

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МОЛИБДАТА НЕОДИМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

К. А. Чебышев, А. В. Игнатов, Л. В. Пасечник, Н. И. Селикова

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 23.07.2021 г.

Аннотация. Молибдаты редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ обладают высокими значениями проводимости и являются перспективными для использования в качестве твердых ионных проводников при средних температурах. Тип проводимости зависит от содержания кислорода в структуре. Полностью окисленные составы являются ионными проводниками по кислороду. В окислительных условиях устойчивы молибдаты празеодима и неодима, для которых высокая проводимость достигается без фазовых превращений при нагревании до рабочих температур. Целью данной работы является изучение изоморфного замещения неодима на эрбий в молибдате $\text{Nd}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ для определения влияния модификатора на кристаллическую структуру и электропроводность. Изовалентное замещение одного редкоземельного элемента на другие не приводит к изменению кислородной стехиометрии, что также позволяет установить влияние размерного фактора на устойчивость кристаллической структуры. Методом рентгеновской дифракции установлено образование твердых растворов на основе соединения $\text{Nd}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с кубической структурой и на основе молибдата $\text{Er}_2\text{Mo}_6\text{O}_6$ с моноклинной структурой, кристаллизующегося в пространственной группе $C2/c$. При температуре синтеза 1050 °С предел области гомогенности твердых растворов на основе флюоритоподобной фазы в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Er}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ определен методом «исчезающей фазы», составляет $x \approx 0.40$. Замещение неодима эрбием приводит к линейному уменьшению параметра элементарной ячейки флюоритоподобной фазы в пределах области гомогенности. Уточнением структуры методом Ритвелда показано, что все атомы эрбия располагаются в положении $8c$, при этом данная кристаллографическая позиция занята не полностью. Электрическое сопротивление твердых растворов измерено в диапазоне 300–700 °С. Введение эрбия повышает величину проводимости и снижает энергию активации в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Er}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в диапазоне концентраций $x = 0.1-0.3$. Представленные результаты будут полезны при разработке новых неорганических материалов на основе молибдатов редкоземельных элементов.

Ключевые слова: молибдат неодима, структура флюорита, изоморфное замещение, твердые растворы, кристаллическая структура

Интерес к исследованию молибдатов редкоземельных элементов (РЗЭ) обусловлен наличием у них ряда функциональных свойств и перспективами применения их как материалов для топливных элементов, кислородных насосов, катализаторов и др. [1]. В молибдате лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ обнаружен фазовый переход первого рода в высокотемпературную фазу, обладающую суперионной проводимостью по ионам кислорода. Фазовый переход сопровождается значительным увеличением объема материала, что препятствует применению керамики на основе молибдата $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в качестве твердого электролита [2]. Для устранения этого

недостатка молибдат $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ модифицировали рядом элементов, что позволило стабилизировать высокотемпературную модификацию при низких температурах [3]. Среди молибдатов РЗЭ также существуют соединения $\text{Ln}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, достигающие высоких значений ионной проводимости без изменений структуры в процессе нагревания до необходимых температур [4].

Соединения $\text{Ln}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ имеют флюоритоподобную структуру с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Исходная структура флюорита искажена вследствие заселения кристаллографических позиций в ней катионами, значительно отличающимися как размером, например, $r(\text{Nd}^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$, $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.41 \text{ \AA}$ (здесь и далее приведены эффективные ионные

радиусы по Шеннону [5]), так и зарядом, что приводит к смещению ионов кислорода из позиций идеального флюорита и образованию тетраэдров MoO_4 . Кроме того, для полностью окисленных составов характерно несоответствие количества позиций в элементарной ячейке ($\text{Nd}_{12}\text{Nd}_8\text{Mo}_{12}\text{O}_{48}\text{O}_{16}$) и стехиометрии соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$ (или в пересчете $\text{Nd}_{20}\text{Mo}_{12}\text{O}_{66}$). Предположительно, данные соединения имеют сверхстехиометрический кислород по сравнению со структурой флюорита; отношение количества катионов к анионам в последней – 4:8, в то время как в молибдатах РЗЭ $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – 8:16.5 [4], что и обеспечивает высокую ионную электропроводность.

