

На правах рукописи

*кар -*

**Хадашева Зулай Султановна**

**Синтез и физико-химические свойства  
ионных проводников по кислороду на  
основе молибдатов РЗЭ  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

02 00 01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



003064672

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук,  
доцент

Венковский Николай Ульянович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор  
кандидат химических наук,  
ст преподаватель

Изотов Александр Дмитриевич

Проскурякова Елена Вадимовна

**Ведущая организация:**

Байкальский институт природопользования СО РАН


Защита состоится 27 февраля 2007 г, в 15 час 30 мин  
на заседании диссертационного совета Д 212 203 11 при  
Российском университете дружбы народов  
по адресу 117923, Москва, ул Орджоникидзе, д 3, зал № 2

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке  
Российского университета дружбы народов  
по адресу 117198, Москва, ул Миклухо-Макляя, д 6

Автореферат диссертации разослан

«26» января 2007 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

 Курилкин В В

## **Актуальность темы**

Ионные проводники, обладающие высокой проводимостью по кислороду, являются объектами интенсивных исследований. Они имеют широкие перспективы применения в качестве кислородселективных мембранных материалов в твердофазных топливных элементах, кислородных насосах, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при реформинге метана и др.

До последнего времени высокая кислород-ионная подвижность наблюдалась у представителей лишь небольшого числа структурных семейств, среди которых наиболее известны флюорит, перовскит и их производные. Недавно обнаружена высокая ионная проводимость у молибдата лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (структурный тип  $\beta\text{-SnWO}_4$ , пр группа  $P2_13$ ). Значение проводимости этого соединения сопоставимо с проводимостью стабилизированного оксида циркония  $\text{ZrO}_2/\text{CaO}$  ( $10^{-1}$  -  $10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $T=1000^\circ\text{C}$ ) – наиболее широко используемого оксидного электролита.

В настоящее время трудно сделать достаточно достоверное предсказание величины проводимости в конкретном материале, даже с известной кристаллической структурой. В этой ситуации представляется важным комплексное исследование физико-химических свойств полученных объектов, дальнейшее накопление экспериментальных данных о факторах, влияющих на величину кислород-ионной проводимости, в первую очередь, кристаллохимических – размеров ионов, их электронной поляризуемости и др.

Получение соединений с заданными свойствами (в том числе и высокой ионной проводимостью) является актуальной задачей для химиков. Достигнуть этой цели можно либо усовершенствованием уже существующих материалов, либо поиском новых ионных проводников.

### **Цель и задачи исследования**

Цель данной диссертационной работы - синтез ионных проводников по кислороду на основе молибдатов РЗЭ состава  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , изучение влияния гетеровалентного замещения молибдена катионами с более низкой степенью окисления.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

---

В руководстве работой принимал участие д.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Стефанович С.Ю.

- синтез твердых растворов на основе молибдата тантана  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Fe}$ ) и молибдата празеодима  $\text{Pr}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Sn}$ );

- изучение структуры и состава полученных молибдатов,
- определение оптимальных условий получения высокопроводящей керамики на основе  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),
- исследование транспортных свойств керамики в широком интервале температур (20 – 900°C) и частот (80 Гц - 1 МГц),
- выявление и определение типа происходящего в синтезированных молибдатах фазового перехода,
- изучение влияния замещения молибдена катионами  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Ta}^{+5}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  на фазовый переход и проводящие свойства керамики молибдатов  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  различными методами исследования

### **Научная новизна**

Изучено фазообразование твердых растворов  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Fe}, 0 \leq x \leq 0,4, \Delta x = 0,05$ ), впервые синтезирована керамика этих составов

Выявлен структурный фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  в  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , а также в твердых гетерозамещенных растворах на их основе в области ~560-600°C, сопровождающийся резким повышением электропроводности. Установлено высокое значение проводимости керамики полученных образцов ( $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $T = 800^\circ\text{C}$ )

Достигнуто повышение электропроводности  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  введением 5ат% ниобия и олова, отвечающее оптимальному разупорядочению в подрешетке мобильных ионов кислорода

Впервые сделано заключение о нецентросимметричности как низкотемпературной  $\alpha$ -, так и высокотемпературной  $\beta$ -модификации  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$

### **Практическая значимость работы**

Установленные данные об особенностях синтеза высокопроводящей керамики  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  могут быть использованы для дальнейшего получения веществ с заданными свойствами (высокой ионной проводимостью)

Полученные результаты по свойствам и термической устойчивости молибдатов РЗЭ позволяют расширить области практического применения материалов на их основе, в частности, позволяют рекомендовать их в качестве базового состава для разработки новых катализаторов реакции окислительной дегидродимеризации метана

Данные результаты вносят вклад в химию молибдена и редкоземельных элементов, являются справочными материалами и могут быть использованы в научных исследованиях, учебном процессе в высших учебных заведениях в общих и специальных курсах химии

**На защиту выносятся следующие положения:**

- данные о механизме взаимодействия исходных оксидов и условиях получения кислород-проводящей керамики  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , а также твердых растворов  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.8}$

- заключение о структурном фазовом переходе первого рода из низкотемпературной модификации типа  $\alpha\text{-Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию для всех однофазных композиций  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.8}$  в области 540-600°C

- вывод о нецентросимметричном кристаллическом строении молибдатов лантана  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.8}$  как в высоко-, так и низкотемпературной модификации

- заключение о кислород-ионном характере проводимости  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и твердых растворов на его основе

- вывод о повышении электропроводности в  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.8}$  для крупных высокополяризуемых катионов-заместителей  $\text{M} = \text{Sn}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ , связанном с кристаллохимической ролью этих катионов в формировании каналов ионной проводимости в структурном типе димолибдата лантана

#### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты исследований представлены на XXXVII и XXXVIII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии (г Москва, РУДН, 2001, 2002 гг.), на международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Сочи, 2002 г.), на международном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (Сочи, 2003 г.)

