данной фазе, наблюдаются в диапазоне до x = 3.5. Примесные рефлексы относятся к фазе со структурой $La_2Mo_2O_9$. С увеличением содержания самария при x > 3.5 основной фазой является моноклинная, со

структурой молибдата самария Sm_2MoO_6, причем образцы с x = 4.5 – 5 являются однофазными.

В системе с y = 0.25 в области, обогащенной лантаном, наблюдается присутствие фаз $La_2Mo_2O_9$ и La_2MoO_6 (рис. 5). При увеличении содержания оксида самария в системе получены однофазные образцы с кубической флюоритоподобной структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ в диапазоне $2.5 \leq x \leq 3.5$.

При дальнейшем уменьшении содержания оксида молибдена в системе с y = 0.375 основной фазой в области высокого содержания лантана является тетрагональный молибдат лантана La_2MoO_6. В составах при x > 3 наблюдаются рефлексы примесной фазы со структурой Sm_2MoO_6. Флюоритоподобная фаза остается основной в области $1 \leq x \leq 3.5$.

В системе $La_{5-x}Sm_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где y = 0.5 наблюдается образование твердых растворов на основе La_2MoO_6 в области $0 \leq x < 4$ (рис. 6). При x = 2.5 появляются слабые рефлексы моноклинной фазы Sm_2MoO_6, с увеличением содержания оксида самария интенсивность этих рефлексов увеличивается. Образцы в диапазоне $4 \leq x \leq 5$ являются однофазными и имеют моноклинную структуру типа Sm_2MoO_6.

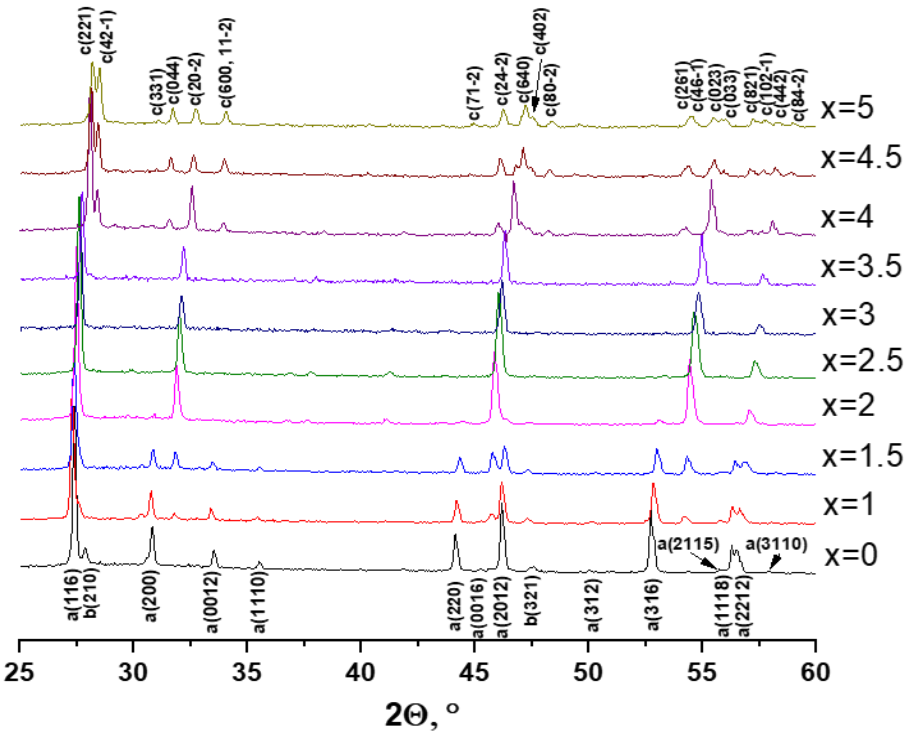

Рисунок 5. Рентгенограммы образцов системы $La_{5-x}Sm_xMo_{2.75}O_{15.75}$. a – La_2MoO_6, b – $La_2Mo_2O_9$, c– Sm_2MoO_6