Кристаллическая структура соединений типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ представляет собой искаженную структуру флюорита CaF_2 с удвоенной элементарной ячейкой. Позиции кальция занимают катионы молибдена и редкоземельного элемента. Молибден имеет тетраэдрическое окружение и располагается упорядоченно. Неодим занимает позиции 12e и 8c кристаллической структуры.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов исследована кристаллическая структура молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в работах [6-9], где предполагалось наличие дополнительных позиций для неодима и молибдена вследствие расщепления кристаллографических позиций. Методом дифракции нейтронов в работах [10, 11] расщепление позиций не обнаружено. Согласно [11], область гомогенности флюоритоподобного молибдата неодима значительно меньше, чем описывалось ранее [12]. Это может быть связано с влиянием условий синтеза на область устойчивости данной кристаллической структуры. В работе [13] молибдаты церия, празеодима, неодима и самария $\text{Ce}_{4.918(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Pr}_{4.880(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Nd}_{4.910(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Sm}_{4.952(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ синтезированы из раствора в расплаве хлорида цезия. Исследование кристаллической структуры монокристаллов показало, что заселенность позиции 8c меньше единицы.

В работе [4] в восстановительных условиях получены молибдаты $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), изучено их поведение при окислении, измерена электропроводность восстановленных и окисленных фаз. Установлено, что проводимость восстановленных составов в основном связана с электронной составляющей, вследствие наличия молибдена в степенях окисления +5 и +6. При окислении доля молибдена +5 становится небольшой и проводимость уже обусловлена передвижением ионов кислорода по структуре. По данным

[14] для молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, полученного в атмосфере воздуха, доля ионной проводимости при 800 °C составляет 90 %.

Проводимость окисленных молибдатов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ прямо пропорциональна размеру РЗЭ [4], что обусловлено увеличением межатомных расстояний и, как следствие, уменьшением стерических препятствий для движения ионов кислорода. Однако, стабильные в окислительных условиях молибдаты с кубической флюоритоподобной структурой известны только для празеодима и неодима. Повысить проводимость по кислороду также возможно путем модифицирования молибдатов неодима и празеодима меньшими по размеру РЗЭ вследствие возрастания дефектности кристаллической структуры в образующихся твердых растворах. Исходя из этого, представляет интерес изучение изоморфных замещений неодима в молибдате $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ на редкоземельные элементы с меньшим размером. Целью данной работы является исследование замещения неодима эрбием в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Er}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и определение его влияния на кристаллическую структуру и свойства образующихся твердых растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Молибдаты состава $\text{Nd}_{5-x}\text{Er}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, где $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.3; 0.5; 0.7; 1; 2; 3; 4; 5$ получали твердофазным методом из смесей оксидов Nd_2O_3 , Er_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99.9% и MoO_3 квалификации «х.ч.». Общая масса образца составляла 1.0000 г. Оксиды РЗЭ предварительно прокаливали 1 ч при 1000 °C, а оксид молибдена – при 500 °C в течение 4 ч. Шихту гомогенизировали 30 мин. в агатовой ступке с добавлением этилового спирта и прокаливали на воздухе при 500 °C для связывания молибденового ангидрида и предотвращения его возгонки, и при 800 °C в течение, соответственно, 10 и 20 ч с промежуточной гомогенизацией. Из порошков прессовали таблетки диаметром 8 мм с добавлением 5% раствора поливинилового спирта в качестве связующего. Заготовки высушивали при 80 °C и для удаления поливинилового спирта прокаливали 1 ч при температуре 300 °C и 3 ч при 500 °C. Синтез завершали прокаливанием при 1050 °C в течение 20 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре с электронным управлением ДРОН-3, с использованием отфильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвель-

да использовали массив данных, полученный на дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (Ni-фильтр, CuK α -излучение) в интервале углов от 15° до 140° (2 θ). Шаг сканирования составлял 0.02° скорость съемки 0.7 °/мин. Для уточнения применяли программу FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR [15].

Микронзондовый элементный анализ и исследование распределения элементов по поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

Для определения электропроводности использовали керамические образцы, относительная плотность которых составляла около 90%. На поверхность керамических таблеток наносили электроды вжиганием серебряносодержащей пасты (конечная температура вжигания 850 °C). Электрическую проводимость определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 при частоте измеряющего сигнала 1 кГц в диапазоне температур 300 – 700 °C со скоростью нагревания 2 °/мин и шагом 10°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав синтезированных при 1050 °C образцов в системе Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+ δ} установлен методом рентгенофазового анализа (рис. 1). Образование твердых растворов на основе фазы Nd₅Mo₃O_{16+ δ} (пространственная группа P n-3n) происходит в области до значений $x = 1$. При этом однофазные образцы с кубической структурой образуются в интервале $x < 0.5$. На рентгенограмме образца $x = 0.5$ появляются слабые рефлексы моноклинной структуры. С увеличением содержанием эрбия в системе содержание моноклинной фазы возрастает и при $x \geq 2$ наблюдается однофазная область неодимсодержащих твердых растворов на основе молибдата эрбия с моноклинной структурой.

Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом полнопрофильного анализа Ле Бейла [16] с помощью программы FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR. Зависимость параметра ячейки флюоритоподобной фазы от состава приведена на рис. 2.

Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки флюоритоподобной фазы в системе Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+ δ} является прямолинейной до $x \approx 0.5$. При более высоком содержании эрбия

изменение параметра ячейки лежит в пределах точности их определения и не зависит от содержания модифицирующего элемента.

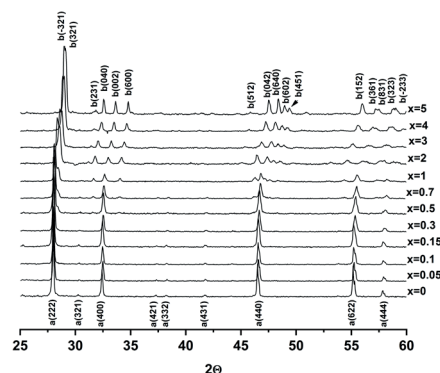


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+ δ} после 20 ч прокаливания при 1050 °C (а – фаза Nd₅Mo₃O_{16+ δ} , б – фаза Er₂MoO₆).

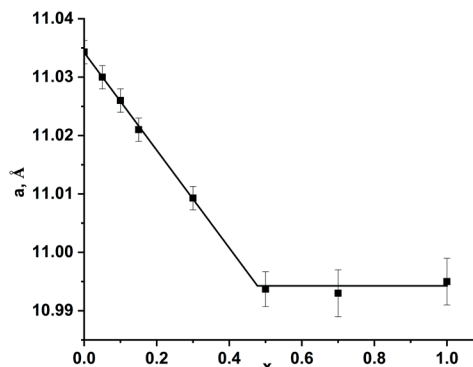


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки флюоритоподобной фазы от состава системы Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+ δ} .

Уменьшение параметра элементарной ячейки кубической фазы в однофазной области системы Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+ δ} объясняется входением в структуру иона Er³⁺ с меньшим ионным радиусом 1.004 Å (для координационного числа 8 ионный радиус Nd³⁺ составляет 1.109 Å [5]).

Величина предела замещения неодима на эрбий во флюоритоподобной фазе уточнялась методом «исчезающей фазы» на основании зависимости абсолютной интенсивности рефлексов моноклинной фазы Er₂MoO₆ с индексами Миллера (421) и (040) от состава образца. Экстраполяция линейных зависимостей к оси абсцисс (рис. 3) показывает, что величина предела замещения составляет $x \approx 0.40$.

Изображение поверхности образца в характеристическом рентгеновском излучении входящих в состав элементов показывает их равномерное распределение (рис. 4), а наблюдаемая неоднородность обусловлена рельефом зерен.

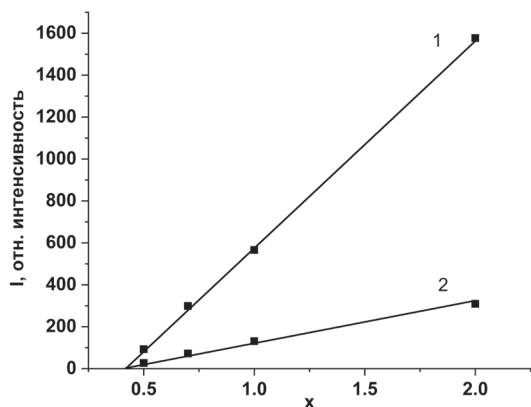


Рис. 3. Зависимость интенсивности рефлексов: 1 – (42T); 2 – (040) фазы Er_2MoO_6 от содержания эрбия в системе.