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, (из них - 3 статьи в реферируемых научных журналах)

#### **Общая информация о диссертации**

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов и в лаборатории оксидных материалов ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им Л Я Карпова"

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методов исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов и списка литературы. Работа представлена на 140 страницах, содержит 72 рисунок и 11 таблиц. Библиография насчитывает 151 наименование.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Изложено современное состояние проблемы получения и использования на практике соединений с высокой кислород-ионной проводимостью.

Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

### **Глава I. Литературный обзор**

Рассмотрены работы по синтезу и свойствам молибдатов редкоземельных элементов различного состава. Описан механизм проводимости и основные типы ионных проводников. Приведены данные о структуре, электрофизических свойствах и области применимости кислород-ионных проводников. Уделено внимание новому подходу к изучению анионной проводимости, основанному на концепции неподеленных электронных пар на примере  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , обладающему высокой проводимостью по кислороду.

### **Глава II. Исходные вещества и методы исследования**

Представлены методы исследования и анализа экспериментальных данных, использованные при изучении физико-химических свойств керамических образцов.

В качестве исходных материалов для синтеза молибдатов редкоземельных элементов были использованы оксиды РЗЭ  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки ЛаО-Д),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (ПрО-Л),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НЕО-Д) и оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  (ЧДА). Для получения допированных образцов применялись оксиды  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ОСЧ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (ОСЧ),  $\text{ZrO}_2$  (Ч),  $\text{TiO}_2$  (ОСЧ),  $\text{SnO}_2$  (Ч) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ЧДА). Для удаления сорбированной влаги и углекислого газа все оксиды предварительно прокачивали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, а  $\text{La}_2\text{O}_3$  - при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течении 2-х часов.

Механизм взаимодействия исходных компонентов изучали с использованием дифференциально-термического, термогравиметрического анализов (ДТА/ДТГ) («МММ Q-1500») в диапазоне температур  $25-1000^\circ\text{C}$ .

Идентификацию полученных фаз проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, Cu-k<sub>α</sub> излучение) и сканирующей электронной микроскопии (JEOL-35CF) Методом ИК-спектроскопического анализа («SPECORD IR-75», «SPECORD M-82» (400-1200 см<sup>-1</sup>)) исследованы колебательные спектры синтезированных молибдатов

Структурные фазовые переходы, диэлектрические и транспортные свойства керамики изучали методами дилатометрии, генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) (Nd-лазер, λ<sub>0</sub>=1,064 мкм) и диэлектрической спектроскопии на переменном токе в интервале температур 20-900°C на частотах 80Гц -1МГц

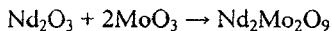
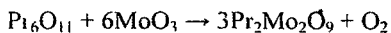
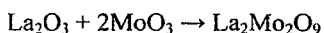
### Глава III. Экспериментальная часть

Представлены описание механизма взаимодействия исходных оксидов и условия получения кислород-проводящей керамики Ln<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, а также твердых растворов Ln<sub>2</sub>(Mo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9-δ</sub>. Изложены результаты исследования структуры, микроструктуры и диэлектрических свойств полученных образцов

#### Синтез и исследование молибдатов Ln<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La, Pr, Nd)

Синтез и спекание керамики молибдатов РЗЭ Ln<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Ln = La, Pr, Nd)

Молибдаты состава Ln<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Ln = La, Pr, Nd,) получали твердофазным синтезом стехиометрических смесей оксидов металлов согласно реакциям



Условия синтеза и спекания керамики выбирались исходя из данных дифференциально-термического анализа неотожженных исходных смесей, корректировались в ходе эксперимента

По данным ДТА/ДТГ взаимодействие между оксидами молибдена и оксидами РЗЭ (РЗЭ = La и Pr) начинается при температурах ~ 380-400°C и протекает в несколько стадий с образованием промежуточных молибдатов различного состава. Завершение синтеза с образованием молибдатов лантана и празеодима Ln<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> происходит при температурах ~ 660°C. Установлено, что дальнейшее повышение температуры до 1000°C не приводит к изменениям на кривой ДТА

Однако, для получения керамики, обладающей высокой плотностью и необходимой для проведения физико-химических исследований механической прочностью, нужна температура отжига выше 700°C

В системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3$   $2\text{MoO}_3$  взаимодействие начинается при более высоких температурах ~ 500 и ~ 570°C и не приводит к образованию однофазного образца

Таким образом, в ходе эксперимента установлены оптимальные условия синтеза и спекания керамик  $t_1 = 450^\circ\text{C}$  (20 ч),  $t_2 = 650^\circ\text{C}$  (18 ч),  $t_3 = 900^\circ\text{C}$  (11 ч)

### Исследование структуры и состава молибдатов

По данным РФА молибдаты лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и празеодима  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  являются однофазными. Идентичность дифракционных картин  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  свидетельствует об их изоструктурности. Синтез молибдата неодима  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  из исходных оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  не приводит к однофазному продукту. Полученный после отжига образец представляет собой смесь молибдатов  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ .

Анализ профилей характеристических рефлексов с  $hkl = 321$  (рис 1) и  $hkl = 400$  на дифрактограммах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  выявил их уширение, что указывает на отличие симметрии кристаллической структуры полученных молибдатов от кубической. Уменьшение параметров кристаллической решетки, рассчитанных в моноклинной сингонии, при переходе от  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $a = 7165\text{\AA}$ ,  $b = 7147\text{\AA}$ ,  $c =$