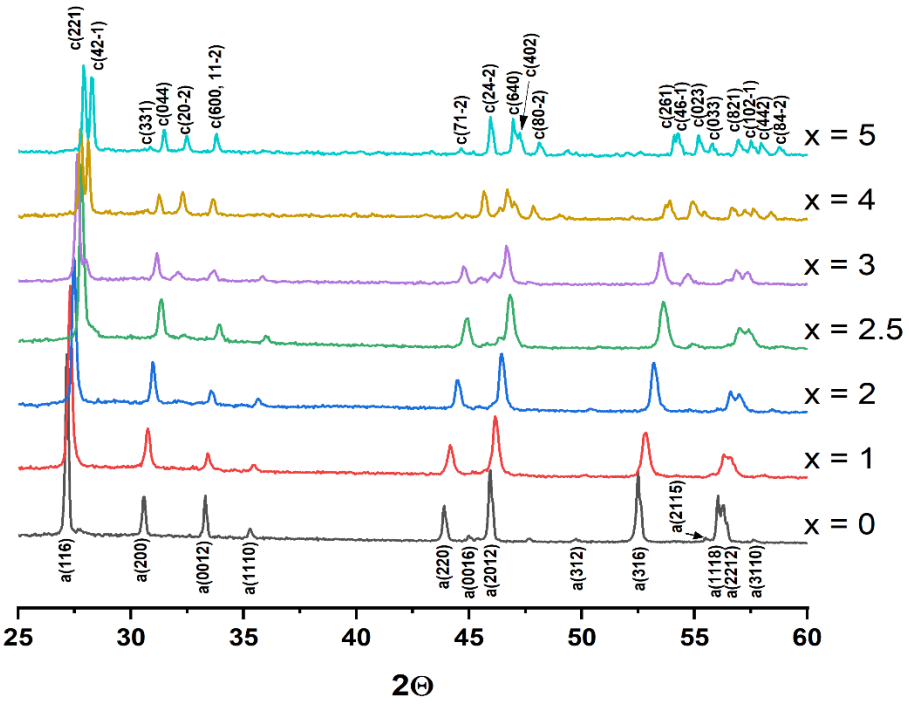

Рисунок 6. Рентгенограммы образцов системы $La_{5-x}Sm_xMo_{2.5}O_{15}$. a – La_2MoO_6, b – $La_2Mo_2O_9$, c – Sm_2MoO_6

По результатам рентгенофазового анализа построена концентрационная тройная диаграмма (рис. 7). Однофазная область существования кубической флюоритоподобной фазы типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ в системе $La_{5-x}Sm_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ ограничена областями твердых растворов со структурами $La_2Mo_2O_9$, Sm_2MoO_6 и La_2MoO_6.

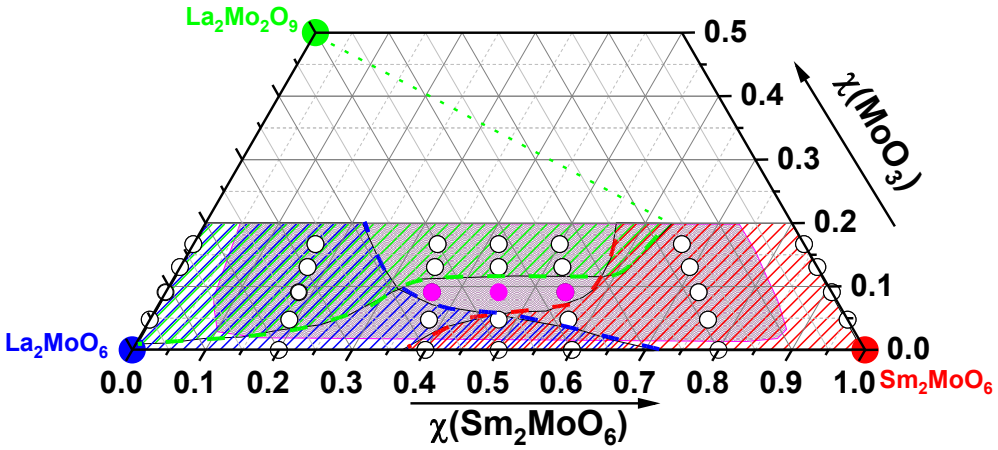

Рисунок 7. Тройная диаграмма системы La_2MoO_6 – Sm_2MoO_6 – MoO_3

Методом электронной сканирующей микроскопии исследованы однофазные образцы с кубической флюоритоподобной фазой. В зависимости от соотношения редкоземельных элементов получена керамика разной плотности (рис. 8). Наилучшая спекаемость наблюдается для образца x = 3.5 что свидетельствует о значительном снижении температуры плавления при увеличении содержания самария в разрезе $La_{5-x}Sm_xMo_{2.75}O_{15.75}$.

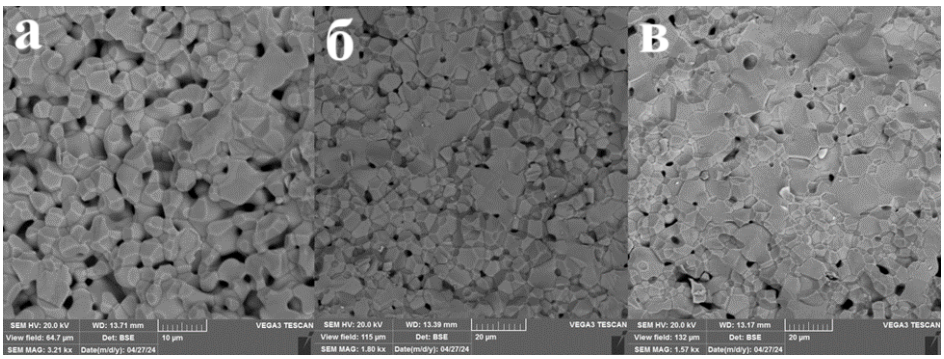

Рисунок 8. Изображения СЭМ образцов системы $La_{5-x}Sm_xMo_{2.75}O_{15.75}$ с содержанием самария x = 2.5 (а), x = 3(б), x = 3.5 (в)

Аналогичное фазообразование наблюдается в системах $La_{5-x}Eu_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, $La_{5-x}Gd_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ и $La_{5-x}Y_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ (рис. 9).

