

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н. Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК»

УДК 544.228

На правах рукописи

БАЛДИН ЕГОР ДМИТРИЕВИЧ

**СТРУКТУРА, ПОЛИМОРФИЗМ И ПРОВОДИМОСТЬ
ВОЛЬФРАМАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
СОСТАВА $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ И Ln_2WO_6**

1.4.4 — физическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Шляхтина Анна Викторовна

Москва 2026

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1 Литературный обзор | 10 |
| 1.1 Ионные проводники в современных энергетических технологиях | 10 |
| 1.2 Вольфраматы редкоземельных элементов: структурные типы и функциональные характеристики | 15 |
| 1.2.1 Семейство $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ | 17 |
| 1.2.2 Семейство $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ | 20 |
| 1.2.3 Семейство $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ | 23 |
| 1.2.4 Семейство $5\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{WO}_3$ | 25 |
| 1.2.5 Семейство $7\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$ | 25 |
| 1.2.6 Семейство $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ | 29 |
| 1.3 Механическая активация для синтеза вольфраматов РЗЭ | 37 |
| 2 Экспериментальные методы | 41 |
| 2.1 Синтез порошковых и керамических материалов | 41 |
| 2.2 Методы аттестации порошковых и керамических материалов | 44 |
| 2.2.1 Рентгенофазовый анализ | 44 |
| 2.2.2 Растровая электронная микроскопия | 45 |
| 2.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния и люминесценция.... | 45 |
| 2.2.4 Термический анализ..... | 45 |
| 2.3 Методы исследования транспортных свойств керамических материалов | 46 |
| 2.3.1 Четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе | 46 |
| 2.3.2 Электрохимическая импедансная спектроскопия | 47 |

| | |
|--|-----|
| 3 Синтез, кристаллическая структура и свойства вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) | 49 |
| 3.1 Синтез и структура вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) | 49 |
| 3.2 Исследование проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) | 62 |
| 4 Влияние допирования на проводящие свойства $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 72 |
| 4.1 Изовалентное замещение неодима на лантан | 72 |
| 4.2 Гетеровалентное замещение неодима на кальций и литий | 81 |
| 5 Фазообразование и полиморфизм Ln_2WO_6 | 90 |
| 5.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ | 90 |
| 5.2 Система $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ | 97 |
| 5.3 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ | 101 |
| 5.4 Системы $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) | 112 |
| 6 Электропроводность вольфраматов Ln_2WO_6 | 118 |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ | 127 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 128 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВИЭ — возобновляемые источники энергии
- ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия
- КПД — коэффициент полезного действия
- КР — комбинационное рассеяние
- КТР — коэффициент термического расширения
- КЧ — координационное число
- МА — механическая активация
- ПКТЭ — протонно-керамический топливный элемент
- ПКЭ — протонно-керамический электролизер
- Пр. гр. — пространственная группа
- РЗЭ — редкоземельный элемент
- РФА — рентгенофазовый анализ
- РЭМ — растровая электронная микроскопия
- ТГ — термогравиметрия
- ТОТЭ — твердооксидный топливный элемент
- ТОЭ — твердооксидный электролизер
- ТЭ — топливный элемент
- ЭДС — электродвижущая сила

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и электролизеры (ТОЭ) рассматриваются как одни из наиболее перспективных технологий для декарбонизации энергетики. Однако их широкое промышленное внедрение сдерживается отсутствием материалов твердых электролитов и электродов, которые сочетали бы высокую ионную проводимость с химической и термической стабильностью в рабочем диапазоне температур (400–900 °С). Поиск таких материалов остается приоритетной задачей современной физической химии.

В этом контексте большой интерес вызывают сложные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) и вольфрама с составами $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , структурно родственные дефектному флюориту — одному из лучших типов структур для ионного транспорта. Однако, несмотря на давнюю известность этих фаз, их кристаллическое строение остается дискуссионным (особенно для $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$), а сведения о полиморфизме Ln_2WO_6 противоречивы. Транспортные свойства обоих семейств систематически не изучались, а механизмы проводимости не установлены.

В диссертации проведено комплексное исследование физико-химических свойств и полиморфизма вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , направленное на установление взаимосвязи между составом, структурой и проводимостью. Решение этой задачи восполняет фундаментальные пробелы и приближает создание материалов для энергоэффективных устройств нового поколения.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы заключалась в установлении взаимосвязей между составом, кристаллической структурой, условиями синтеза и электропроводностью в рядах вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 для выявления общих закономерностей и факторов, определяющих их транспортные свойства. Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать и оптимизировать условия синтеза фазово-чистых вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) и различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) с использованием высокоэнергетической механической активации (МА) исходных оксидов.

2. Провести комплексный структурный анализ синтезированных соединений методами рентгенофазового анализа (РФА) (включая синхротронное излучение), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

3. Четырехзондовым методом на постоянном токе и с помощью импедансной спектроскопии определить электропроводность полученных керамических образцов в широком температурном интервале и в различных газовых средах.

Научная новизна.

1. Впервые для ряда $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) проведено систематическое исследование электропроводности. Установлено, что в окислительных условиях (на воздухе) проводимость имеет кислород-ионную природу и снижается с уменьшением радиуса Ln^{3+} , а в восстановительной среде, напротив, возрастает вклад электронной проводимости и склонность к восстановлению.

2. Впервые для ряда $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ установлено, что кристаллическая структура вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ достаточно полно и точно описывается моноклинной ячейкой, производной от флюорита (пр. гр. $I2/m$, №12). Показана линейная зависимость ее параметров от ионного радиуса Ln^{3+} .

3. Впервые синтезированы в виде керамик и охарактеризованы полиморфные модификации Ln_2WO_6 ($\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$). Для ряда $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ выявлено влияние ионного радиуса на величину электропроводности моноклинной модификации $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в углублении фундаментальных знаний в области физической химии и химии твердого тела. Полученные результаты вносят вклад в кристаллохимию редкоземельных вольфраматов. Выявленные систематические зависимости электропроводности от ионного радиуса катиона и внешних условий расширяют понимание механизмов переноса заряда в оксидах со структурой, родственной флюориту. Разработанный подход к получению метастабильных фаз через МА позволяет синтезировать другие неорганические соединения.

Практическая значимость исследования состоит в том, что всесторонне охарактеризованные материалы и установленные количественные корреляции создают научную основу для целенаправленного поиска и дизайна новых кислород-ионных и смешанных проводников. Такие материалы перспективны для применения в качестве электролитов, электродов или мембран в среднетемпературных электрохимических устройствах, таких как ТОТЭ, ТОЭ и газовые сенсоры.

Методы исследования. В работе использовались методы твердофазного синтеза с предварительной МА оксидных прекурсоров на высокоэнергетических мельницах (конструкции Аронова и SPEX 8000M). Аттестация фазового состава и кристаллической структуры проводилась методом РФА (дифрактометры ДРОН-3М, Rigaku Smartlab SE и синхротронное излучение станции «Белок/РСА» Курчатовского источника) с последующим уточнением параметров решётки по Ритвельду. Микроструктура исследовалась с помощью РЭМ (JEOL JSM 6390LA), локальная структура — методом КР-спектроскопии (Раман-спектрометр SENTERRA). Термическое поведение анализировалось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) (NETZSCH STA 449C). Транспортные свойства исследовались четырехзондовым методом на постоянном токе и методом электрохимической импедансной спектроскопии в широком диапазоне температур, парциальных давлений кислорода и влажности газовой среды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механическая активация позволяет получать плотную керамику $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в результате однократного отжига и является ключевым фактором синтеза метастабильных полиморфных модификаций $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$, недостижимых при обычном твердофазном синтезе.

2. Кристаллическая структура $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ описывается моноклинной моделью (пр. гр. $I2/m$, №12), производной от флюорита, параметры которой линейно зависят от ионного радиуса Ln^{3+} . Последовательность полиморфных переходов в Ln_2WO_6 определяется размером катиона.

3. В окислительных условиях проводимость $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ имеет кислород-ионную природу и снижается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} , а в восстановительной среде возрастает вклад электронной проводимости n-типа. Для моноклинных Ln_2WO_6 с уменьшением радиуса Ln^{3+} проводимость снижается, а доминирующий механизм переноса изменяется от кислород-ионного к дырочному, при этом у низкотемпературных полиморфов (α , β) значения проводимости выше, чем у соответствующих моноклинных аналогов.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена использованием современного научного оборудования высокого разрешения, стандартизованных и общепринятых методов исследования, сопоставлением экспериментальных данных с литературными данными, а также воспроизводимостью экспериментально полученных данных.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (Новосибирск, 2023), XXXV Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2023), 8th International School-Conference of Young Scientists Crystallography and Crystal Chemistry of Energy Materials (Сколково, 2023), XX Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2024), 17-м

Международном совещании «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2024), IV Международной конференции «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, 2025) и XIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК — 5.

Личный вклад автора. Автором лично выполнена основная экспериментальная работа, включая синтез и аттестацию образцов: подготовку реагентов, механическую активацию, формование и высокотемпературный отжиг керамик. Самостоятельно проведен РФА на дифрактометре Rigaku SmartLab SE с последующей обработкой и интерпретацией всех дифракционных данных (индексирование, уточнение параметров решетки методом Ритвельда). Автором осуществлены планирование экспериментов и интерпретация данных ДСК и ТГ, а также непосредственное участие в измерениях и самостоятельная обработка КР-спектров. Все выводы и результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, шести глав, формулировки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 147 страницах и содержит 64 рисунка, 11 таблиц и библиографию из 159 наименований.

1 Литературный обзор

1.1 Ионные проводники в современных энергетических технологиях

В 2025 году журнал Science назвал научным прорывом года неудержимый рост возобновляемой энергии [1]. К середине 2020-х годов возобновляемые источники энергии (ВИЭ), особенно солнечная и ветровая, совершили качественный переход, став основным стимулом роста мировой энергетики. Этот прорыв обусловлен не технологическими инновациями, а беспрецедентным масштабированием производства и резким снижением стоимости, прежде всего за счет лидирующей роли Китая. В результате доля ВИЭ в генерации превысила долю угля, и началось замедление роста глобальных выбросов CO₂. Однако дальнейшему распространению ВИЭ препятствуют фундаментальные ограничения, связанные с их непостоянством, географической неравномерностью и отсутствием адекватных решений для долгосрочного и сезонного аккумулирования больших объемов энергии. Эти системные вызовы формируют исследовательскую повестку, в рамках которой водород, производимый с помощью избыточной возобновляемой энергии, рассматривается как один из ключевых векторов для обеспечения надежности будущих безуглеродных энергосистем.