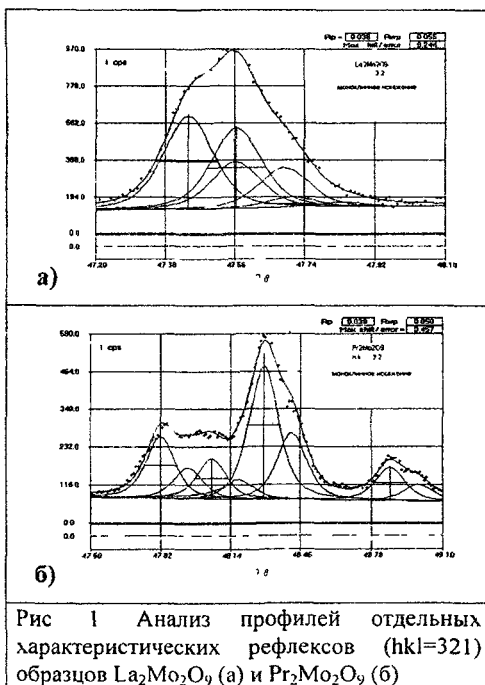


Рис 1 Анализ профилей отдельных характеристических рефлексов ( $hkl=321$ ) образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (а) и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (б)

$= 7349\text{\AA}$   $\beta = 90.57^\circ$ ,  $V = 37630\text{\AA}^3$ ) к  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $a = 7071\text{\AA}$ ,  $b = 7089\text{\AA}$ ,  $c =$



7 082Å,  $\beta = 90.12^\circ$ ,  $V = 354.99 \text{ \AA}^3$ ) ожидаемо и объясняется уменьшением радиусов ионов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,30 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Pr}^{3+}} = 1,13 \text{ \AA}$ )

В ИК-спектрах однофазных образцов  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  проявляются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к полностью симметричным колебаниям  $\text{MoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  ( $880\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ ) и октаэдров  $\text{MoO}_6$  ( $810\text{-}760 \text{ см}^{-1}$ )

В ИК-спектре  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$  наблюдается дополнительная полоса поглощения с максимумом в области  $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ , характеристическая для молибдата состава  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , что подтверждает результаты РФА о присутствии в образце молибдата этого состава

### Исследование и классификация фазового перехода в $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

По результатам дилатометрических измерений выявлен фазовый переход между низко- и высокотемпературной модификациями ( $\alpha$ - $\beta$ )  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Температурные аномалии (рис 2) в ходе относительного удлинения  $\Delta L/L$  на кривой нагрева, которой соответствует максимум на зависимости коэффициента термического расширения  $\beta = d(\Delta L/L_0)/dT$ , свидетельствуют о наличии структурного фазового перехода  $\alpha$ - $\beta$  вблизи  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Этот переход также наблюдается и на кривой охлаждения при температуре  $\sim 580^\circ\text{C}$ . Гистерезис на температурных зависимостях указывает на то, что это фазовый переход I рода

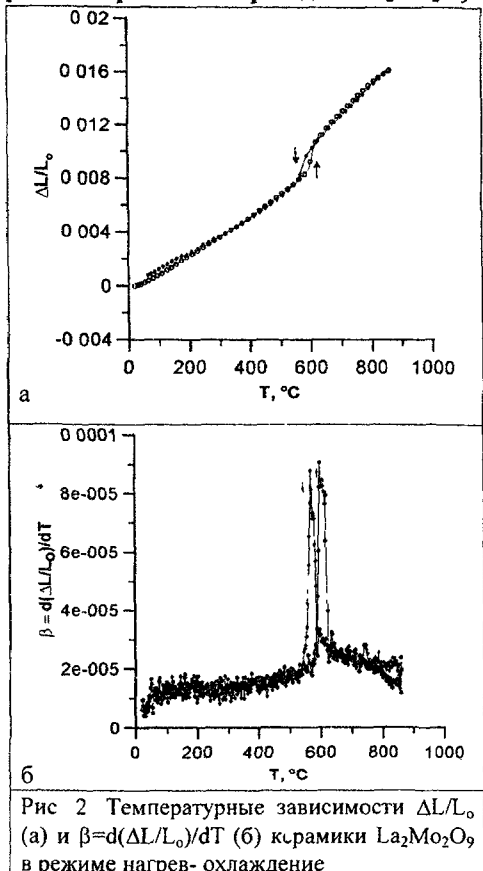


Рис 2 Температурные зависимости  $\Delta L/L_0$  (а) и  $\beta = d(\Delta L/L_0)/dT$  (б) керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в режиме нагрев-охлаждение

Наличие сигнала ГВГ (рис 3) свидетельствует о нецентросимметричном строении молибдата лантана как в низко-, так и высокотемпературном состоянии

Фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  вблизи  $560^\circ\text{C}$  при повышении температуры отвечает резкое снижение интенсивности сигнала ГВГ  $Q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ . Это снижение соответствует повышению симметрии кристаллической структуры  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  от моноклинной (пр гр  $P2_1$ ) до кубической (пр гр  $P2_13$ )

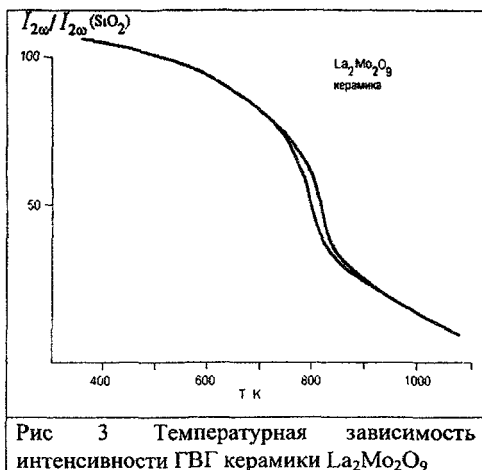


Рис 3 Температурная зависимость интенсивности ГВГ керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Наличие температурного гистерезиса у эффекта ГВГ также указывает на первый род фазового перехода

Изучение диэлектрических свойств керамики  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd}$ )

Результаты исследований молибдатов лантана и празеодима  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  методом диэлектрической спектроскопии подтверждают данные о структурном фазовом переходе и демонстрируют высокие значения электропроводности. Проводимость ( $\sigma$ ) образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , измеренная на частоте 1 кГц при  $800^\circ\text{C}$ , составляют  $7,4 \cdot 10^{-2}$  и  $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  соответственно