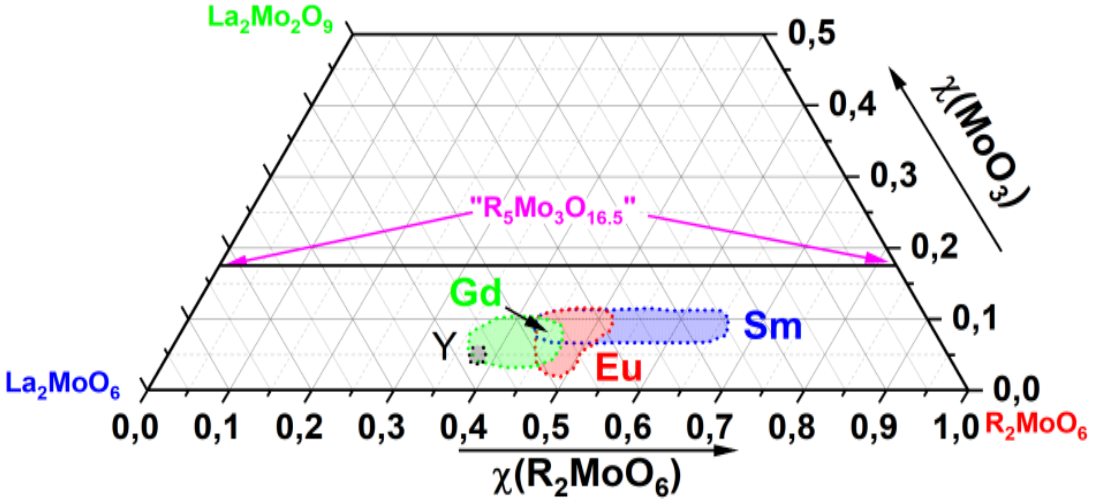

Рисунок 9. Тройная диаграмма систем La_2MoO_6 – R_2MoO_6 – MoO_3, где R – Sm, Eu, Gd, Y

Область гомогенности кубической флюоритоподобной фазы в данных системах уменьшается с уменьшением размера замещающего редкоземельного элемента и смещается к меньшему содержанию молибдена в системе. Полученные двойные молибдаты редкоземельных элементов содержат меньше оксида молибдена, чем состав $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, однако входят в область его гомогенности. Уменьшение области гомогенности можно объяснить образованием устойчивой фазы $La_2Mo_2O_9$, которая не характерна для системы Nd_2O_3 – MoO_3.

Параметры ячейки флюоритоподобной фазы зависят от природы меньшего редкоземельного элемента и его содержания в системе (рис. 10). С увеличением содержания меньшего редкоземельного элемента в системе наблюдается уменьшение параметра ячейки кубической флюоритопобной фазы. При этом полученные параметры ячеек лежат в пределах, которые получены для устойчивых одинарных молибдатов редкоземельных элементов.

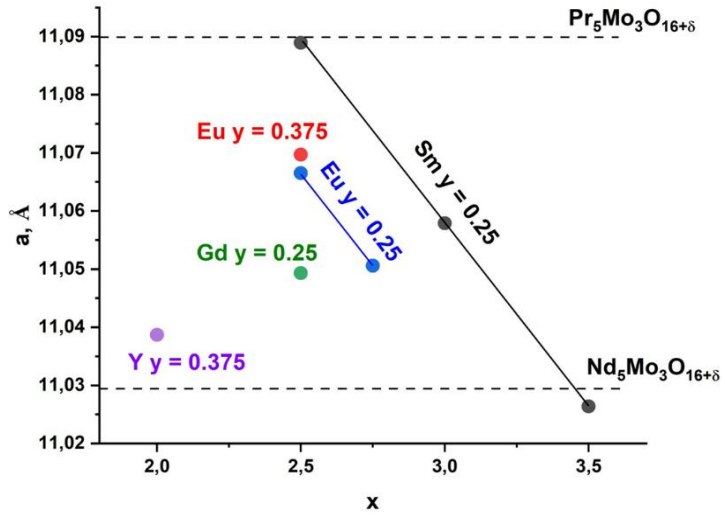

Рисунок 10. Зависимость параметра ячейки кубической флюоритоподобной фазы от состава систем $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y

Кристаллическую структуру уточняли по рентгеновским данным методом Ритвельда (рис. 11). В качестве исходной модели использовали кристаллическую структуру молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ в кубической сингонии, пространственная группа $Pn\bar{3}n$ с параметром ячейки a = $2a_f$ (где a_f – параметр элементарной ячейки флюорита).

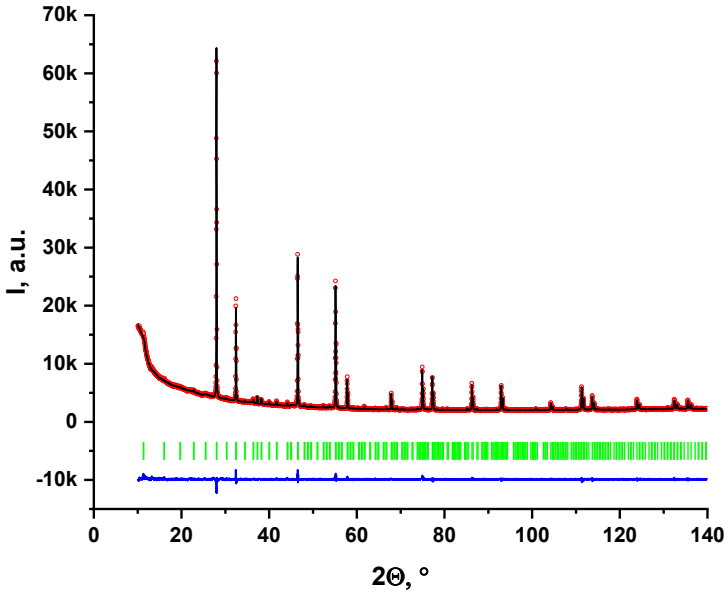

Рисунок 11. Уточнение кристаллической структуры образца $La_3Y_2Mo_{2.625}O_{15.375}$ по методу Ритвельда. Факторы достоверности: R_B = 4.40 %, R_f = 7.49 %, R_p = 1.97 %, R_{wp} = 2.60 %, R_{exp} = 1.88 %, χ^2 = 1.87

Ввиду большого различия в электронной плотности атомов лантана и иттрия для системы $La_{5-x}Y_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ удалось с большей точностью, чем для систем с Sm, Eu и Gd, рассчитать заселенность позиций (таблица 3). Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном распределении меньшего редкоземельного элемента в положении Ln1 (12e), в то время, как лантан занимает положение Ln2 (8c). Также следует отметить

меньшее содержание молибдена в структуре в сравнении с изоструктурным молибдатом неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$.