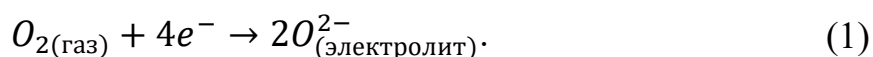
Несмотря на обилие традиционных топливных ресурсов, развитие водородной энергетики, в частности технологий топливных элементов (ТЭ) и электролизеров, представляет для России стратегический интерес. Во-первых, глобальный тренд на декарбонизацию, закрепленный Парижским соглашением, создает долгосрочные риски для экономики, основанной на экспорте углеводородов. Развитие водородного направления позволяет диверсифицировать энергетический экспорт и адаптироваться к новым климатическим требованиям. Во-вторых, водородные технологии решают и внутренние инфраструктурные проблемы страны: значительная часть территории России не имеет

централизованного энергоснабжения из-за низкой плотности населения и связанной с этим экономической неэффективности прокладки разветвленных сетей. Компактные энергоустановки на ТЭ, сочетаемые с электролизерами и системами хранения водорода, могут стать основой для надежного и автономного энергоснабжения удаленных регионов, используя локальные ВИЭ.

Разновидности ТЭ являются технологическим выходом, поскольку предлагают принципиально иные преимущества по сравнению с традиционной энергетикой. Их высокий коэффициент полезного действия (КПД), возможность увеличения эффективности при работе на частичной нагрузке, а также экологическая чистота делают их идеальными для распределенной генерации. Электролизеры, в свою очередь, являются ключом к созданию «зеленого» водорода, используя избыточные или нерегулярные мощности ВИЭ, и решают задачу долгосрочного и сезонного аккумулирования энергии, которую не могут решить обычные аккумуляторы [2].

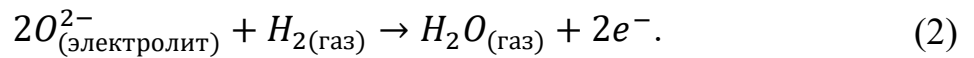
Высокотемпературные электрохимические устройства, такие как ТОТЭ и ТОЭ, являются основой для создания экологически чистых водородных технологий. Эти устройства способны к взаимопревращению химической и электрической энергии и имеют при этом довольно схожие конструкции. Их функционирование основано на использовании плотного керамического электролита, находящегося между двумя пористыми электродами (см. рисунок 1).

В традиционных ТОТЭ/ТОЭ электролит обладает способностью проводить ионы кислорода. В режиме генерации электричества в ТОТЭ молекулярный кислород восстанавливается на катоде, превращаясь в ионы (реакция восстановления кислорода) [3]:

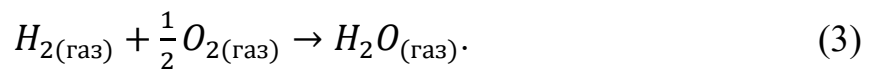


Образовавшиеся ионы O^{2-} мигрируют через электролит к аноду из-за электрохимической разности потенциалов. На аноде эти ионы реагируют с топливом,

например водородом, вызывая его окисление и высвобождение электронов (реакция окисления водорода):



Таким образом, керамический электролит обеспечивает перенос ионов кислорода, который компенсируется током электронов, проходящим через внешнюю цепь, к которой подключают нагрузку. Суммарная реакция при этом имеет вид



В обратном режиме (в ТОЭ) к элементу прикладывается внешнее напряжение. На катоде происходит восстановление воды:

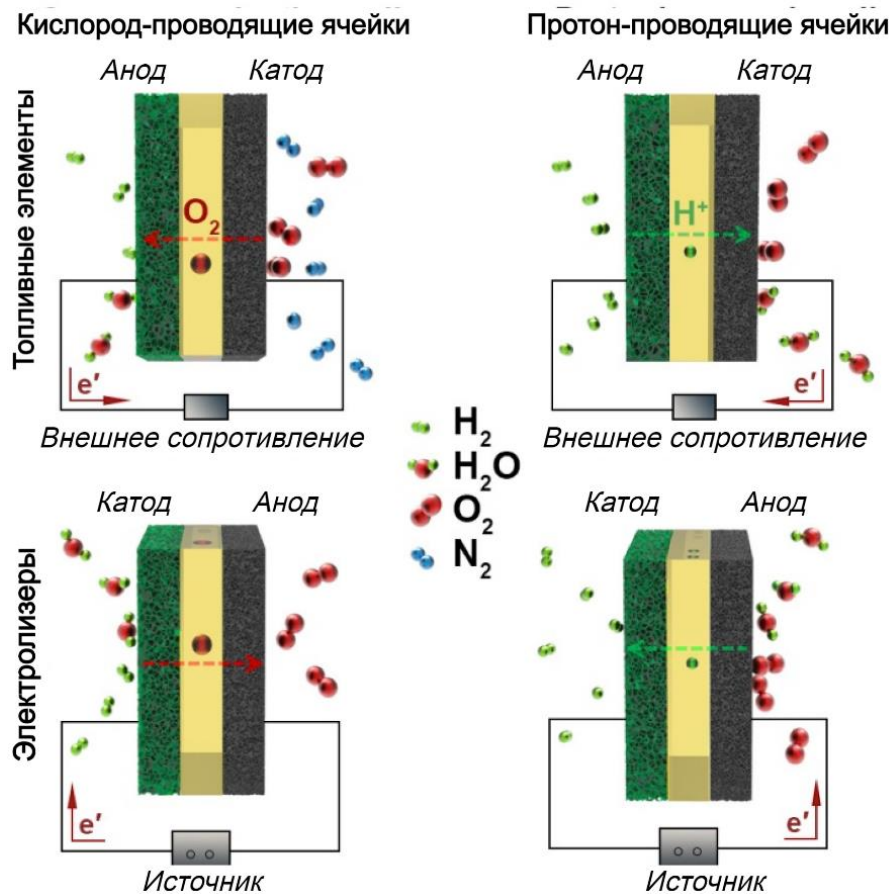
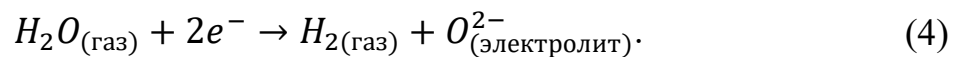
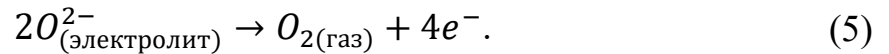
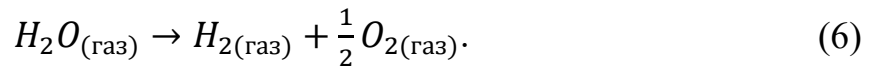


Рисунок 1 — Принципиальная схема работы ТОТЭ и ТОЭ в случае использования кислородно-ионных и протон-проводящих электролитов [4]

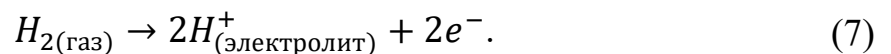
Образовавшиеся ионы O^{2-} проходят через электролит к аноду, где окисляются:



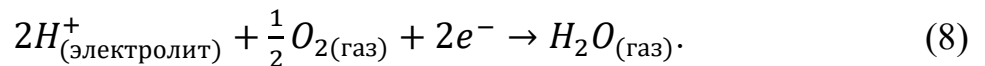
Таким образом, под действием электрического тока осуществляется разложение воды по суммарной реакции



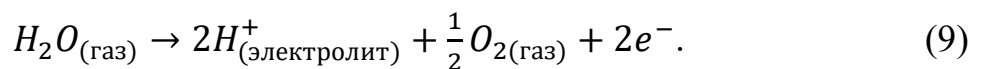
Альтернативную группу устройств составляют протонные керамические топливные элементы (ПКТЭ) и электролизеры (ПКЭ), фундаментальное отличие которых заключается в природе переносимых зарядов: их электролит проводит протоны (ионы водорода). В топливном элементе водород диссоциирует на аноде на протоны и электроны:



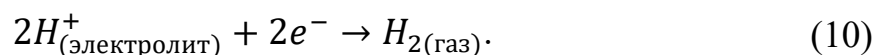
Протоны перемещаются через электролит к катоду, где вместе с кислородом и электронами образуют воду:



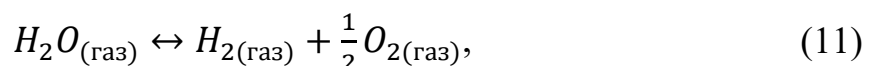
При работе в режиме электролизера реакция идет в обратном направлении. На катоде вода электрохимически расщепляется:



Протоны проходят через электролит и восстанавливаются на аноде до молекулярного водорода (реакция выделения водорода):



Таким образом, оба процесса описываются одной обратимой суммарной реакцией



а направление определяется режимом работы.

Описанные электрохимические реакции составляют основу работы ТОТЭ/ТОЭ. Однако для их эффективного и стабильного протекания в условиях высоких температур требуются специальные функциональные материалы, из которых состоят ключевые компоненты ячейки: электролит и электроды. Каждый из этих материалов должен отвечать строгому набору требований, вытекающих непосредственно из его роли в ячейке и суровых условий эксплуатации. Рассмотрим эти требования более подробно.