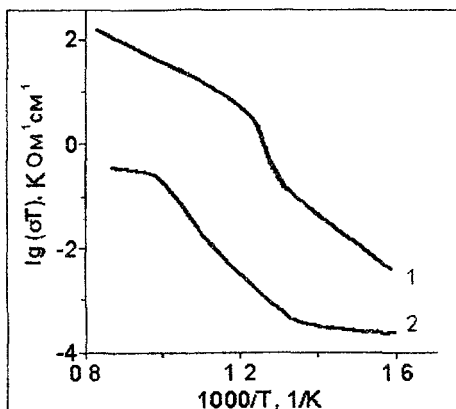


Рис 4 Температурные зависимости электропроводности керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , измеренные на частоте 1 кГц (1) и на постоянном токе (2)

Характерное возрастание электропроводности с температурой, согласно закону Аррениуса, указывает на преимущественно ионную природу проводимости. То обстоятельство, что величина электронной составляющей, измеренной на постоянном токе на три порядка ниже общей проводимости образцов, подтверждает преимущественно ионный характер проводимости  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и твердых растворов на его основе (рис 4)

Температуры аномалий диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) полученных керамик (рис 5) коррелируют с температурой происходящих в них фазовых переходов (~830-850 К или ~560-580°C). Температурный гистерезис перехода в режимах нагрева и охлаждения ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ) подтверждает наличие фазового перехода I рода

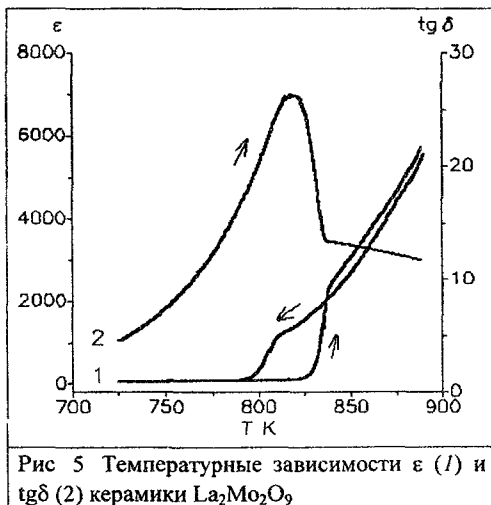
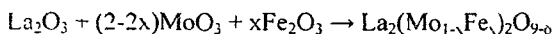
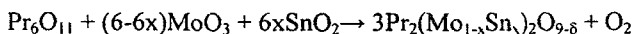
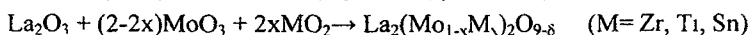
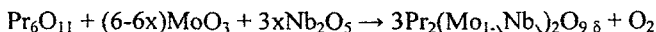
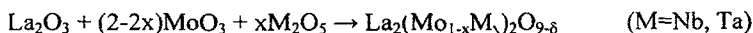


Рис 5 Температурные зависимости  $\epsilon$  (1) и  $\text{tg}\delta$  (2) керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

### Синтез и исследование гетерозамещенных твердых растворов на основе молибдатов лантана и празеодима $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Для получения твердых растворов на основе молибдата лантана и празеодима  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  было проведено частичное замещение молибдена катионами  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Ta}^{+5}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$

Образцы  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-8}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ ,  $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $\Delta x=0.05$ ) синтезированы по керамической технологии из смесей оксидов металлов согласно реакциям



Согласно полученным результатам ДТА/ДТГ анализов изменение количества допирующих оксидов (от 5 до 20 ат %) существенно не влияет на характер взаимодействий в смесях исходных компонентов

Начальная температура взаимодействия не зависит от состава исходной шихты (~380 – 400°C) Процесс образования твердых растворов  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.8}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, M}=\text{Nb, Ta, Zr, Ti, Sn, Fe}$ ) протекает стадийно в области температур ~ 400-680°C, о чем свидетельствуют ярко выраженные экзотермические эффекты с максимумами при ~ 420-470°C и ~ 550-600°C (рис 6) Однако, в молибдатах лантана, допированных железом (10 ат % и более), взаимодействие исходных компонентов не завершается образованием  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{9.8}$  при  $T \sim 600 - 680^\circ\text{C}$  На кривых ДТА проявляются экзотермические эффекты при температурах ~ 770°C, ~ 980°C

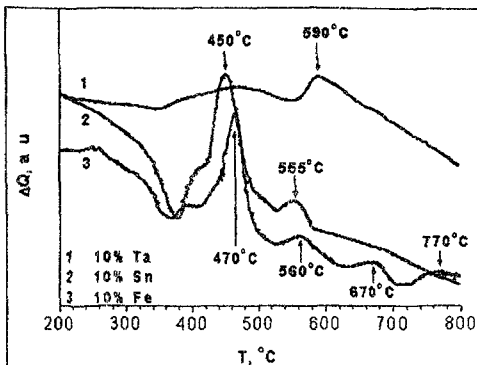


Рис 6 Кривые ДТА стехиометрических смесей исходных оксидов  $\text{Ln}_2\text{Mo}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9.8}$  ( $\text{M}=\text{Ta, Sn, Fe}$ )

По результатам РФА образцы, допированные до 20 ат % Nb, 5% - 15 ат% Ta, Zr, Ti и 5 ат% Sn и Fe являются однофазными и представляют собой твердые растворы на основе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

При замещении до 15 ат % молибдена ниобием объем кристаллической решетки монотонно увеличивается (рис 7) Это связано с большим ионным радиусом вводимого металла ( $r(\text{Mo}^{+6})_{\text{КЧ}6}=0,59\text{\AA}$ ,  $r(\text{Nb}^{+5})_{\text{КЧ}6}=0,64\text{\AA}$ ,  $r(\text{Ta}^{+5})_{\text{КЧ}6}=0,64\text{\AA}$ )