Таблица 3. Координаты атомов (x, y, z), заселенности кристаллографических позиций (Occ) и изотропные тепловые параметры (B_{iso}), полученные при уточнении структуры образца $La_3Y_2Mo_{2.625}O_{15.375}$

Атом	Position	x	y	z	Occ	B_{iso}
Ln1	12e	0.0119(3)	0.25	0.25	La 4.57(16) Y 7.43(16)	0.21(7)
Ln2	8c	0	0	0	La 7.04(16) Y 0.96(16)	0.60(9)
Mo	12d	0	0.75	0.25	11.50(18)	0.75(11)
O1	48i	0.5892(13)	0.3754(8)	0.8266(13)	48	2.2(3)
O2	16f	0.1212(17)	0.1212(17)	0.1212(17)	16	2.2(3)

Межатомные расстояния имеют тенденцию к уменьшению, особенно для положений Ln1-O, по сравнению с молибдатом неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и молибдатом лантана-самария $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_{2.75}O_{15.75}$, что объясняется преимущественным расположением меньшего по размеру иттрия в данной позиции (таблица 4). В полиэдре Ln2-O расстояния изменяются в противоположном направлении: расстояния Ln2-O1 уменьшаются, а Ln2-O2 увеличиваются. Для молибдена наблюдаются несколько большие межатомные расстояния, в сравнении с молибдатом неодима, что может свидетельствовать о небольшом искажении кислородного окружения молибдена в структуре.

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния в структуре $La_3Y_2Mo_{2.625}O_{15.375}$ в сравнении с изоструктурными молибдатами неодима и лантана-самария

	$La_3Y_2Mo_{2.625}O_{15.375}$	$Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$	$La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_{2.75}O_{15.75}$
a, Å	11.03875(4)	11.036	11.08895(4)
Ln1-O1	2.477(14)	2.567(3)	2.544(10)
Ln1-O2	2.345(19)	2.377(3)	2.370(11)
Ln2-O1	2.554(13)	2.615(2)	2.540(10)
Ln2-O2	2.317(19)	2.283(2)	2.289(11)
Mo-O	1.874(14)	1.768(2)	1.885(11)

Люминесцентные свойства изучены для системы $La_{5-x}Eu_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ (рис. 12). Высокая интенсивность гиперчувствительного перехода $^5D_0 - {}^7F_2$ свидетельствует о нецентросимметричном окружении ионов европия в

кристаллической структуре, что подтверждает его преимущественное расположение в позиции Ln1. Кроме того, на спектрах люминесценции также наблюдаются низкоинтенсивные максимумы, относящиеся к электронным переходам $^5D_0 – {}^7F_0$, которые запрещены и возможны только для положений с низкой симметрией. В неискаженной структуре молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ таких положений нет, соответственно, наличие данной полосы люминесценции говорит о наличии точечных дефектов, которые искажают симметричное окружение ионов европия. Наличие магнитного перехода $^5D_0 – {}^7F_1$ свидетельствует о расположении части европия в центросимметричном положении, которым в данной структуре является Ln2. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образцов, полученных цитратным методом при возбуждении через электронный переход $^7F_0 – {}^5D_2$ для состава x = 2.5, y = 0.25 после прокаливания при 1250 °C и полосу переноса заряда для образца x = 2.5, y = 0.375 прокаленного при 1100 °C. Однако, эффективность люминесценции двойных флюоритоподобных молибдатов невелика, вероятно из-за наличия сверхстехиометрического кислорода, который рассеивает полученную энергию и снижает эффективность свечения.