Электролит является сердцем ячейки. Это плотная, газонепроницаемая мембрана, которая физически разделяет реагенты. Его основная функция — селективный перенос ионов (O^{2-} или H^+) от одного электрода к другому. Материалы электролита должны соответствовать следующим фундаментальным критериям:

- Высокая ионная проводимость. Материал должен обладать высокой проводимостью для целевых ионов ($> 0,1$ См/см для O^{2-} [5] при 800–900 °С или для H^+ при 450–700 °С) и пренебрежимо малой электронной проводимостью во избежание внутреннего короткого замыкания.
- Абсолютная газоплотность. Слой электролита должен быть полностью плотным для предотвращения смешения продуктов и реагентов.
- Химическая и структурная стабильность. Материал должен быть инертным как в восстановительной (H_2 , H_2O), так и в окислительной (O_2 , воздух) атмосферах во всем рабочем диапазоне температур.
- Термомеханическая совместимость. Коэффициент термического расширения (КТР) должен быть согласован с материалами электродов (типичный диапазон $(10–13) \cdot 10^{-6} K^{-1}$) для предотвращения растрескивания и расслоения.
- Технологичность. Материал должен допускать формирование тонких (от единиц до сотен микрометров), прочных и беспористых пленок в процессе производства.

Наряду с электролитом, критическую роль играют материалы электродов. Топливный электрод должен сочетать высокую каталитическую активность для восстановления H_2O с электронной и ионной проводимостью, сохраняя стабильность в восстановительной среде. Кислородный электрод, работающий в условиях высокого окислительного потенциала, обязан обладать смешанной ионно-электронной проводимостью для реакции выделения кислорода, а также устойчивостью к деградации. В обоих случаях необходимы оптимальная микроструктура и термомеханическая совместимость с электролитом.

Несмотря на значительный прогресс в разработке компонентов ТОТЭ, используемые в настоящее время материалы по-прежнему обладают существенными недостатками с точки зрения долговечности, стоимости или стабильности в условиях длительной эксплуатации. В связи с этим поиск и исследование новых перспективных классов материалов остаются актуальной научно-практической задачей для развития водородной энергетики.

1.2 Вольфраматы редкоземельных элементов: структурные типы и функциональные характеристики

Исследование соединений РЗЭ с вольфрамом активно ведется с середины XX века. Значительный вклад в исследование фазообразования в системах и построение соответствующих диаграмм состояния внесли научные группы Маккарти [6–8], Нассау [9], Чанга [10,11], Трунова [12–15], Полянской, Роде и Карпова [16], а также Йошимуры и Руанет [17–20]. Обобщающую работу по систематизации всех известных к 1977 году фазовых диаграмм, включая системы с вольфрамом и другими элементами, выполнил Люк Чанг [21].

Классическими исследованиями было установлено, что для большинства РЗЭ в системах $Ln_2O_3-WO_3$ характерно образование соединений со стехиометрическими отношениями 3:1, 1:1 и 1:3. Соединение состава

$3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ ($\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$) для крупных катионов (La, Pr, Nd) кристаллизуется в структуре, родственной дефектному флюориту. С уменьшением ионного радиуса лантаноида (Tb–Yb) данная фаза приобретает ромбоэдрически искаженную флюоритную структуру. Фаза состава 1:1 (Ln_2WO_6), как правило, является моноклинной и структурно родственной шеелиту, тогда как соединение ($\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$) (1:3) часто диморфно, причем обе его модификации представляют собой искаженные производные шеелитовой структуры) (см. рисунок 2).

Помимо этих основных фаз, в литературе описаны соединения с иными стехиометрическими соотношениями. Так, в лантановой системе существует уникальное для данного ряда соединение состава $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (3:2) (см. рисунок 3). Напротив, во всех системах, начиная с неодима ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$), стабильна фаза состава ($\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$).

Со временем объем экспериментальных данных возрастал, и к 1990 году в обзоре Ефремова уже фигурировало 11 различных стехиометрических типов редкоземельных вольфраматов, причем для некоторых составов, например Ln_2WO_6 (1:1), было известно несколько полиморфных модификаций [22]. Столь значительное структурное разнообразие закономерно привело к углубленному изучению свойств отдельных, наиболее перспективных фаз.

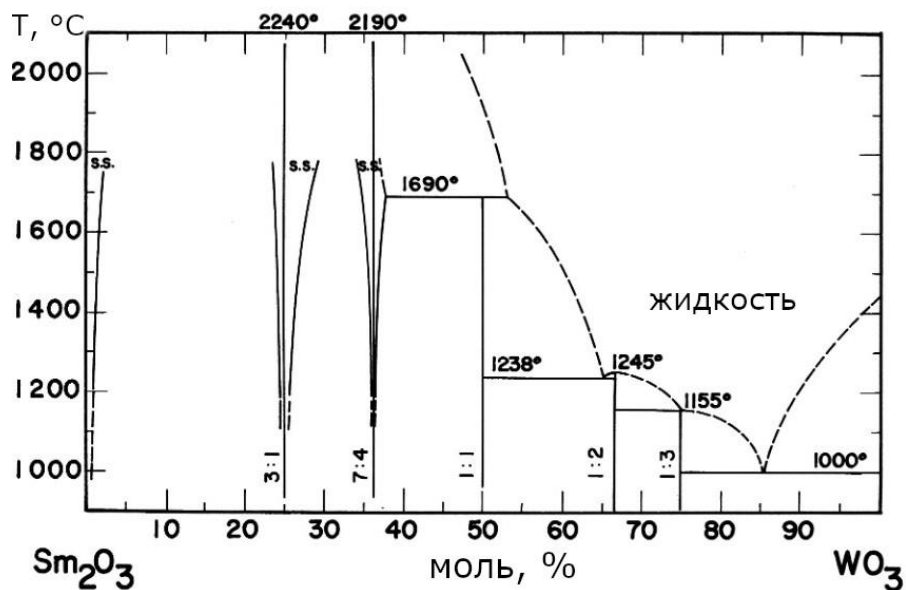


Рисунок 2 — Фазовая диаграмма Sm_2O_3 - WO_3 [10]

1.2.1 Семейство $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$

На сегодняшний день к наиболее подробно исследованным семействам редкоземельных вольфраматов относятся соединения состава $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$. Открытие в 2001 году протонной проводимости в соединении $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ [23] стимулировало серию работ, посвященных исследованию транспортных свойств этого семейства. Были исследованы проводящие характеристики $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ и твердых растворов на их основе для ряда РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) [24,25]. Установлено, что значительной протонной проводимостью обладают вольфраматы именно крупных РЗЭ (La, Nd), кристаллизующиеся в кубической флюоритоподобной ячейке.



Рисунок 3 — Фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [17]

В то время как соединения с малыми ионами РЗЭ, такие как $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$, склонны к образованию ромбоэдрически искаженной ячейки, демонстрирующей более низкие значения проводимости. Материалы этого семейства являются смешанными ионно-электронными проводниками: электронная проводимость n-типа преобладает при высоких температурах в восстановительной атмосфере, а p-типа — в окислительных условиях. Основным ионным носителем заряда во влажных условиях являются протоны, и их вклад доминирует в общей проводимости при температурах ниже $750\text{ }^\circ\text{C}$. Максимальная протонная проводимость наблюдается для твердых растворов на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, достигая значений порядка $3 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Высокая протонная проводимость объясняется взаимодействием водяного пара с собственными кислородными вакансиями антифренкелевского типа [26].

Поздние исследования показали, что структура $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ не может быть адекватно описана простой дефектной флюоритной ячейкой [27–29]. Как расчеты методом теории функционала плотности, так и потенциал-ориентированное моделирование свидетельствуют, что наиболее стабильной конфигурацией вокруг атома вольфрама является октаэдр, кислородные позиции которого лежат вблизи вершин WO_8 -куба, описанного в ранних работах (см. рисунок 4).

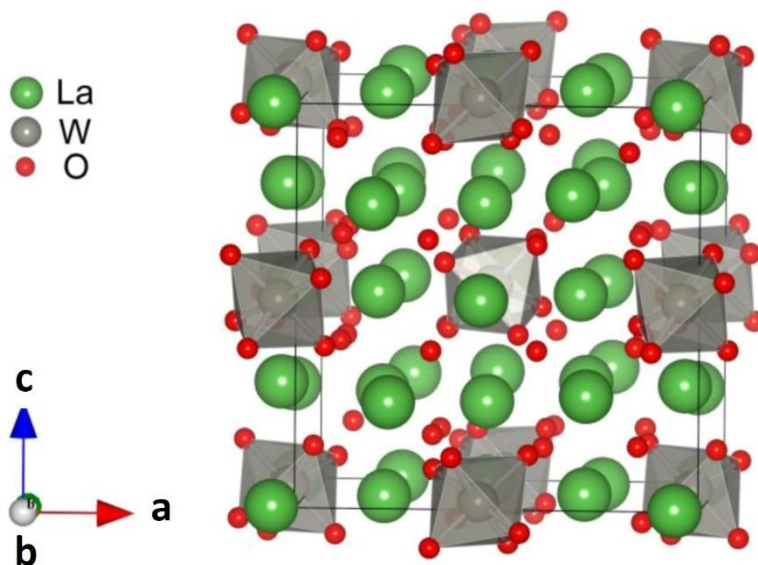


Рисунок 4 — Структура $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$, $x=0$ [27]

Более того, в наиболее энергетически выгодных конфигурациях октаэдрические WO_6 ориентированы в различных направлениях, что приводит к более равномерному кислородному окружению позиций La1 и La2. Позиции La1, как правило, имеют координационное число (КЧ) 8, образуя почти правильные кубы, тогда как позиции La2 чаще семикоординированы и окружены кислородом в виде сильно искаженных кубов.

Дальнейшие исследования были в основном сосредоточены на оптимизации состава и поиске эффективных допантов для усиления проводимости $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$. Установлено, что оптимальное соотношение La/W для достижения максимальной протонной проводимости лежит в интервале 5,4–5,6 [30,31]. Изучались возможности гетеровалентного легирования, включая замещение вольфрама на ниобий, а также лантана на неодим, цирконий, кальций и стронций. Так, частичное замещение вольфрама на молибден позволило добиться увеличения электронной составляющей проводимости в восстановительных условиях более чем на порядок [32]. Благодаря этому свойству подобные материалы оказались перспективными при создании мембран, используемых для сепарации водорода. Другие представители данного семейства, например $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$, также тестировались в качестве мембранных материалов и продемонстрировали величины потока водорода, сопоставимые с лантановыми аналогами, несмотря на несколько более низкую проводимость [29–31]. В то же время мембрана из вольфрамата гадолиния $\text{Gd}_6\text{WO}_{12}$ давала значительно меньшие значения потоков [32], что подчеркивает критическое влияние природы РЗЭ на функциональные характеристики материалов данного класса. Подробное сравнение характеристик мембран из вольфраматов этого семейства представлены в работе [33].