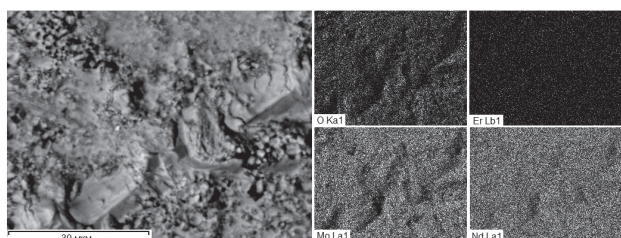


Рис. 4. Микрофотография образца $Nd_{4.7}Er_{0.3}Mo_3O_{16+\delta}$ и распределение элементов по его поверхности.

Данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, усредненные по 28 фрагментам поверхности, показывают удовлетворительное соответствие между экспериментально определенными и теоретически рассчитанными величинами содержания химических элементов в образце $Nd_{4.7}Er_{0.3}Mo_3O_{16+\delta}$ (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав образца $Nd_{4.7}Er_{0.3}Mo_3O_{16+\delta}$, ат. %

	Nd	Er	Mo	O
Рассчитано	19.2	1.2	12.2	67.3
Найдено	20.1	1.0	12.7	66.2

Уточнение структуры методом Ритвельда проводили по данным рентгеновской дифракции для образцов с содержанием эрбия $x = 0.15$ и $x = 0.3$ (рис. 5). В качестве исходной модели использовали координаты атомов для $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ из работы [17].

В процессе уточнения учитывались профильные и инструментальные параметры, параметры ячейки. Фон уточнялся полиномиальной функцией шестого порядка. Сначала в каждую из позиций лантанидов размещалось равное количество атомов эрбия. Затем рассчитывалось перераспределение атомов неодима и эрбия по позициям 12e и 8c. Результаты уточнения показали, что эрбий полностью располагается в положении 8c. Далее уточнялись изотропные тепловые параметры. Для атомов кислорода в положениях 48i и 16f параметры B_{iso} принимались равными.

Определенные по результатам уточнения координаты атомов и заселенность позиций в модифицированных молибдатах приведены в табл. 2 и табл. 3.

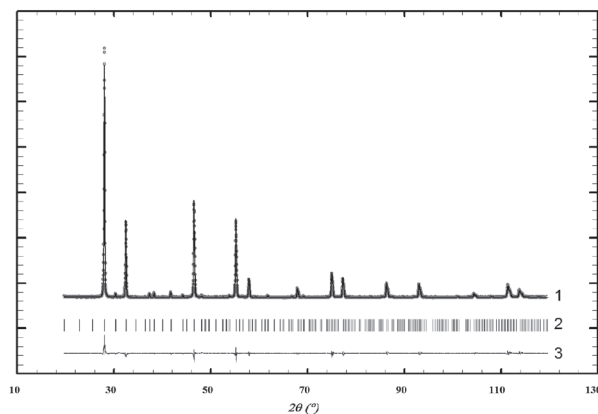


Рис. 5. Уточнение структуры образца $Nd_{4.85}Er_{0.15}Mo_3O_{16+\delta}$. 1) точки – экспериментальные данные, линия – расчетная дифрактограмма, 2) положения рефлексов, 3) разностная кривая.

В работе [6] предполагалось, что большое значение изотропных тепловых параметров для атомов неодима в позиции 8c может быть связано с расщеплением позиции и образованием дополнительных положений для редкоземельного элемента. Однако, возможно, что для данного типа соединений положение 8c обычно является не полностью занятым, как сообщалось в [13].

При включении в расчет заселенности положения 8c ионами неодима установлено, что ее величина меньше единицы, а в результате уточне-

Таблица 2

Координаты атомов и заселенности позиций в структуре $Nd_{4.85}Er_{0.15}Mo_3O_{16+\delta}$

Атом	Позиция	Координаты			B_{iso}	G
		x	y	z		
Nd(1)	12e	0.00994(20)	0.25	0.25	0.55(4)	12
Er(1)		0.00893(18)	0.25	0.25		0
Nd(2)	8c	0	0	0	0.72(12)	7.17(9)
Er(2)		0	0	0		0.6
Mo	12d	0	0.75	0	1.25(8)	12
O(1)	48i	0.5823(11)	0.3646(6)	0.8270(8)	1.835(16)	48
O(2)	16f	0.1194(9)	0.1194(9)	0.1194(9)		16

Таблица 3

Координаты атомов и заселенности позиций в структуре $Nd_{4.7}Er_{0.3}Mo_3O_{16+\delta}$

Атом	Позиция	Координаты			B_{iso}	G
		x	y	z		
Nd(1)	12e	0.00893(18)	0.25	0.25	0.55(4)	12
Er(1)		0.00893(18)	0.25	0.25		0
Nd(2)	8c	0	0	0	0.72(12)	6.75(9)
Er(2)		0	0	0		1.2
Mo	12d	0	0.75	0	1.25(8)	12
O(1)	48i	0.5844(9)	0.3618(7)	0.8255(8)	1.835(16)	48
O(2)	16f	0.1243(9)	0.1243(9)	0.1243(9)		16

ния уменьшается и значение изотропного теплового параметра для данного положения.