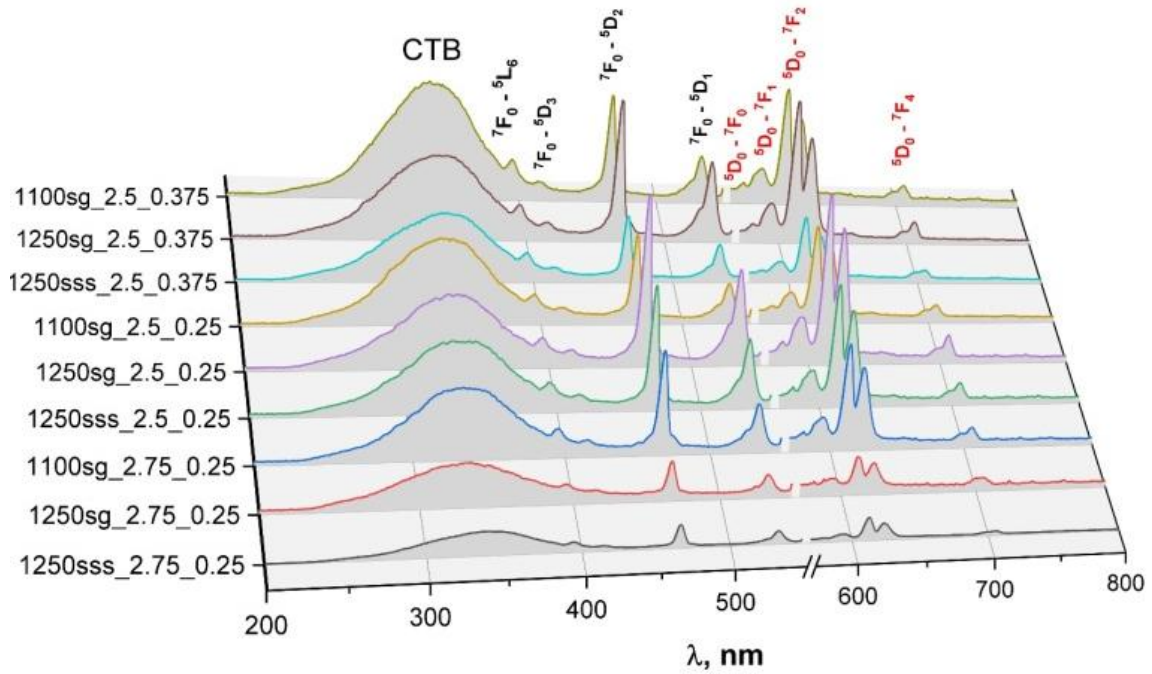

Рисунок 12. Спектры возбуждения и излучения образцов системы $La_{5-x}Eu_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ ($\lambda_{эм}$ = 613 нм, $\lambda_{возб}$ = 345 нм)

Для увеличения эффективности люминесценции была исследована система $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.625-x}W_xO_{15.375}$, так как смешанные молибдато-вольфраматы, как правило, проявляют лучшие люминесцентные свойства[7].

[7] Du P. [et al.] Eu^{3+}-activated La_2MoO_6-La_2WO_6 red-emitting phosphors with ultrabroad excitation band for white light-emitting diodes // Scientific Reports. 2017. V. 7. Is. 1. 11953.

Исходя из полученных спектров возбуждения люминесценции по мере увеличения концентрации ионов W^{6+} интенсивность люминесценции твердых растворов с кубической структурой увеличивается, однако ее максимум приходится на двухфазную область в которой сосуществуют кубическая и моноклинная фазы.

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по спектрам диффузного рассеяния, линейно увеличивается для твердых растворов с кубической флюоритоподобной структурой (рис. 13). В двухфазной области ширина запрещенной зоны не изменяется, а перегиб между двумя прямыми соответствует пределу замещения молибдена на вольфрам в кубической фазе. Интенсивность узких полос f-f переходов ионов Eu^{3+} увеличивается с увеличением степени замещения молибдена на вольфрам.

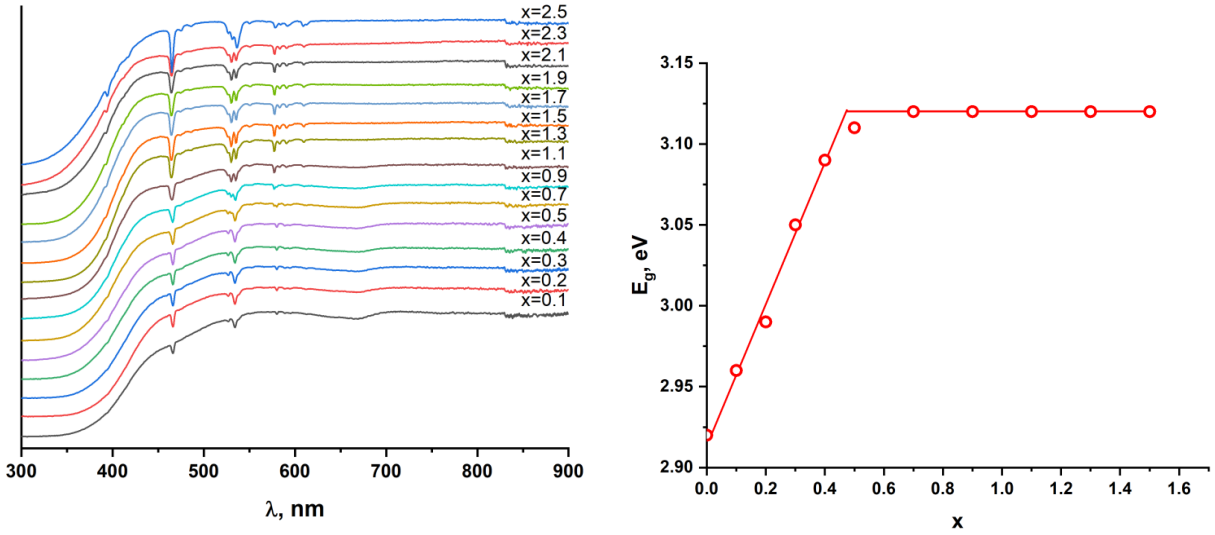

Рисунок 13. Спектры диффузного рассеяния системы $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.625-x}W_xO_{15.375}$ (а), зависимость ширины запрещенной зоны от содержания вольфрама (б)

Значительная концентрация ионов европия в системе $La_{5-x}Eu_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$ может обуславливать эффект концентрационного тушения. Введение гадолиния в данную систему уменьшило концентрацию ионов европия, тем самым увеличивая расстояния между ними, что привело к уменьшению тушения люминесценции. В системе $La_{2.5}Eu_{2.5-x}Gd_xMo_{2.75}O_{15.75}$ на спектрах люминесценции твердых растворов наблюдается немонотонная зависимость интенсивности люминесценции от содержания гадолиния (рис. 14). Квантовый выход для образца $La_{2.5}Eu_1Gd_{1.5}Mo_{2.75}O_{15.75}$ с максимальной интенсивностью люминесценции составил 11.8(4) %.