Данные

рентгенофазового анализа  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , допированного железом, уточняют данные

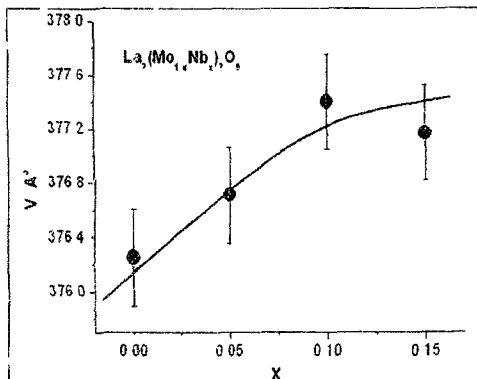


Рис 7 Концентрационная зависимость объема моноклинной ячейки твердых растворов  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_{9.8}$

дифференциально-термического анализа о механизме фазообразования Молибдаты лантана, содержащие 10-40 ат % железа, не являются однофазными, а представляют собой смесь молибдатов составов  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{9.8}$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ . Причем, в образце допированном 40 ат % железа преобладает фаза твердого раствора на основе  $\text{La}_2\text{MoO}_6$

В молибдате празеодима, допированном 5 ат % Nb и Sn, на рентгенограмме проявляется несколько рефлексов ( $2\theta \approx 32,2, 33,9$ ), нехарактерных для

исходного  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (рис 8) Из-за частичного наложения рефлексов возможных фаз друг на друга однозначно определить примесную фазу не удалось Данные рефлексы могут быть отнесены как к молибдатам празеодима состава  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ , так и состава  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$

Данные РФА согласуются с анализом

состава отдельных зерен керамики методом локального микрорентгеноспектрального анализа Изучение микроструктуры керамик показало, что зерна гомогенных образцов имеют одинаковый вид Микроструктура керамики, содержащей, согласно РФА, примесные фазы, характеризуется присутствием зерен различной формы Формирование такой микроструктуры свидетельствует о неоднородности образцов

**Анализ ИК-спектров** замещенных молибдатов лантана показал идентичность полос поглощения твердых растворов и исходных молибдатов лантана, что указывает на их изоструктурность Однако, в ИК-спектрах  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , допированного ниобием, четко проявляется полоса поглощения с максимумом в области  $\sim 915 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в других спектрах Это полоса поглощения является хаарактеристической

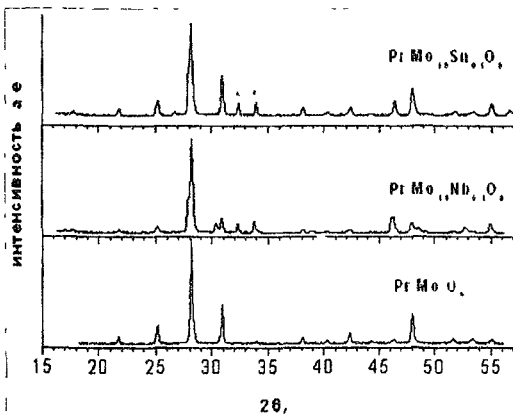


Рис 8 Дифрактограммы молибдатов празеодима  $\text{Pr}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.8}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Sn}$ ) (\* - примесная фаза)

для молибдата состава  $Pt_2(MoO_4)_3$ , что позволяет идентифицировать примесную фазу

Несмотря на идентичность ИК-спектров образцов, замещенных железом, вид полос поглощения несколько меняется (рис 9) с ростом содержания железа в молибдате лантана происходит значительное увеличение

интенсивности полос поглощения в области  $880-750\text{ см}^{-1}$ . Такой вид характерен для ИК-

спектров  $La_2MoO_6$ , что подтверждает данные РФА о преобладании этой фазы в образце.

Согласно данным термовесовых измерений замещенных молибдатов лантана в режиме нагрева сначала происходит увеличение массы образцов в интервале температур до  $\sim 400^\circ\text{C}$  (рис 10), что можно объяснить наличием начального дефицита кислорода

В интервале температур  $\sim 400-850^\circ\text{C}$  все соединения характеризуются практически неизменным значением массы. Горизонтальный ход кривых  $\Delta m/m_0$  свидетельствует о неизменном содержании кислорода в структуре молибдата. Керамика, содержащая 5 ат % Nb, демонстрирует максимальное

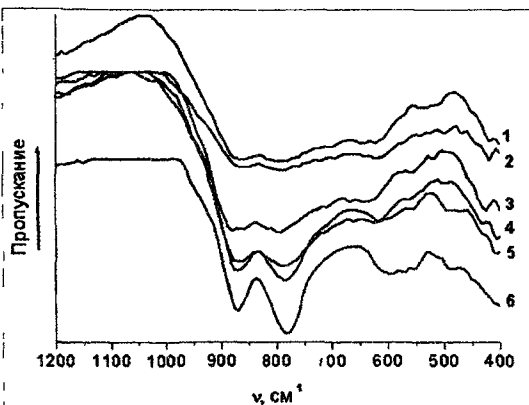


Рис 9 ИК-спектры образцов 1- $La_2Mo_2O_9$ , 2- $La_2(Mo_{0.95}Fe_{0.05})_2O_{9.5}$ , 3- $La_2(Mo_{0.9}Fe_{0.1})_2O_{9.5}$ , 4- $La_2(Mo_{0.8}Fe_{0.2})_2O_{9.5}$ , 5- $La_2(Mo_{0.7}Fe_{0.3})_2O_{9.5}$ , 6- $La_2(Mo_{0.6}Fe_{0.4})_2O_{9.5}$