1.2.2 Семейство $Ln_2O_3 \cdot 3WO_3$

Другое широко известное семейство соединений со стехиометрией $Ln_2(WO_4)_3$ (1:3), в отличие от флюоритоподобных соединений 3:1, относится к шеелитоподобным структурам. В настоящее время общепризнано, что кристаллическая структура $Ln_2(WO_4)_3$ определяется ионным радиусом катиона Ln^{3+} [34,35]. Крупные лантаноиды ($Ln = La-Eu$) из первой половины ряда при комнатной температуре характеризуются моноклинной структурой (пр. гр. $C12/c1$, №15), в которой катион Ln^{3+} имеет КЧ 8 по отношению к атомам кислорода. В свою очередь более мелкие лантаноиды из середины ряда ($Ln = Gd-Dy$) при комнатной температуре также кристаллизуются в моноклинной структуре, которая при нагреве претерпевает переход в ромбическую фазу. Последняя, как сообщается, обладает собственной гигроскопичностью при комнатной температуре. Для наиболее тяжелых лантаноидов с наименьшими ионными радиусами ($Ln = Ho-Lu$) характерны высокогигроскопичные соединения, образующие при комнатной температуре стабильную ромбическую структуру тригидрата (пр. гр. $Rnca$, №60), где катион Ln^{3+} является шестикординированным (см. рисунок 5). Недавно структурные особенности данного семейства как в ближнем, так и в дальнем порядке были детально уточнены для всего ряда РЗЭ [36,37].

Свойства этого семейства активно исследуются в контексте ионной проводимости. Для измерения электропроводности вольфраматов $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd$) применялся ряд методов, позволивших определить тип основных носителей заряда [38]. Была установлена преимущественно ионная проводимость как методом электродвижущей силы (ЭДС), так и на основании независимости проводимости от парциального давления кислорода, однако для $Eu_2(WO_4)_3$ был обнаружен небольшой вклад электронной составляющей n-типа. Методом Тубандта [39] был зафиксирован также незначительный (1–5%) вклад анионного переноса $[WO_4]^{2-}$. Значения проводимости всех рассмотренных соединений при 700 °C составляли порядка 10^{-5} См/см и не

коррелировали с ионным радиусом лантаноида, при этом энергия активации изменялась от 1,00 эВ для La и Eu до 1,18 эВ для Gd. Аналогичные исследования нанокерамики $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) подтверждали значения проводимости порядка 10^{-5} См/см при 700°C [40]. Для ромбических вольфраматов $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ также был доказан чисто ионный характер проводимости [41]. Энергия активации проводимости для этих фаз составляла около 1,0 эВ и 0,6 эВ соответственно.

Перспективным направлением является создание композитов на основе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. Было показано, что проводимость композитов $(1 - \varphi)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{Al}_2\text{O}_3$ (где φ — объемная доля нанодисперсного оксида алюминия) проходит через максимум при $\varphi \sim 0,1$, достигая значения $7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 1000°C , что в семь раз превышает проводимость чистого $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ при той же температуре [42]. Природа проводимости данных композитов остается ионной.

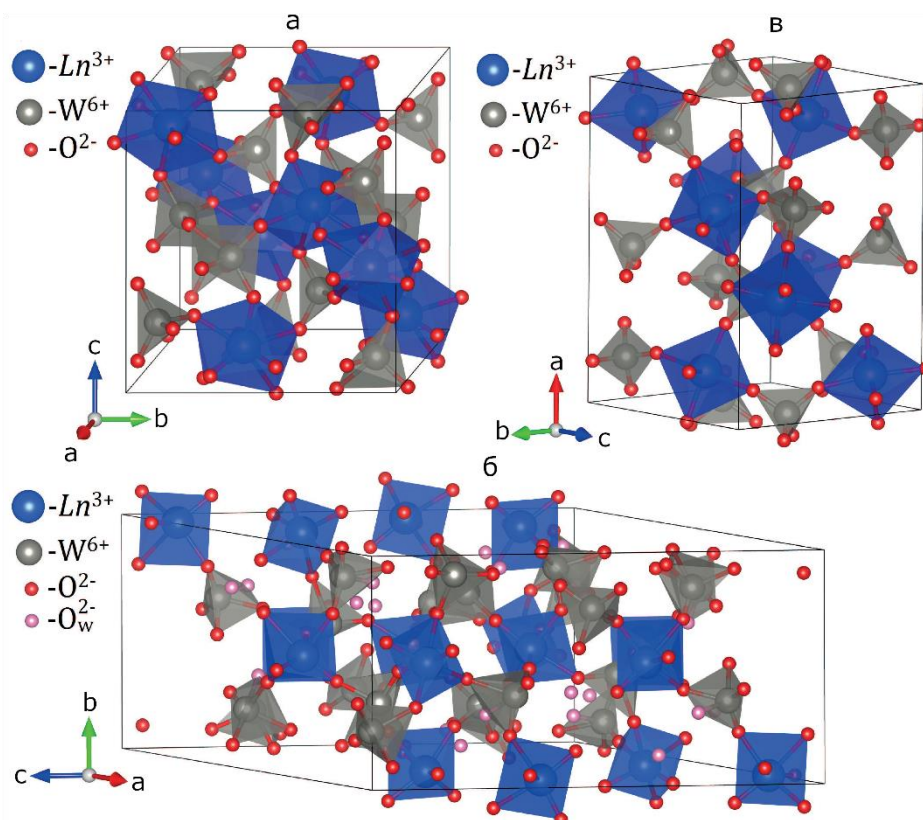


Рисунок 5 — Полиэдрическое представление кристаллических структур вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [36]: а — моноклинная структура (пр. гр. $C12/c1$) для $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$; б — моноклинная гидратированная структура (пр. гр. $P12_1/a1$) для $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Dy}$; в — ромбическая структура (пр. гр. $Rbcn$) для $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}$

Оптические свойства вольфраматов РЗЭ исследуются для их применения в качестве люминофоров и фотокатализаторов. Так, наночастицы $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ проявляют фотолюминесценцию в ультрафиолетовой области, что делает их перспективными для создания светодиодов, а также демонстрируют фотокаталитическую активность [43].

Исследования кристаллов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ выявили два механизма оптического отклика. Для $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ наблюдается собственная широкая полоса люминесценции матрицы $[\text{WO}_4]^{2-}$ в видимой области. В случае активации ионами Eu^{3+} , Tm^{3+} и Ho^{3+} происходит эффективная передача энергии с возбужденной группы $[\text{WO}_4]^{2-}$ на ион лантаноида. Особенно выделяется соединение $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, в котором этот перенос настолько эффективен, что собственное свечение вольфраматной матрицы практически полностью тушится. В результате материал демонстрирует интенсивную видимую люминесценцию, характерную для ионов Eu^{3+} , с большим временем жизни (≈ 120 мс) [44].

Перспективным направлением является создание гибридных материалов, где вольфраматы внедрены в матрицу SiO_2 . Для композитов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}/\text{SiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) подтвержден эффективный перенос энергии с матрицы на активатор [45]. Аналогично, в системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}/\text{SiO}_2$ передача энергии с группы $[\text{WO}_4]^{2-}$ усиливает характерное свечение ионов Tb^{3+} [46]. Добавление ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в матрицу $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ позволяет осуществлять непрерывную настройку спектра люминесценции от зеленого (характерного для Tb^{3+}) к красному (характерному для Eu^{3+}), что делает такие системы перспективными для создания материалов с управляемым цветом излучения [47,48].

Таким образом, несмотря на относительно низкую ионную проводимость, которая ограничивает их применение в водородной энергетике в качестве электролитов, вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ представляют собой гибкую платформу для создания материалов с управляемыми оптическими свойствами, где ключевую роль играет взаимодействие матрицы $[\text{WO}_4]^{2-}$ с ионами-

активаторами. Это открывает для них перспективы в таких областях как оптоэлектроника, сцинтилляция и фотокатализ.

1.2.3 Семейство $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$

Интерес к семейству $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$) резко усилился после открытия в 2000 году соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOХ) — суперионного проводника с аналогичной стехиометрией в молибденовой системе, чья проводимость скачкообразно увеличивалась на порядок при 580 °С [49]. Это стимулировало поиск стабильных высокопроводящих фаз как в самой молибденовой системе, так и среди их вольфрамовых аналогов.

Для серии твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ было показано, что введение вольфрама повышает стабильность материалов в восстановительных условиях, препятствуя потере кислорода и аморфизации [50]. Однако электронная проводимость (n-типа) в этих системах возрастает с температурой и понижением $p\text{O}_2$, что ограничивает их применение в качестве электролитов. Попытки стабилизировать высокотемпературную кубическую β -фазу, аналогичную $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, в чисто вольфрамовом соединении $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ путем допирования (Sr^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Nb^{5+} , V^{5+}) показали, что только высокие уровни замещения Ba^{2+} и V^{5+} позволяют сохранить кубическую структуру при комнатной температуре после высокотемпературного отжига. Однако эти фазы являются метастабильными и при нагреве выше 700 °С необратимо превращаются в низкотемпературную триклинную α -модификацию с низкой проводимостью [51].

Исследования соединений $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ для ряда РЗЭ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), синтезированных методом лиофилизации, показали, что образцы с $\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$ и Gd кристаллизуются в моноклинную структуру (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{c}$). Для этих материалов методом РФА и измерениями проводимости обнаружен обратимый фазовый переход первого рода, сопровождающийся скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки и проводимости. Переход характеризуется значительным термическим гистерезисом (250 °С).

Электропроводность данных вольфраматов остается низкой, порядка 10^{-5} См/см при 800 °С [52].