По зависимости логарифма отношения I/χ от логарифма концентрации европия в системе $La_{2.5}Eu_{2.5-x}Gd_xMo_{2.75}O_{15.75}$ можно выделить прямолинейный участок, который соответствуют концентрационному тушению люминесценции. Найденная по тангенсу угла наклона полученной

зависимости величина θ равна 6,3, что указывает на преимущественно диполь-дипольный механизм концентрационного тушения.

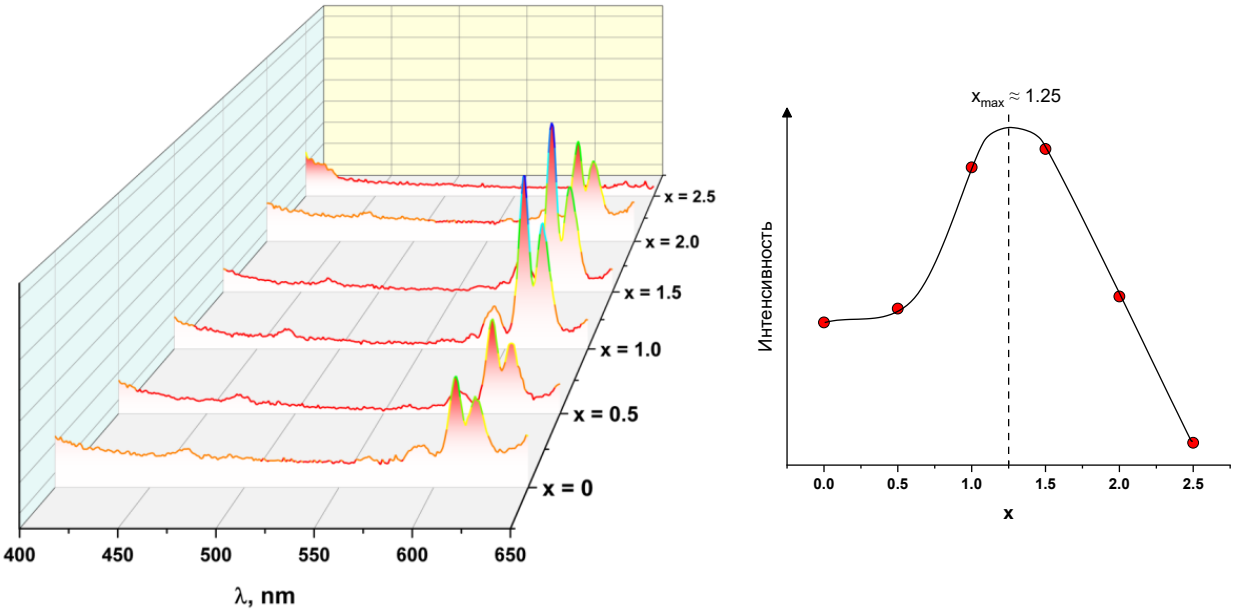

Рисунок 14. Спектры люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 325 нм) твердых растворов $La_{2.5}Eu_{2.5-x}Gd_xMo_{2.75}O_{15.75}$ (а), зависимость интенсивности линии эмиссии $\lambda_{эм}$ = 613 нм от состава твердых растворов $La_{2.5}Eu_{2.5-x}Gd_xMo_{2.75}O_{15.75}$ (б)

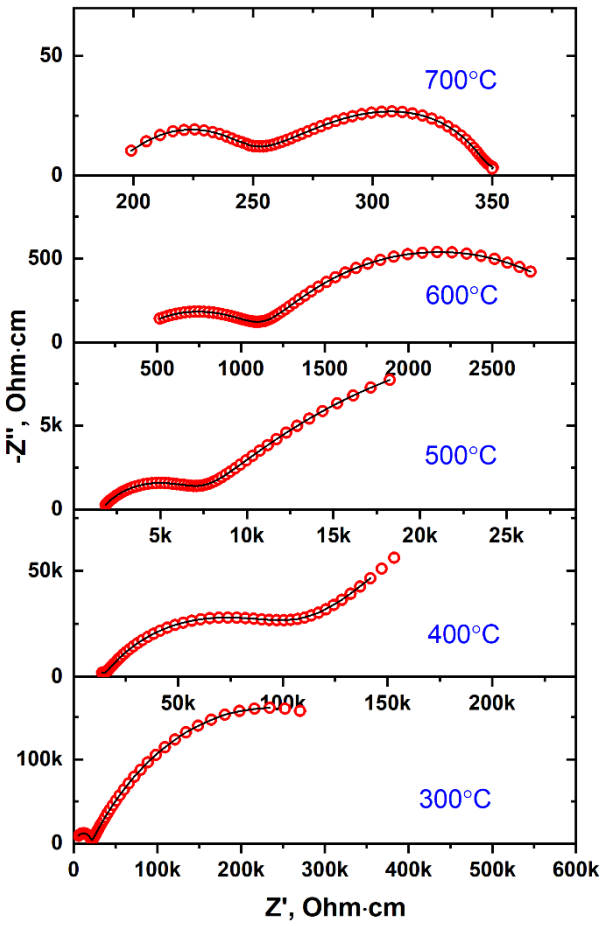

Рисунок 15. Спектры импеданса образца $La_{1.5}Sm_{3.5}Mo_{2.75}O_{15.75}$

Проводящие свойства изучались методом комплексного импеданса (рис.15). На полученных спектрах можно различить три процесса переноса заряда по величине кажущейся емкости: высокочастотный полукруг соответствует объемной проводимости зерен, он полностью наблюдается только при низких температурах, при повышении температуры он исчезает из частотного диапазона измерений и его вклад можно определить интерполяцией. Средний полукруг относится к релаксационным процессам на границах зерен. Низкочастотный полукруг, который полностью наблюдается только для высоких температур, отвечает электродному процессу.