Некоторые межатомные расстояния, рассчитанные по уточненным координатам атомов, и факторы достоверности приведены в табл. 4. Как видно из представленных данных, для модифицированного образца наблюдается некоторое увеличение межатомных расстояний «лантанид – кислород» в полиэдре Ln(1) и их уменьшение в полиэдре Ln(2). Эти данные согласуются с распределением атомов эрбия с меньшим ионным радиусом в положение Ln(2). Межатомные расстояния в тетраэдре MoO_4 не изменяются.

В табл. 5 приведены значения удельной проводимости, энергии активации (E_a) и предэкспоненциального фактора ($\ln A$) образцов системы $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$ в диапазоне температур 400-700 °С.

Таблица 4

Некоторые межатомные расстояния (Å) и факторы достоверности в твердых растворах $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$

Расстояния	x = 0	x = 0.15	x = 0.3
Ln(1)–O(1) × 4	2.369(1)	2.368(10)	2.372(14)
Ln(1)–O(2) × 4	2.573(2)	2.591(9)	2.631(9)
Ln(2)–O(1) × 2	2.287(1)	2.281(10)	2.289(9)
Ln(2)–O(2) × 6	2.601(2)	2.588(9)	2.521(9)
Mo–O(2) × 4	1.777(2)	1.773(9)	1.774(9)
Факторы достоверности			
R_B	6.87	3.16	3.46
R_f	9.32	3.82	4.07
R_p	13.1	7.76	8.35
R_{wp}	18.3	10.7	11.9
R_{exp}	10.15	7.59	7.80
χ^2	3.24	2.00	2.33

Таблица 5

Электрофизические характеристики образцов системы $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$

Температура, °С	Удельная проводимость σ , мСм/см			
	x = 0	x = 0.1	x = 0.3	x = 0.5
400	0.022	0.071	0.077	0.018
500	0.16	0.54	0.51	0.16
600	0.82	1.79	1.67	1.10
700	2.83	3.43	3.71	3.37
E_a , эВ	0.91	0.75	0.73	0.99
$\ln A$	4.60	3.58	3.32	6.16

При модифицировании наблюдается немонотонное изменение, как проводимости, так и энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора ($\ln A$). Наибольшие значения проводимости и наименьшая величина энергии активации наблюдаются для образца состава $Nd_{4.7}Er_{0.3}Mo_3O_{16+\delta}$. Этот результат согласуется с ранее проведенными исследованиями в подобных системах, в которых замещение одного редкоземельного элемента на другой, с меньшим ионным радиусом, приводило к максимуму проводимости примерно в середине области образования твердых растворов [18, 19]. Как известно, увеличение количества дефектов в кристаллической решетке повышает подвижность ионных носителей заряда [20]. Концентрация дефектов для твердых растворов максимальна именно в середине области замещения [21], что способствует миграции ионов. Снижение проводимости образцов с большим содержанием эрбия в твердом растворе связано с уменьшением межузельного пространства (результат сжатия ячейки), которое препятствует передвижению ионов в структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследовано изоморфное замещение неодима на эрбий в системе $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$. Введение эрбия приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки в пределах области гомогенности кубической флюоритоподобной фазы. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда показало, что эрбий располагается в позиции 8c, которая не полностью занята РЗЭ. При изучении электрофизических характеристик твердых растворов на основе молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ с флюоритоподобной структурой установлено, что в образцах с небольшим содержанием эрбия возрастает проводимость в температурном интервале 400-700 °С, а также снижаются величины энергии активации и предэкспоненциального фактора проводимости.