Помимо проводящих свойств, для соединений семейства $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ также исследовались магнитные, оптические и фотокаталитические характеристики. Измерения магнитной восприимчивости для ряда соединений $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) показали разупорядоченное состояние магнитных моментов выше 4,2 К. Для $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ обнаружено поведение, характерное для суперпарамагнетиков, в то время как для $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ отклик на магнитное поле и температуру был слабым [53]. Исследования фотокаталитической активности показали, что $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$, модифицированный платиной, проявляет активность в реакции выделения водорода из водного раствора метанола под действием видимого света ($\lambda > 300$ нм). Остальные вольфраматы $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) были неактивны в этой реакции, что указывает на заметное влияние природы лантаноида и структуры на фотокаталитические свойства [54]. Также на основе $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ были синтезированы новые неорганические желтые пигменты состава $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_y)_2\text{W}_2\text{O}_{9+\delta}$. Желтая окраска возникает благодаря переходу $4f^1 \rightarrow 5d^1$ иона Ce^{3+} , а введение Tb^{3+} изменяет кристаллическое поле вокруг Ce^{3+} , что позволяет управлять оттенком. Наиболее яркий желтый цвет показал состав $(\text{Gd}_{0.79}\text{Ce}_{0.20}\text{Tb}_{0.01})_2\text{W}_2\text{O}_{9+\delta}$ [55]. Соединение $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ характеризуется квантовым выходом люминесценции 32,5% и временем жизни $\sim 1,00$ мс. Однако по квантовой эффективности ($\approx 32,5\%$) оно уступает фосфору на основе фазы $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\approx 47\%$) [56].

Таким образом, исследования семейства $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ показали, что эти соединения не реализуют высокие ионно-проводящие свойства, аналогичные ЛАМОХ, однако демонстрируют широкий спектр других функциональных характеристик.

1.2.4 Семейство $5Ln_2O_3 \cdot 22WO_3$

Соединения состава, близкого к $2Ln_2O_3 \cdot 9WO_3$, были известны давно, однако их точную стехиометрию $Ln_{10}W_{22}O_{81}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$) установил Йошимура [18], показавший их ромбическую симметрию (пр. гр. $R\bar{3}cn$) и линейную зависимость объема ячейки от куба ионного радиуса РЗЭ. Последующие структурные исследования для соединений $Ce_{10}W_{22}O_{81}$ и $Nd_{10}W_{22}O_{81}$ уточнили пространственную группу (пр. гр.) как $R\bar{3}nm$ [57–59]. Структура этих вольфраматов характеризуется разнообразным координационным окружением: катионы РЗЭ находятся в семи-, восьми- и девятикратной координации, а атомы вольфрама формируют как изолированные группы WO_5 , связанные через вершины, так и WO_6 и WO_7 -полиэдры, объединяющиеся через ребра и вершины в сложные блоки W_6O_{17} [58]. Также для цериевого соединения была обнаружена моноклинная сверхструктура (пр. гр. $C2/c$), связанная с частичным окислением Ce^{3+} междоузельными ионами кислорода.

Свойства этого семейства начали исследовать сравнительно недавно. Комбинированные измерения (методом ЭДС, методом Губандта, а также по зависимости электропроводности от pO_2) показали, что $Ln_{10}W_{22}O_{81}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) являются преимущественно кислород-ионными проводниками, в то время как $Ce_{10}W_{22}O_{81}$ проявляет заметный вклад дырочной (р-типа) компоненты [60,61]. Величина электропроводности этих соединений при $800\text{ }^\circ\text{C}$ находится на уровне 10^{-4} См/см, причем наиболее высокое значение ($3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см) показал $Pr_{10}W_{22}O_{81}$, что делает его перспективным объектом для дальнейших исследований в области твердотельной ионики.

1.2.5 Семейство $7Ln_2O_3 \cdot 4WO_3$

Наименее исследованными среди известных фаз в системах $Ln_2O_3-WO_3$ остаются соединения со стехиометрией, близкой к $7Ln_2O_3 \cdot 4WO_3$. Как отмечалось в обзорной работе Маккарти [6], первые попытки синтеза фаз в этой области составов привели к значительной путанице: разными

исследовательскими группами были получены структурно схожие соединения с различными стехиометрическими соотношениями. Например, были описаны соединения $15\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{WO}_3$ (34,8 мол.% WO_3), $11\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{WO}_3$ (35,3 мол.% WO_3) и $7\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$ (36,4 мол.% WO_3). Маккарти и Фишер [8] обнаружили похожее соединение в системе $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ и определили его стехиометрию как $\text{Ho}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($7\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$), что впоследствии закрепилось в качестве стандартной формулы для всего семейства.

Было установлено, что соединения состава $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ существуют для всех РЗЭ от Nd до Lu, включая Y. Их порошковые дифрактограммы были схожи, однако небольшие вариации позволили разделить эти соединения на три группы. Базовая дифракционная картина сильно напоминала таковую для ромбоэдрических соединений $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$, однако присутствие дополнительных слабых рефлексов и расщепление сильных отражений не позволяло провести их удовлетворительную индексацию на основе простой ромбоэдрической ячейки. Поскольку индексация всех рефлексов обычными методами не удавалась, для уточнения параметров элементарной ячейки использовались только нерасщепленные, однозначно проиндексированные рефлексы, что фактически свело описание к использованию ромбоэдрической псевдоячейки.

Согласно классификации Маккарти, наименьшим искажением ромбоэдрической симметрии характеризовались соединения наиболее мелких лантаноидов (Er–Lu). Для них все десять интенсивных рефлексов ($d \geq 1,3 \text{ \AA}$) оставались нерасщепленными, что позволяло получить хорошее уточнение параметров ромбоэдрической ячейки.

Для второй группы (Ho, Y) три интенсивных рефлекса [(214), (413) и (422)] были расщеплены, что исключало их использование при уточнении на основе простой ромбоэдрической ячейки. Были предприняты попытки индексации с использованием ячеек с удвоенными гексагональными осями (a_0 или c_0), а также на основе чисто гексагональной ячейки ($a_0 = 7,34 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,36 \text{ \AA}$), предложенной для состава $15\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{WO}_3$. Однако ни один из этих подходов не

дал удовлетворительного описания полной дифракционной картины, включавшего слабые рефлексы и расщепления.

Наибольшее искажение исходной ромбоэдрической симметрии наблюдалось для первой группы соединений с крупными катионами (Nd–Dy). В их дифрактограммах, как показано на примере $Gd_{14}W_4O_{33}$, нерасщепленными оставались лишь четыре основных рефлекса. Параметры псевдоромбоэдрической ячейки для этих соединений уточнялись исключительно по ним. Таким образом, уже в ранних исследованиях было очевидно, что ромбоэдрическое описание структуры $Ln_{14}W_4O_{33}$ носит ограниченный характер и не является адекватным, особенно для элементов с большим ионным радиусом.

Следующая попытка определить кристаллическую структуру соединений данного типа была предпринята Нильссоном и др. [62]. Авторы исследовали возможность получения оксинитрида переменного состава $Gd_{14}W_4O_{33-x}N_y$ ($0 \leq x \leq 17 \pm 2$, $0 \leq y \leq 9 \pm 2$) и изучали его магнитные свойства. Они предположили, что основные интенсивные дифракционные пики могут быть проиндексированы на основе малой моноклинной элементарной ячейки (пр. гр. $I2/m$, №12), объем которой составляет менее одной десятой от объема ранее предложенной ромбоэдрической ячейки. Было показано, что такая моноклинная ячейка (или субъячейка) может быть получена путем незначительного искажения кубической флюоритовой ячейки (см. рисунок 6).

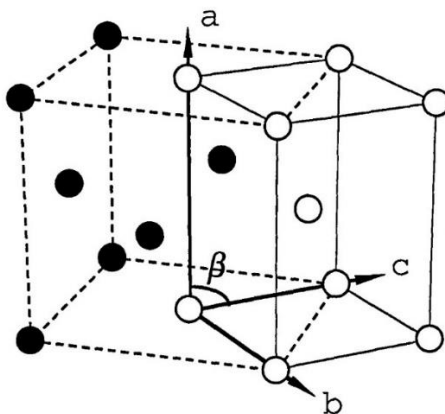


Рисунок 6 — Взаимосвязь между гранецентрированной флюоритовой ячейкой и объемно-центрированной ячейкой $Gd_{14}W_4O_{33-x}N_y$ [62]

В предложенной модели атомы Gd и W статистически занимают общую позицию 2a (0, 0, 0) с коэффициентами занятости 0,7(7) и 0,2(2) соответственно, а атомы кислорода расположены в позиции 4i (x, 0, z; где $x \approx 1/4$, $z \approx 1/2$) с коэффициентом занятости 0,92. Важным выводом работы стало наблюдение сверхструктуры. На рентгенограммах, как и в исследованиях Маккарти, были зафиксированы слабые дополнительные отражения, а электронная дифракция однозначно выявила наличие интенсивных рефлексов сверхструктуры. Это указывает на то, что реальная элементарная ячейка соединения существенно больше как моноклинной, так и псевдоромбоэдрической моделей. Усложнение структуры авторы связали с возможным упорядоченным расположением кислородных вакансий, обусловленным необходимостью обеспечения более низкого КЧ для ионов W^{6+} по сравнению с более крупными ионами Gd^{3+} .

При обработке потоком аммиака $Gd_{14}W_4O_{33}$ в интервале температур 700–1000 °С образуется гомологический ряд оксинитридов переменного состава $Gd_{14}W_4O_{33-x}N_y$, где $0 \leq x \leq 17 \pm 2$ и $0 \leq y \leq 9 \pm 2$. Максимальное замещение кислорода азотом достигается примерно при 900 °С, что соответствует составу, близкому к $Gd_{14}W_4O_{16}N_9$. В процессе аммонолиза соотношение Gd:W остается неизменным, а моноклинная субъчейка сохраняется, при этом ее параметры и объем незначительно уменьшаются с ростом содержания азота. Интенсивность рефлексов суперструктуры при этом ослабевает. При температурах выше 1000 °С оксинитрид разлагается на оксид гадолиния и металлический вольфрам.