Температурная зависимость объемной составляющей проводимости носит термоактивационный характер с характерным перегибом для подобных соединений (рис. 16).

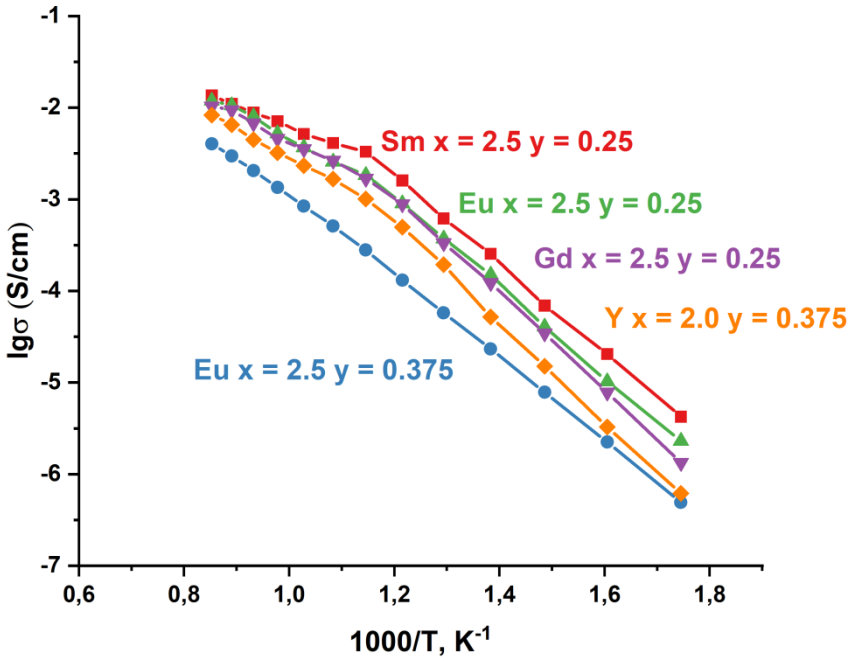

Рисунок 16. Температурная зависимость электропроводности образцов систем $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y

Изменение величины энергии активации объемной проводимости может быть обусловлено изменением механизма проводимости. При температурах ниже перегиба основными носителями заряда, по-видимому, выступают междоузельные ионы кислорода. Поскольку их количество не велико, повышение температуры быстро приводит к вовлечению всего междоузельного кислорода в процесс переноса заряда, что отражается появлением плато на зависимости при высоких температурах.

Проводимость двойных флюоритоподобных молибдатов увеличивается с увеличением радиуса замещающего редкоземельного элемента и достигает 13.8 мСм/см при 900 °C в системе $La_{5-x}Sm_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$. При этом уменьшение содержания оксида молибдена резко снижает проводимость во всем температурном интервале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты диссертационного исследования двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов могут быть использованы для получения новых твердых электролитов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. По результатам работы были сформулированы следующие выводы:

1. Впервые показана возможность получения двойных флюоритоподобных молибдатов в системах $La_{5-x}R_xMo_{3-y}O_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y. Область гомогенности уменьшается с увеличением различия в ионных радиусах лантана и замещающего редкоземельного элемента и составляет x = 2.5-3.5, y = 0.25 (R – Sm); x = 2.5-2.75, y = 0.25-0.375 (R – Eu); x = 2-2.5, y = 0.25 (R – Gd); x = 2, y = 0.375 (R – Y).

2. Необходимым условием для получения однофазных образцов со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, является меньшее содержание оксида молибдена по сравнению с изоструктурным молибдатом неодима, что обусловлено устойчивостью фазы со структурой $La_2Mo_2O_9$, которая сужает область существования фазы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и смещает ее к меньшему содержанию оксида молибдена.

3. Величина параметра ячейки флюоритоподобной фазы лежит в диапазоне значений устойчивых в окислительных условиях составов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$.

4. Для двойных молибдатов лантана-европия и лантана-иттрия доказано расположение атомов меньшего редкоземельного элемента преимущественно в положении Ln1 (12e), а большего по размеру лантана – в положении Ln2 (8c).

5. Значение полной проводимости образцов уменьшается с уменьшением ионного радиуса меньшего редкоземельного элемента и достигает 13.8 мСм/см при 900 ºС для двойного молибдата лантана-самария состава $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_{2.75}O_{15.75}$.

6. Двойные молибдаты лантана-европия демонстрируют красную люминесценцию с максимумом длины волны эмиссии 613 нм, максимальным квантовым выходом 11.8(4) % и высокой цветовой чистотой.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Berezhnaya T.S.,** Turchenko V.A., Chebyshev K.A. New entropy-stabilized lanthanum–samarium molybdates with a fluoritelike structure // Mendeleev Communications. 2024. V. 34. Is. 2. P. 294–295. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.02.044.

2. Chebyshev K.A., **Berezhnaya T.S.**, Turchenko V.A. Solid-state and sol-gel synthesis of neodymium molybdate $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ and study of their crystal structure in the temperature range of 300–700 K by the neutron diffraction // Solid State Sciences. 2024. V. 149. № 107443. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107443.