Полученные данные могут быть полезны при разработке новых неорганических материалов на основе молибдатов редкоземельных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jacobson A. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, pp. 660-674.
2. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R., Lalignant Y. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉. // Nature. 2000. Vol. 104, pp. 856-858.
3. Georges S., Bohnke O., Goutenoire F., Lalignant Y., Fouletier J., Lacorre P. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, pp. 1715-1720.
4. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W. // Chem. Mater. 1989. Vol. 1 (2), pp. 253-259.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. Vol. 32, pp. 751-767.
6. Alekseeva, O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P. // Z. Kristallogr. 2012. Vol. 227, pp. 869-875. DOI: 10.1524/zkri.2012.1563
7. Алексеева, О.А. Верин И.А., Дудка А.П. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 567-573.
8. Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I. // Crystallography Reports. 2014. Vol. 59. No.2, pp. 141-145.
9. Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I. // Crystallography Reports. 2015. Vol. 60. No.5, pp. 640-648.
10. Yoshihisa Ishikawa, Danilkin S.A., Avdeev M. // Solid State Ionics. 2016. Vol. 288, pp.303-306.
11. Biendicho Jordi Jacas, Playford Helen Y., Rahman Seikh M. H., Norberg Stefan T., Eriksson Sten G., Hul Stephen. // Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 57 (12), pp. 7025-7035. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00734
12. Voronkova V. I., Kharitonova E.P., Belov D.A. // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225, pp. 654-657.
13. Cortese A.J., Abeysinghe D., Wilkins B. et al. Smith M. D., Vitaly Rassolov V, zur Loye H.-C. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol.16. No 8, pp. 4225-4231. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00201
14. Sorokina H., Alekseeva O., Bolotina H., Kharitonova E., Voronkova V. // Acta Cryst. 2011. Vol. A67, pp. 713-714.
15. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k, version 3.40. LLB JRC (unpublished), November 2005. версия 3.40 и 5.30; WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona. 2000. P. 118.
16. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. // Mater. Res.earch Bull. 1988. Vol. 23. No 3, pp. 447-452. https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0.
17. Hubert P.-H., Michel P., Thozet A. // Compt Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. Vol. 276, pp. 1779-1781
18. Chebyshev K.A., Get'man E.I., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Korotina D.V. // Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. No 10, pp. 1033-1038.
19. Orlova E.I., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // Crystallography Reports. 2017. Vol. 62. No 3, pp. 469-473.
20. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. Москва, Химия, 1982, 320 с.
21. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. Москва, Наука, 1977, 251 с.

Донецкий национальный университет

**Чебышев К. А., научный сотрудник кафедры неорганической химии*

E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Игнатов А. В., к.х.н. доцент, заведующий кафедрой неорганической химии

E-mail: a.ignatov@donnu.ru

Пасечник Л. В., старший научный сотрудник кафедры неорганической химии

E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

Селикова Н. И. старший научный сотрудник кафедры неорганической химии

E-mail: nsel50@yandex.ru

Donetsk National University

**Chebyshev K. A., Researcher, Department of Inorganic Chemistry*

E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Ignatov A. V., PhD, associate professor, chief of the Department of Inorganic Chemistry

E-mail: 8051978@gmail.com

Pasechnik L. V., Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry.

E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

Selikova N. I., Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry

E-mail: nsel50@yandex.ru

STUDY OF SOLID SOLUTIONS OF NEODYME MOLYBDATE MODIFIED WITH ERBIUM

K. A. Chebyshev, A. V. Ignatov, L. V. Pasechnik, N. I. Selikova

Donetsk National University

Abstract. Rare-earth elements molybdates of the $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ composition have high conductivity values and are promising for use as solid ionic conductors at medium temperatures. The type of conductivity depends on the oxygen content in the structure. Fully oxidized compositions are ionic oxygen conductors. Praseodymium and neodymium molybdates are stable under oxidizing conditions, high conductivity is achieved for them without phase transformations when heated to operating temperatures.

The aim of this work is to study isomorphic substitutions of neodymium with erbium in $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ molybdenum to determine the effect of the modifier on the crystal structure and electrical conductivity. The isovalent substitution of one rare-earth element for others does not affect the oxygen stoichiometry, which allows us to establish the influence of the lanthanide size factor on the stability of the molybdate crystal structure.