Магнитные свойства $Gd_{14}W_4O_{33}$ и его оксинитридных производных в диапазоне температур 15–300 К подчиняются закону Кюри-Вейсса и характеризуются парамагнитным поведением с антиферромагнитными корреляциями, что проявляется в отрицательном значении температуры Вейсса ($\theta \approx -12 \pm 1$ К). Эффективный магнитный момент составляет примерно 8,08 μ_B на ион Gd^{3+} , что хорошо согласуется с теоретическим значением для

основного состояния иона Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$). Доминирующий вклад ионов гадолиния маскирует возможный вклад от локализованных спинов на восстановленных ионах вольфрама в оксинитридах.

Работа Нильссона и др. [57] является единственным на сегодняшний день исследованием, в котором подробно описаны кристаллохимические и физические (магнитные) свойства соединения из семейства $Ln_{14}W_4O_{33}$.

1.2.6 Семейство $Ln_2O_3 \cdot WO_3$

Как уже отмечалось ранее, в обзорной работе Ефремова [22] была систематизирована информация о всех известных на тот момент вольфраматах и молибдатах РЗЭ. Однако в свете новых экспериментальных данных, полученных в последние десятилетия, представленная в ней классификация требует уточнения и дополнения. Согласно [22], вольфраматы РЗЭ состава Ln_2WO_6 способны образовывать семь различных структурных типов. Схема, иллюстрирующая полиморфизм Ln_2WO_6 по данным этого обзора, представлена на рисунке 7. Рассмотрим каждый из этих структурных типов отдельно.

Согласно Ефремову, вольфраматы лантана и церия (La_2WO_6 и Ce_2WO_6) были отнесены к типу I- Ln_2WO_6 с ромбической сингонией. Впоследствии для La_2WO_6 структура была точно определена французской группой во главе с Гутнуаром и отнесена к пр. гр. $P2_12_12_1$, № 19 с параметрами элементарной ячейки $a = 7,5196(1)$, $b = 10,3476(1)$, $c = 12,7944(2)$ Å [63].

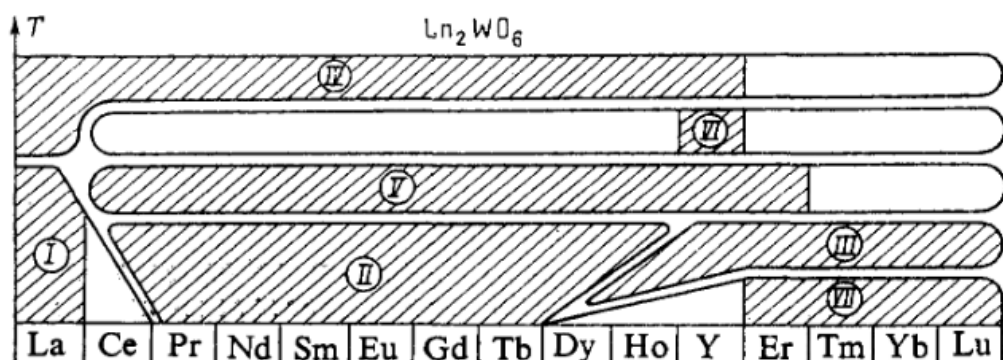


Рисунок 7 — Схема полиморфизма Ln_2WO_6 по Ефремову [22]

Данная структура образована октаэдрами $[WO_6]$ и тетраэдрами $[OLa_4]$ (см. рисунок 8). Октаэдры вольфрама связаны таким образом, что формируют димерные блоки $[W_2O_{11}]^{10-}$. Данная полиморфная модификация рассматривается как низкотемпературная и была обозначена $\beta-La_2WO_6$. Достоверной информации о структуре $\beta-Ce_2WO_6$ в литературе и базах данных нет, что связано со сложностью синтеза вольфраматов церия из-за его переменной валентности. В дальнейшем для обозначения данного структурного типа будет использоваться литера β .

Наиболее известным структурным типом Ln_2WO_6 является $\Pi-Ln_2WO_6$, относящийся к пр. гр. $C2/c$, № 15 [22]. Вольфраматы с такой моноклинной структурой обычно синтезируются при 1000–1400 °С и стабильны для широкого ряда РЗЭ — от Се до Но и Y. Параметры моноклинной ячейки уменьшаются с уменьшением ионного радиуса от Се до Но: $a = 16,723\text{--}16,222 \text{ \AA}$, $b = 11,524\text{--}11,037 \text{ \AA}$, $c = 5,570\text{--}5,336 \text{ \AA}$, угол $\beta = 91,83\text{--}91,38^\circ$.

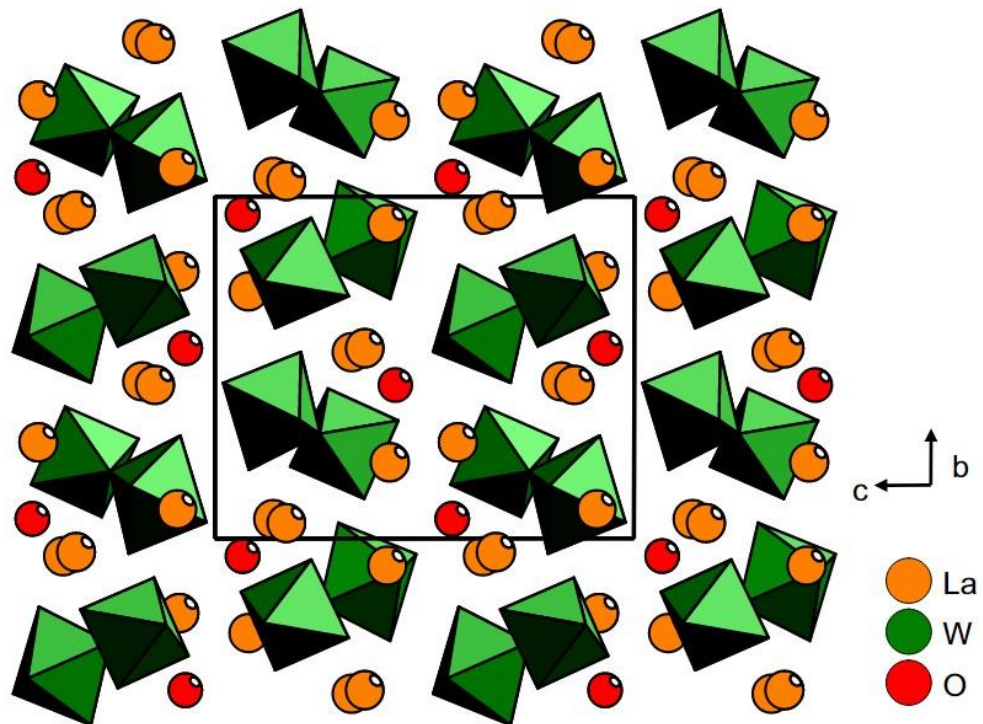


Рисунок 8 — Проекция структуры $\beta-La_2WO_6$ вдоль $[100]$ [63]

Структура может быть описана как система зигзагообразных лент, вытянутых вдоль оси. Эти ленты образованы блоками из четырех искаженных

кубов $\{4[\text{NdO}_8]\}$, связанных общими ребрами. Соседние блоки в ленте также соединены через ребра. Ленты разделены каналами, в центре которых расположены крестообразные полости с пятивершинными полиэдрами $[\text{WO}_5]$. Таким образом, структура формирует каркас из плотных лент и просторных каналов (см. рисунок 9) [64].

Вольфраматы с более мелкими катионами (от Er до Yb) также способны кристаллизоваться в моноклинную структуру. Однако в данном случае элементарная ячейка является примитивной и относится к пр. гр. P2/c, № 13 (см. рисунок 10) [65]. Параметры решетки: $a = 11,319\text{--}11,225 \text{ \AA}$, $b = 5,318\text{--}5,268 \text{ \AA}$, $c = 7,578\text{--}7,523 \text{ \AA}$, угол $\beta = 104,46\text{--}104,65^\circ$, объем $V = 441,7\text{--}430,4 \text{ \AA}^3$. Соединения Ho_2WO_6 и Dy_2WO_6 также могут быть получены в данной структурной модификации при высоком давлении. Структура Ln_2WO_6 для Ln = Ho–Lu образована октаэдрами вольфрама $[\text{WO}_6]^{6-}$, двумя полиэдрами лантаноидов $[\text{LnO}_8]^{13-}$ и одним полиэдром $[\text{LnO}_7]^{11-}$. В классификации Ефремова [22] данный структурный тип обозначен как III- Ln_2WO_6 .

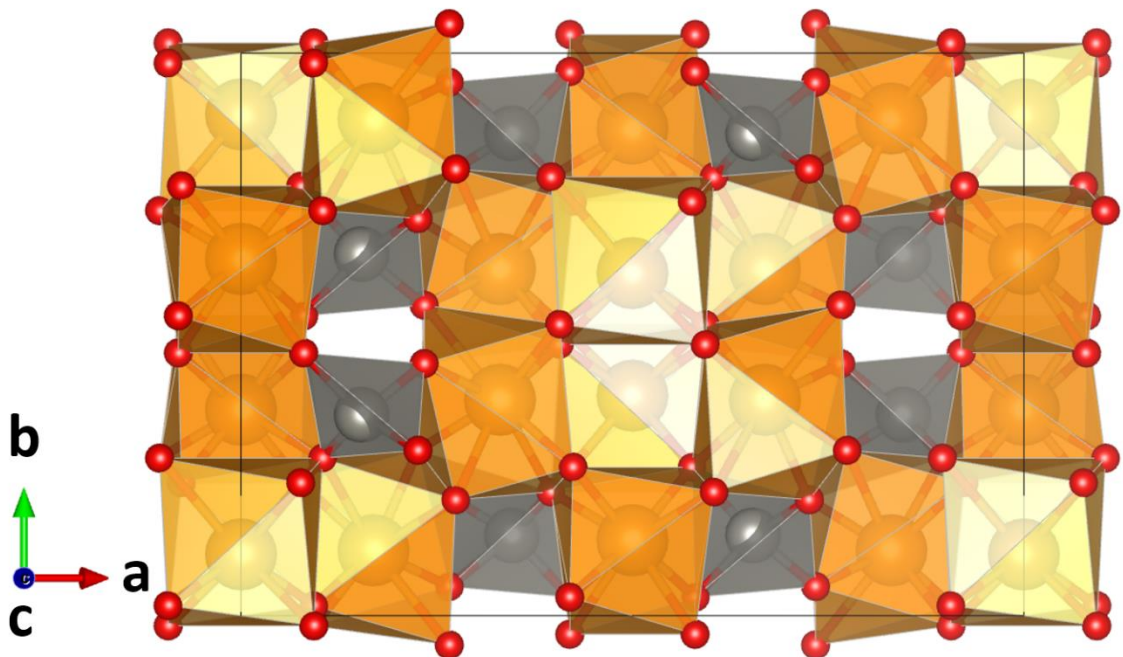


Рисунок 9 — Проекция структуры Nd_2WO_6 , принадлежащего к II- Ln_2WO_6 типу, вдоль $[001]$