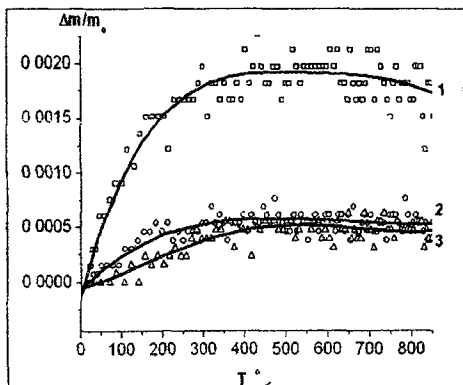


Рис 10 Экспериментальные зависимости потери массы 1-  $La_2Mo_{0.9}Nb_{0.1}O_{9.5}$ , 2-  $La_2Mo_{0.7}Nb_{0.3}O_{9.5}$  3-  $La_2Mo_{0.8}Ta_{0.2}O_{9.5}$ , в режиме нагрева

изменение массы Величина  $\Delta m/m_0$  керамики молибдатов лантана, содержащих 10 ат % Ta и 15 ат % Nb, немного ниже, чем у незамещенного  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Согласно данным дилатометрии во всех твердых растворах на основе  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  сохраняется структурный фазовый переход

Во всех замещенных молибдатах  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  происходит скачкообразное изменение коэффициента термического расширения  $\beta = d(\Delta L/L_0)/dT$  в области  $\sim 540 - 600^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о структурных изменениях (рис 11)

Наличие температурного гистерезиса указывает на первый род фазового перехода. Причем, температура фазового перехода не зависит от природы вводимых катионов. Максимальный скачок  $\beta$  наблюдается для образца, содержащего 5%Nb, минимальный – для образцов, содержащих Ti

**Результаты диэлектрических измерений** керамики  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  демонстрируют, что структурный фазовый переход ( $T = 540 - 580^\circ\text{C}$ ) на температурных зависимостях проводимости от обратной температуры, сопровождается резким (на 2 порядка) повышением проводимости (рис 12)

Все гомогенные твердые растворы на основе  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  проявляют высокую ионную

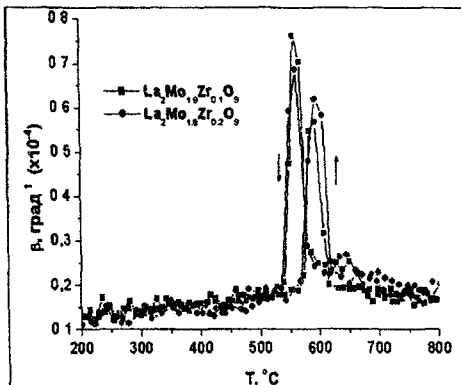


Рис 11 Типичные зависимости  $\beta(t)$  для керамики  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , на примере  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{9.5}$  в режиме нагрев-охлаждение

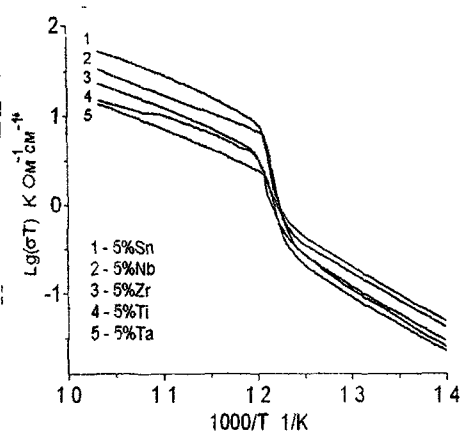


Рис 12 Температурные зависимости ионной проводимости керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{9.5}$  ( $M = \text{Sn}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ta}$ )

проводимость, достигающую значений  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  при температуре 800°C (таб 1)

Введение 5% олова или ниобия на позиции молибдена приводит к повышению ионной проводимости La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Это повышение можно объяснить оптимальным разупорядочением в подрешетке мобильных ионов кислорода, а также с кристаллохимическими характеристиками катионов-заместителей. Увеличение содержания железа в образцах La<sub>2</sub>(Mo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9-δ</sub> (таб 1) приводит к ухудшению проводящих свойств, что связано с неоднородностью полученной керамики. На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь tgδ керамики La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и твердых гомогенных растворов на ее основе, кроме максимумов, соответствующих фазовому переходу, выявлены максимумы в интервале 230-420°C (500-700 K) (рис 13). К заметным максимумам tgδ при температурах ниже температуры фазового перехода (релаксационные максимумы) приводят, в первую очередь, ионные перескоки на небольшие расстояния через наиболее низкие потенциальные барьеры. Увеличение частоты измерительного поля приводит к смещению релаксационных максимумов tgδ в сторону высоких температур.

**Таблица 1**  
**Ионная проводимость на частоте f=1 кГц и интенсивность ГВГ керамики La<sub>2</sub>(Mo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>**

	$\sigma$ , Ом $^{-1}$ см $^{-1}$	$I_{2w}/I_{2w}(Si$
	800°C	20°C
La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$7,4 \times 10^{-2}$	100
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$8,7 \times 10^{-2}$	170
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$5,6 \times 10^{-2}$	100
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,15</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$5,1 \times 10^{-2}$	105
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$4,6 \times 10^{-2}$	140
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,9</sub> Ta <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$4,0 \times 10^{-2}$	80
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,85</sub> Ta <sub>0,15</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$3,3 \times 10^{-2}$	50
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Zr <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$6,6 \times 10^{-2}$	80
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$3,9 \times 10^{-2}$	50
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Ti <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$3,4 \times 10^{-2}$	155
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$6,4 \times 10^{-2}$	90
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Sn <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$1,3 \times 10^{-1}$	140
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,9</sub> Sn <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$6,8 \times 10^{-2}$	150
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$4,9 \times 10^{-2}$	1
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$3,8 \times 10^{-2}$	0,5
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$4,5 \times 10^{-2}$	0,3
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$1,7 \times 10^{-2}$	0,4
La <sub>2</sub> (Mo <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>	$6,4 \times 10^{-3}$	0,2

Увеличение содержания железа в образцах La<sub>2</sub>(Mo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9-δ</sub> (таб 1) приводит к ухудшению проводящих свойств, что связано с неоднородностью полученной керамики. На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь tgδ керамики La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и твердых гомогенных растворов на ее основе, кроме максимумов, соответствующих фазовому переходу, выявлены максимумы в интервале 230-420°C (500-700 K) (рис 13).