The isomorphic isovalent substitution of erbium for neodymium in $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ molybdate is investigated. The formation of solid solutions based on the $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ compound with cubic structure and the Er_2MoO_6 molybdate with monoclinic structure crystallizing in the $C2/c$ space group was determined by the X-ray diffraction method. The limit of the homogeneity region of solid solutions based on a fluorite-like phase in the $\text{Nd}_{5-x}\text{Er}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ system, determined by the "disappearing phase" method, is $x \approx 0.40$ at a synthesis temperature of 1050 °C. The substitution of erbium for neodymium leads to a linear decrease in the parameter of the unit cell of the fluorite-like phase within the homogeneity region. The refinement of the structure by the Rietveld method showed that all the erbium atoms are located at the 8c position. This position of the crystal structure is not fully occupied. The electrical resistance of solid solutions is measured in the range of 300-700 °C. The introduction of erbium increases the conductivity value and reduces the activation energy in the $\text{Nd}_{5-x}\text{Er}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ system in the range $x = 0.1-0.3$. The presented results will be useful in the development of new inorganic materials based on rare-earth element molybdates.

Keywords: neodymium molybdate, fluorite-like structure, isomorphic substitution, solid solutions, crystal structure

REFERENCES

1. Jacobson A., Chem. Mater., 2010, Vol. 22, pp. 660-674. DOI: 10.1021/cm902640j (accessed 18.06.2021).
2. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R., Lalignant Y., Nature, 2000, Vol. 104, pp. 856-858. DOI: 10.1038/35009069 (accessed 18.06.2021).
3. Georges S., Bohnke O., Goutenoire F., Lalignant Y., Fouletier J., Lacorre P., 2006, Vol. 177, pp. 1715-1720. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.02.036
4. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W., Chem. Mater., 1989, Vol. 1, No 2, pp. 253-259. DOI: 10.1021/cm00002a017 (accessed 18.06.2021).
5. Shannon R.D., Acta Crystallogr., A, 1976, Vol. 32, pp. 751-767.
6. Alekseeva, O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Z. Kristallogr., 2012, Vol. 227, pp. 869-875. DOI: 10.1524/zkri.2012.1563 (accessed 18.06.2021).
7. Alekseeva O.A., Verin I.A., Dudka A.P., Kristallographiya, 2013, Vol. 58, No. 4, pp. 567-573.
8. Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Crystallography Reports, 2014, Vol. 59, No. 2, pp. 141-145. DOI: 10.1134/S1063774514020047 (accessed 18.06.2021).
9. Antipin, A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Crystallography Reports, 2015, Vol. 60, No. 5, pp. 640-648. DOI: 10.1134/S1063774515050028 (accessed 18.06.2021).
10. Yoshihisa Ishikawa, Danilkin S.A., Avdeev M., Solid State Ionics, 2016, Vol. 288, pp.303-306. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.12.005 (accessed 18.06.2021).
11. Biendicho Jordi Jacas, Playford Helen Y., Rahman Seikh M. H., Norberg Stefan T., Eriksson Sten G., Hul Stephen., Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 57, No. 12, pp. 7025-7035. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00734 (accessed 18.06.2021).
12. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A., Solid State Ionics, 2012, Vol. 225, pp. 654-657. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.002 (accessed 18.06.2021).
13. Cortese A.J., Abeyasinghe D., Wilkins B. et al. Smith M. D., Vitaly Rassolov V, and zur Loye H.-C., Cryst. Growth Des, 2016, Vol.16, No. 8, pp. 4225-4231. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00201> (accessed 21.06 2021).
14. Sorokina H., Alekseeva O., Bolotina H., Kharitonova E., Voronkova V., Acta Cryst., 2011, Vol. A67, pp. 713-714. DOI:10.1107/S0108767311081955 (accessed 21.06 2021).

15. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k, version 3.40. LLB JRC (unpublished), November 2005. версия 3.40 и 5.30; WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona, 2000, p. 118.
16. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L., Mater. Res. Bull., 1988, Vol. 23, No. 3, pp. 447-452. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0) (accessed 18 June 2021).
17. Hubert P.-H., Michel P., Thozet A., Compt Rend. Acad. Sc. Paris, 1973, Vol. 276, pp. 1779-1781.
18. Chebyshev K.A., Get'man E.I., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Korotina D.V., Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, No. 10, pp. 1033-1038. DOI: 10.1134/S0020168515100040 (accessed 21.06.2021).
19. Orlova E.I., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. Crystallography Reports, 2017, T. 62, No. 3, pp. 469-473. DOI: 10.1134/S1063774517030178 (accessed 18.06.2021).
20. Chebotin V.N. Fizicheskaya himiya tverdogo tela. Moscow, Himiya Publ., 1982, 320 p.
21. Urusov V.S. Teoriya izomorfnoj smesimosti. Moscow, Nauka Publ., 1977, 251 p.