Как правило, при исследовании свойств Ln_2WO_6 речь идет именно об этих двух моноклинных структурных типах, поскольку они образуются легче

всего и являются термодинамически стабильными. Для них наиболее подробно исследован комплекс физико-химических свойств, включая проводящие [66], оптические [67–69], магнитные [70–72] и каталитические [73–78] характеристики. Однако систематические исследования зависимости проводящих свойств от ионного радиуса лантаноида в полном ряду Ln_2WO_6 до сих пор не проводились.

К четвертому структурному типу (IV- Ln_2WO_6), характеризующемуся тетрагональной симметрией (пр. гр. $P-42_1m$, № 113), были отнесены все вольфраматы от La до Ho. Эта модификация считается наиболее высокотемпературной [79]. Однако последующие исследования La_2WO_6 методом высокотемпературной рентгеновской дифракции и с закалкой образца в жидкий азот показали, что высокотемпературная фаза имеет не тетрагональную, а ромбическую структуру и принадлежит к пр. гр. $Pm2_1n$, № 31 [80].

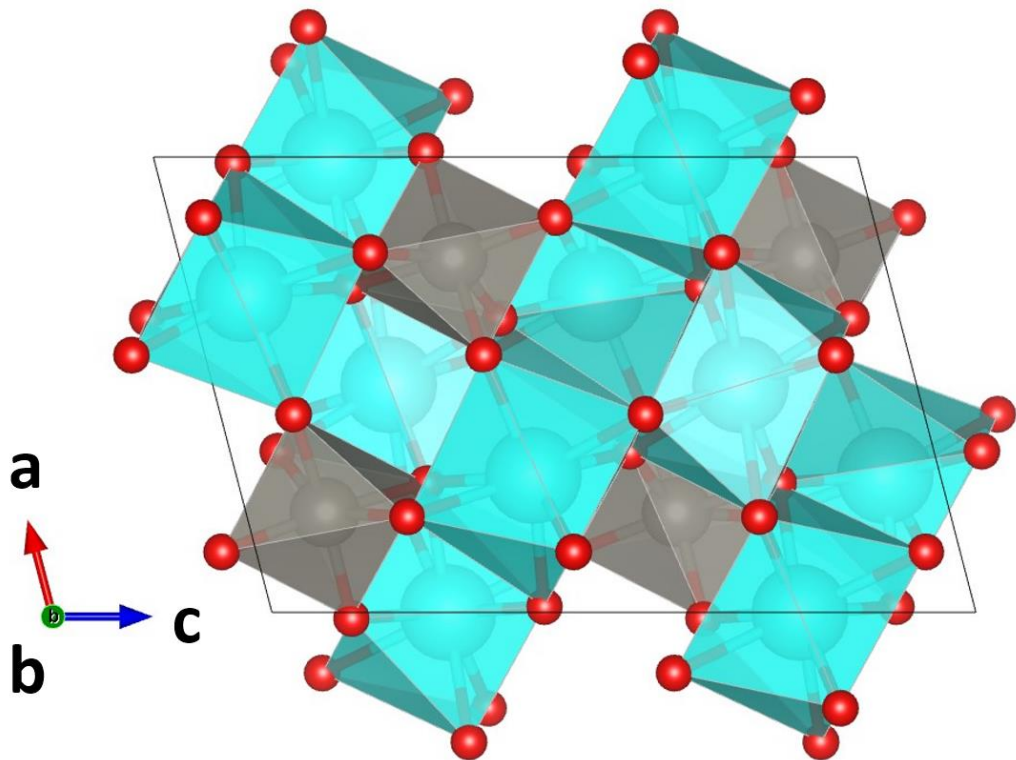


Рисунок 10 — Проекция структуры Yb_2WO_6 , принадлежащего к III- Ln_2WO_6 типу, вдоль $[010]$

Поскольку это была высокотемпературная модификация, авторы обозначили ее как $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ (см. рисунок 11). Переход между $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$

является обратимым и происходит при 1400 °С, причем проводимость α - La_2WO_6 оказалась на порядок выше, чем у β -модификации. Позднее той же научной группе удалось стабилизировать высокотемпературную α -модификацию в виде тонких пленок для La_2WO_6 [81], Pr_2WO_6 [82], Nd_2WO_6 [83] и измерить их пьезоэлектрические свойства.

Тем не менее, тетрагональная модификация Ln_2WO_6 также существует, однако при температурах ниже 1400 °С она обычно превращается в более стабильные низкотемпературные фазы. Для ее исследования авторы [14] использовали состав $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$, содержащий два различных РЗЭ. Кристаллы такого смешанного состава, полученные рекристаллизацией поликристалла при 1350 °С в течение 16 ч, оказались стабильными при комнатной температуре. Их структура была определена и отнесена к тетрагональной пр. гр. $P-42_1m$, № 113 с параметрами ячейки $a = 5,276(1) \text{ \AA}$ и $c = 8,658(1) \text{ \AA}$ [14].

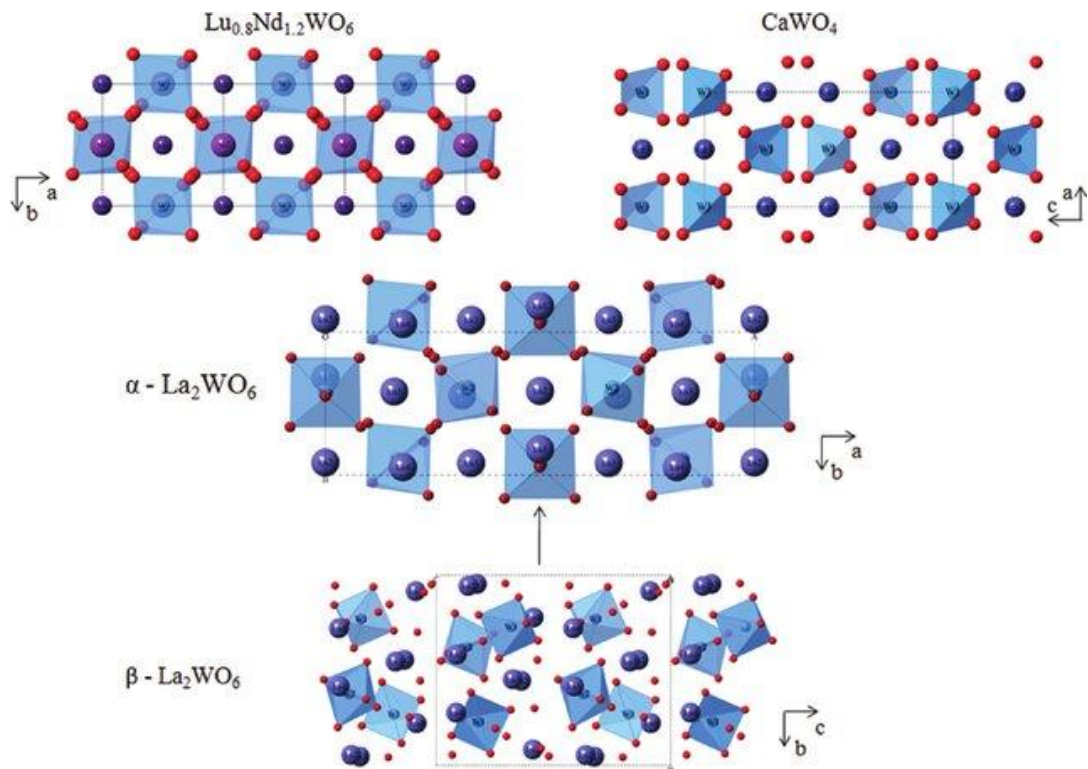


Рисунок 11 — Кристаллические структуры фаз β - и α - La_2WO_6 в сравнении со структурами $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$ и CaWO_4 [80]

Авторы работы [80] изначально пытались использовать структурную модель $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$ в качестве отправной точки для решения структуры α - La_2WO_6 , однако это привело к плохому согласию при уточнении по методу

Ритвельда. Данный факт свидетельствует о структурном различии между α - и тетрагональными модификациями. В частности, $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$ отличается от α - La_2WO_6 отсутствием сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах, что указывает на более высокую симметрию его структуры. В работе [84] был синтезирован тетрагональный $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$, допированный кальцием. Материал $\text{Nd}_{1.16}\text{Ca}_{0.04}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$ проявлял протонную проводимость, однако из-за низкой энтальпии гидратации авторы сделали вывод о его непригодности для практического применения.

Согласно классификации [22], к структурному типу V- Ln_2WO_6 способны относиться вольфраматы от Pr до Er, включая Y. Долгое время считалось, что эта модификация является промежуточной между моноклинной (II- Ln_2WO_6) и тетрагональной (IV- Ln_2WO_6) формами и существует лишь в узком температурном интервале. Например, для Nd_2WO_6 существование фазы типа V в равновесных условиях было установлено в диапазоне 1430–1450 °C [78]. Согласно данным этой работы, при нагревании модификация II- Ln_2WO_6 переходит непосредственно в тетрагональную фазу IV (температура перехода для Nd_2WO_6 составляет 1430 °C). Последующее охлаждение ниже 1420 °C приводит к образованию фазы V- Nd_2WO_6 , которая при продолжительном отжиге в этой температурной области превращается обратно в стабильную форму II. Нагревание фазы V выше 1440 °C вновь вызывает переход к тетрагональной модификации IV. При этом прямой переход II \rightarrow V, минуя стадию IV, авторами зафиксирован не был.