К заметным максимумам tgδ при температурах ниже температуры фазового перехода (релаксационные максимумы) приводят, в первую очередь, ионные перескоки на небольшие расстояния через наиболее низкие потенциальные барьеры. Увеличение частоты измерительного поля приводит к смещению релаксационных максимумов tgδ в сторону высоких температур.



Это смещение позволяет связать температурно-частотное положение максимумов  $\text{tg}\delta$  с микроскопическими характеристиками переноса ионов по вакантным или междуузельным позициям в кристаллической решетке

Линейная зависимость (рис 14)

между обратной температурой максимума  $\text{tg}\delta$ , с одной стороны и логарифмом частоты электрического поля с другой, указывает, что образцы при низких температурах являются релаксорами

Реализация же ионной проводимости предполагает преодоление всех барьеров между позициями в непрерывных цепочках перемещений ионов, включая перескоки кислорода и на расстояния,

превышающие сумму ионных радиусов. Что и наблюдается в исследуемой керамике при более высоких температурах

Методом генерации второй гармоники лазерного излучения подтверждено наличие фазового перехода между двумя различными

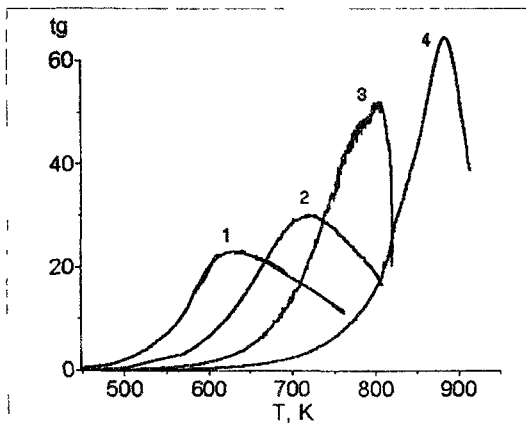


Рис 12 Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  на частотах 1кГц (1), 10кГц (2) 100кГц (3) и 1МГц (4)  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{9.8}$

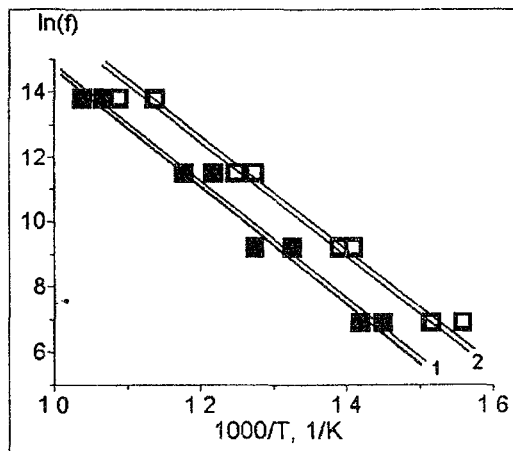


Рис 14 Частотное положение максимумов  $\text{tg}\delta$  в функции обратной температуры  $\text{La}_2(\text{Mo}_{0.95}\text{M}_{0.05})_2\text{O}_{9.8}$  ( $M = \text{Zr}(1), \text{Sn}(2)$ )

состояниями, отвечающими низко- и высокотемпературной фазам, а также установлено нецентросимметричное кристаллическое строение твердых растворов  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-8}$

В присутствии добавок ( 5-10 ат % Nb, Ta, Sn, Ti) отмечено усиление сигнала ГВГ (таб 1) Повышение нелинейнооптической активности препаратов при введении в их состав высокополяризуемых оксидов является вполне закономерным С учетом гетеровалентного характера проведенных катионных замещений следует ожидать образования в полученных твердых растворах кислородного дефицита, что приводит к концентрации оставшихся ионов кислорода в основных, существенно нецентросимметричных позициях с соответствующим возрастанием оптической нелинейности

Низкие значения сигнала ГВГ лазерного излучения ( $Q < 1$ ) в молибдатах лантана, содержащих катионы железа, могут быть обусловлены незначительной поляризуемостью ионов железа и центросимметричным строением молибдата  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , присутствующем в этих образцах

#### **Глава IV. Обсуждение результатов.**

В этой главе проведено обобщение проведенных экспериментальных исследований В частности, на основании полученных результатов по измерению электропроводности на постоянном и переменном токе и с учетом общности кристаллического строения  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и твердых растворов на его основе заключено, что высокая электропроводность керамики твердых растворов целиком определяется твердоэлектролитным транспортом кислорода При этом, введение 5% ниобия или олова на позиции молибдена приводит к повышению электропроводности  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , связанному с оптимальным разупорядочением в подрешетке мобильных ионов кислорода, а также с кристаллохимическими характеристиками катионов-заместителей

## **Выводы:**

1. Впервые на основе известного ион-кислородного проводника димолибдата лантана синтезированы твердые растворы  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Fe}$ ),  $\text{Pr}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Sn}$ ) и получена их керамика. Области концентрационной устойчивости твердых растворов ограничены значениями  $0.05 \leq x \leq 0.20$  для Nb,  $0.05 \leq x \leq 0.20$  в случаях Ta, Zr, Ti и значением  $x=0.05$  в случаях Sn и Fe.

2. Обнаружен структурный фазовый переход первого рода из низкотемпературной модификации типа  $\alpha\text{-Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию для всех однофазных композиций  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  в области  $540\text{-}600^\circ\text{C}$ . Показано, что введение добавок не оказывает значительного влияния на температуру структурного перехода.

3. Впервые методом генерации второй гармоники лазерного излучения установлено нецентросимметричное кристаллическое строение молибдатов лантана  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  как в высоко-, так и низкотемпературной модификации. Строение низкотемпературной фазы описывается моноклинной симметрией и является полярным.