3. **Berezhnaya T.S.**, Chebyshev K.A. Fluorite-like phases in the La_2MoO_6 – Sm_2MoO_6 – MoO_3 system: Homogeneity region, crystal structure, and conductive properties // Ceramics International. 2024. V. 50. Is. 23. P. 49803–49813. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.323.

4. **Berezhnaya T.S.**, Chebyshev K.A., Kabanov R.V. New fluorite-like lanthanum-europium molybdates with $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$-type structure // Journal of Alloys and Compounds. 2025. V. 1023. № 180138. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.180138.

5. **Berezhnaya T.S.**, Kabanov R.V., Chebyshev K.A. Synthesis, structural characterization, and conductive properties of lanthanum-yttrium molybdate, a novel fluorite-like $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$-type material // Ceramics International. 2025. V. 51. Is. 20B. P. 32281–32290. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.04.415.

Тезисы докладов и другие публикации:

1. **Бережная Т.С.,** Чебышев К.А., Селикова Н.И., Пасечник Л.В. Флюоритоподобные молибдаты лантана-самария в системе La_2O_3–Sm_2O_3–MoO_3 // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – Москва, 2020. – С. 28.

2. **Бережная Т.С.,** Чебышев К.А. Синтез и исследование двойных молибдатов лантана-самария со структурой флюорита // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия». – Москва, 2020. – С. 550.

3. **Бережная Т.С.**, Чебышев К.А., Селикова Н.И., Пасечник Л.В. Синтез и исследование молибдатов со структурой флюорита в системе La_2O_3–Sm_2O_3–MoO_3 // Химические проблемы современности 2020. Сборник материалов IV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Донецк, 2020. – С. 115–117.

4. **Бережная Т.С.**, Чебышев К.А. Синтез, уточнение кристаллической структуры и электропроводность двойного молибдата лантана-самария // Химические проблемы современности 2021. Сборник материалов V Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Донецк, 2021. – С. 70–71.

5. **Бережная Т.С.**, Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Уточнение кристаллической структуры флюоритоподобных молибдатов лантана-самария // Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Ростов-на-Дону, 2021. – С. 308–310.

6. Чебышев К.А., **Бережная Т.С.**, Чайка Э.В., Барбашов В.И. Фазовые превращения в молибдате самария $Sm_5Mo_3O_{16+\delta}$ // Химические проблемы современности 2022: Сборник материалов VI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк. – Донецк, 2022. – С. 70–72.

7. Чебышев К.А., **Бережная Т.С.**, Барбашов В.И. Атомистическое моделирование флюоритоподобного молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ – оз. Байкал, 2022. – С. 185–187.

8. **Бережная Т.С.**, Чебышев К.А., Барбашов В.И., Чайка Э.В. Флюоритоподобные молибдаты в системе $La_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ // Физика и техника высоких давлений. 2022.Т. 32. № 3. С. 66–76.

9. **Бережная Т.С.,** Барбашов В.И., Чебышев К.А. Исследование проводимости молибдата $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_3O_{16+\delta}$ методом импедансной спектроскопии // Материалы XIV Всероссийской школы-конференции молодых учёных с международным участием «КоМУ-2022». – Ижевск, 2022. – С. 50 – 51.

10. Чебышев К. А., Тер-Оганесян Н. В., Кубрин С. П., **Бережная Т. С.** Исследование твердых растворов $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$ методом мессбауэровской спектроскопии // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов конференции. – Москва, 2022. – С. 157.

11. Барбашов В. И., Юрченко В. М., **Бережная Т. С.**, Чайка Э. В. Особенности проводимости флюоритоподобной керамики состава $La_{2.5}Sm_{2.5}Mo_3O_{16+\delta}$ // Физика и техника высоких давлений. 2023. Т. 33. № 3. С. 58–65.

12. **Бережная Т.С.**, Чебышев К.А., Барбашов В.И. Флюоритоподобные молибдаты лантана и европия с высокой кислородной проводимостью // Актуальные проблемы физики твердого тела (ASSP-2023): Сборник тезисов X международной научной конференции. – Минск, Беларусь, 2023. – С.126.

13. **Бережная Т.С.,** Чебышев К.А. Определение области существования кубической флюоритоподобной фазы в системе $La_{5-x}Gd_xMo_{3-y}O_{16+\delta}$ // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – Москва, 2024. – С. 152.

14. **Бережная Т.С.,** Чебышев К.А. Синтез и исследование нового молибдата лантана-иттрия со структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ // Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024 : Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции с международным участием. – Санкт-Петербург, 2024. – С. 59.

15. Кабанов Р.В., **Бережная Т.С.**, Чебышев К.А. Замещение молибдена на вольфрам в молибдате $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.75}O_{16+\delta}$ // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология» : сборник трудов. – Красновидово, 2024. – С. 299–300.

16. **Бережная Т. С.**, Мусорина М. А., Чебышев К. А. Золь-гель синтез и исследование двойного молибдата лантана-иттрия $La_3Y_2Mo_{2.625}O_{15.375}$ // Химические проблемы современности 2025: Сборник материалов IX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Донецк, 2025. – С. 86.

17. **Бережная Т.С.,** Чебышев К.А. Получение и свойства двойных флюоритоподобных молибдатов лантана и других редкоземельных элементов // Международный симпозиум «Актуальные проблемы функциональных материалов – 2025»: сборник тезисов. – Ставрополь, 2025. – С. 26.