4. В результате диэлектрических и кондуктометрических исследований фаза  $\alpha$  во всех полученных керамических образцах классифицирована как диэлектрическая, фаза  $\beta$  – как ионнопроводящая.

5. Обнаруженное закономерное повышение электропроводности в  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$  в  $\beta$ -фазе (до  $10^{-1}\text{-}10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ) для крупных высокополяризуемых катионов-заместителей  $\text{M}=\text{Sn}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$  связано с кристаллохимической ролью этих катионов в формировании каналов ионной проводимости в структурном типе димолибдата лантана.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. З С Хадашева, Н У Венсковский, М Г Сафроненко, А В Мосунов, Е Д Политова, С Ю Стефанович. Синтез, исследование фазовых переходов и электропроводности оксидов на основе молибдата XXXVII Всерос Научн конф по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания (РУДН Факультет физико-математических и естественных наук Май 2001 г.) Тезисы докл с 13

2 З.С Хадашева, Н У Венковский, М Г Сафроненко, Н В Голубко, Е Д Политова, С Ю Стефанович А А Машковцева. Фазовый переход в новых кислород-ионных проводниках  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Mx})_2\text{O}_9$ , (M=Nb,Ta, Zr, Ti) Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» 9-12 сент, 2002, г Сочи Сборник трудов, ч II, с 107-110

3 З С Хадашева, Н У Венковский, М Г Сафроненко, А В Мосунов, Е Д Политова, С Ю Стефанович Синтез и свойства ионных проводников по кислороду в системе  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Mx})_2\text{O}_9$ , (M=Nb,Ta) Неорганические материалы, 2002, т 38, №11, с 1381-1385

4 З С Хадашева, Н У Венковский, М Г Сафроненко, Н В Голубко, А В Мосунов, Е Д Политова, С Ю Стефанович Синтез и свойства ионных проводников по кислороду в системе  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{Mx})_2\text{O}_9$ , (M=Nb,Ta,Zr, Ti) XXXVIII Всерос Научн конф по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания (РУДН Факультет физико-математических и естественных наук Май 2002 г ) Тезисы докл с 32

5 З С Хадашева, Н У Венковский, М Г Сафроненко, Н В Голубко, Е Д Политова, С Ю Стефанович А А Машковцева Фазовый переход в новых кислород-ионных проводниках на основе молибдата лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Известия РАН Сер физ, 2003, т 67, №7, с 972-974

6. З С Хадашева, Н У Венковский, М Г Сафроненко, В В Александровский, А В Мосунов, Е Д Политова, С Ю Стефанович Особенности получения и свойств кислородпроводящей керамики на основе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  // Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2003, Сочи, 2-5 сент Сборник трудов, с 349-352

7 З С Хадашева, Н У Венковский, М Г Сафроненко, В В Александровский, А В Мосунов, Е Д Политова, С Ю Стефанович Влияние катионов-заместителей на свойства ионного проводника по кислороду  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  // Известия РАН Серия физическая 2004, Т 68, №5, с 741-743

**ХАДАШЕВА Зулай Султановна (Россия)**  
**Синтез и физико-химические свойства ионных проводников по кислороду на основе молибдатов РЗЭ  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

Впервые синтезированы керамические твердые растворы  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Tl}, \text{Sn}, \text{Fe}$ ),  $\text{Pr}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Sn}$ ) с областью концентрационной устойчивости ограниченной  $0.05 \leq x \leq 0.20$  при  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.15$  при  $\text{M} = \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Tl}$  и значением  $x = 0.05$  при  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Fe}$

Выявлено, что кристаллическая структура полученных образцов претерпевает фазовый переход первого рода из низкотемпературной  $\alpha$ -модификации в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию в области  $\sim 540\text{-}600^\circ\text{C}$ . Показано, что гетеровалентное замещение катионов молибдена не оказывает значительного влияния на температуру структурного перехода.

Впервые методом генерации второй гармоники лазерного излучения установлена нецентросимметричность кристаллической структуры как высоко-, так и низкотемпературной модификации молибдатов лантана  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ .

Изучено влияние замещения на параметры структуры и ионопроводящие свойства  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ . Установлено, что фаза  $\alpha$  является диэлектрической, а  $\beta$ -фаза - ионопроводящей. Обнаружено, что введение крупных высокополяризуемых катионов-заместителей ( $\text{M} = \text{Sn}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ) приводит к увеличению электропроводности  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , что обусловлено кристаллохимической ролью этих катионов в формировании каналов ионной проводимости в структурном типе димолибдата лантана.

**Zulay S. KHADASHEVA**

**The synthesis and physical-chemistry properties of  $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors.**

A novel ceramic solid solutions  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Tl}, \text{Sn}, \text{Fe}$ ),  $\text{Pr}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Sn}$ ) with  $0.05 \leq x \leq 0.20$  for  $\text{M} = \text{Nb}$ , with  $0.05 \leq x \leq 0.15$  for  $\text{M} = \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Tl}$  and with  $x = 0.05$  for  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Fe}$  have been synthesized.

The structural phase transition of the first order from the low-temperature  $\alpha$ -phase to the high-temperature  $\beta$ -phase at  $\sim 540\text{-}600^\circ\text{C}$  has been revealed. It has been shown that the hetero valence substitution for molybdenum cations does not influence on the phase transition temperature.

For the first time the noncentrosymmetrical crystal structure of low- and high-temperature  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  forms was determined by the laser second harmonic generation method.

The influence of the substitution on structural and conducting properties of  $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$  has been studied. It has been revealed that  $\alpha$ -phase is a dielectric and  $\beta$ -phase possess the ion conducting properties. The introduction of the large high-polarize cations ( $\text{M} = \text{Sn}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ) leads to the increase of  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  electro conductivity. It is due to the crystal-chemical role of these cations in the ionic conductivity channels formation.

Подписано в печать 22 01 07. Формат 60×84/16.  
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,25 Заказ 36

---

Типография Издательства РУДН  
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3