В работе [12] при выращивании кристаллов $\text{KNd}(\text{WO}_4)_3$ из раствора-расплава в KCl при 850 °C были неожиданно получены монокристаллы новой модификации Nd_2WO_6 . Данная фаза, обозначенная как δ - Nd_2WO_6 , относится, как и β - La_2WO_6 , к пр. гр. $\text{P}2_12_12_1$, № 19, но отличается от нее локальным атомным упорядочением и параметрами элементарной ячейки. В ее строении атомы вольфрама занимают искаженные октаэдры, а атомы неодима являются семикоординированными, их окружение представляет собой одношапочные

тригональные призмы (см. рисунок 12). Характерной особенностью кристаллической решетки является значительное обобщение ребер, приводящее к существенному искажению полиэдров. Авторы [12] отмечали, что аналогичный тип упаковки может реализовываться и для других вольфрамов составов Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$).

В работе [85] анализировались возможные пути, по которым может происходить фазовое превращение $\text{II} \leftrightarrow \text{V}$ на примере Gd_2WO_6 . При переходе от моноклинной модификации типа II к ромбической модификации типа V происходит принципиальная перестройка катионного каркаса: от флюоритоподобного к псевдогексагональному. Это позволяет атому вольфрама достичь октаэдрической координации (КЧ W увеличивается с 5 до 6) за счет включения дополнительного атома кислорода, что сопровождается понижением КЧ редкоземельного элемента с 8 до 7. Свойства соединений типа V- Ln_2WO_6 (или $\delta\text{-Ln}_2\text{WO}_6$) остаются практически неисследованными, поскольку синтез этой метастабильной фазы в форме керамики представляет значительную экспериментальную сложность.

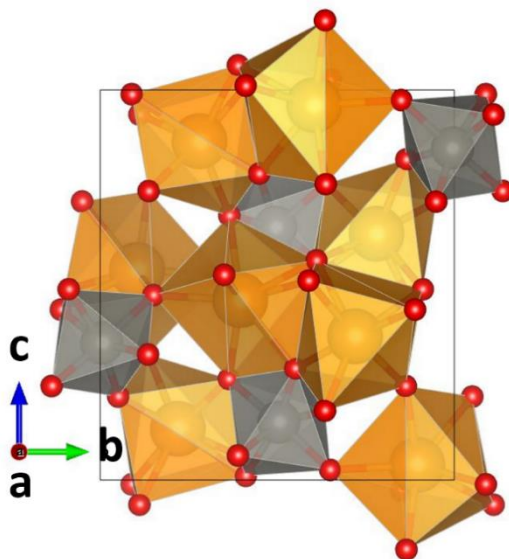


Рисунок 12 — Проекция структуры $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, принадлежащего к V- Ln_2WO_6 типу, вдоль $[100]$

К структурному типу VI- Ln_2WO_6 относится исключительно Y_2WO_6 . Данная фаза также кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $\text{P}2_12_12_1$, № 19). В работе [86] эта модификация, обозначаемая также как $\epsilon\text{-Y}_2\text{WO}_6$, была

получена путем отжига при 1700 °С в течение 12 часов с последующей закалкой. Параметры ее элементарной ячейки составляют $a = 8,591(5) \text{ \AA}$, $b = 20,840(10) \text{ \AA}$, $c = 5,233(5) \text{ \AA}$. Кристаллическая структура $\epsilon\text{-Y}_2\text{WO}_6$ характеризуется октаэдрическим окружением изолированных атомов вольфрама. Четыре кристаллографически независимые позиции атомов иттрия имеют КЧ 8 (три позиции) и 7 (одна позиция).

Последний, седьмой структурный тип (VII- Ln_2WO_6), характерный для РЗЭ с малым радиусом (от Er до Yb), в литературе часто обозначается как $\gamma\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ [22]. Впервые эта модификация была получена для Er_2WO_6 при попытке синтеза $\delta\text{-Er}_2\text{WO}_6$ методом испарения растворителя из расплава при 850 °С. В результате были выращены монокристаллы типа III с примесью (2–5 вес. %) кристаллов в форме уплощенных игл, относящихся к новой фазе [87]. Ее структура была определена и отнесена к пр. гр. Pbc₂, № 61 с параметрами $a = 15,770 \text{ \AA}$, $b = 10,524 \text{ \AA}$, $c = 5,517 \text{ \AA}$. Катионы образуют флюоритоподобный каркас, построенный по принципу псевдокубической плотнейшей упаковки с параметром $a_0 \approx 5,25 \text{ \AA}$. Атомы W находятся в октаэдрах, а атомы Er — в семивершинных полиэдрах двух типов. Авторы отмечали ключевое отличие от $\delta\text{-Ln}_2\text{WO}_6$: если в последнем вольфрамовые октаэдры изолированы, то в $\gamma\text{-Er}_2\text{WO}_6$ они связаны в ленты, что предположительно должно обуславливать существенно иные свойства. Кристаллы аналогичного структурного типа были впоследствии получены и для Yb_2WO_6 , что позволило распространить данный тип на все РЗЭ малого радиуса. Следует отметить, что в современных кристаллографических базах данных представлены соединения и с более крупными РЗЭ, относящиеся к этому структурному типу, например, $\gamma\text{-Dy}_2\text{WO}_6$ (ICSD 430462).

Таким образом, вольфраматы состава Ln_2WO_6 характеризуются исключительно богатым и сложным полиморфизмом, подробности которого продолжают уточняться. Несмотря на значительный объем кристаллографических данных, систематические исследования, связывающие конкретную

полиморфную модификацию с функциональными свойствами, практически отсутствуют. Более того, условия стабильности и синтеза многих модификаций остаются малоизученными, что затрудняет их целенаправленное получение в виде керамики. Следовательно, одной из ключевых задач настоящей работы является установление корреляций между ионным радиусом РЗЭ, кинетикой фазообразования различных полиморфов Ln_2WO_6 и их транспортными характеристиками.

1.3 Механическая активация для синтеза вольфраматов РЗЭ

Традиционный твердофазный синтез многих сложных оксидов, в том числе вольфраматов РЗЭ, остается наиболее распространенным методом, однако обладает рядом существенных недостатков. Он часто требует высоких температур (более 1400–1600 °С) и длительных отжигов, нередко с промежуточными измельчениями, для достижения фазового равновесия. Подобные жесткие условия могут приводить к ряду нежелательных процессов. Во-первых, длительная термообработка при высоких температурах способствует испарению летучих компонентов. В частности, оксид вольфрама WO_3 начинает заметно возгоняться уже при 800–900 °С [88,89], что приводит к отклонению от стехиометрии и препятствует получению чистых целевых фаз. Для минимизации этого эффекта необходимо либо сокращать время высокотемпературного отжига, либо проводить синтез в несколько стадий с получением промежуточных соединений, в которых вольфрам находится в менее летучей форме. В свою очередь многократные операции измельчения повышают риск загрязнения материала абразивными частицами и отличаются высокой трудоемкостью.

Альтернативой являются растворные методы синтеза. Например, для получения вольфраматов семейства $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ использовались золь-гель метод с образованием цитратных комплексов [25,90,91] и метод сублимационной сушки прекурсоров [92]. Эти подходы позволяют значительно снизить

температуру синтеза, однако они зачастую не менее, а более трудоемки по сравнению с твердофазным методом, требуя многостадийной подготовки реагентов и тщательного контроля условий.

Механическая активация представляет собой относительно простой и экологичный метод синтеза, не требующий применения растворителей и не приводящий к образованию жидких отходов. Как хорошо известно, особенностью химических реакций между твердыми веществами является то, что они протекают не во всем объеме реагентов и даже не по всей их поверхности, а исключительно в точках контакта между реагирующими частицами [93]. Поэтому количество таких контактов и их площадь имеют решающее значение для инициирования и скорости твердофазного процесса. Отсюда вытекает необходимость предварительного диспергирования компонентов и проведения смешивания таким образом, чтобы максимально увеличить площадь контакта разнородных частиц и предотвратить их агломерацию — процесс, обычно приводящий к существенному снижению скорости реакции.

В отличие от обычного измельчения, нацеленного лишь на увеличение удельной поверхности, основной целью МА является накопление избыточной энергии в твердом теле в форме структурных дефектов: дислокаций, вакансий, междоузельных атомов [94]. Такое активированное состояние материала существенно снижает энергетический барьер для последующих твердофазных реакций, что позволяет проводить синтез сложных оксидов при значительно более низких температурах.

Согласно современным представлениям, при механической обработке различают два основных сценария [95–97]. При механохимическом синтезе химическая реакция протекает непосредственно в процессе интенсивного механического воздействия. В случае же собственно МА время обработки меньше времени реакции, и ее основным результатом становится формирование высокорекреационноспособного прекурсора (часто наноструктурного или

частично аморфизированного), который затем вступает в превращения при последующем, относительно мягком термическом отжиге.

Метод МА, включая его крайнее проявление — механохимический синтез, активно применяется для получения функциональных оксидных материалов. Например, механохимическим способом были синтезированы перовскиты и перовскитоподобные соединения: $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [98], BaTiO_3 [99], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ [100], $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ [101], LaAlO_3 [102], $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{TM}_x\text{O}_{5+\delta}$ [103]. Кроме того, МА позволяет также упростить синтез соединений со структурой флюорита. Так, гафнаты РЗЭ вида $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ удавалось получать без последующего термического отжига, хотя время помола в этом случае превышало 20 часов [104,105]. На примере оксида циркония, стабилизированного скандием и самарием, было показано, что благодаря МА формировался однофазный флюорит, тогда как без активации в продукте реакции присутствует примесь ромбоэдрической фазы [106].

Молибдаты и вольфраматы РЗЭ также могут быть получены механохимическим способом. Например, высокоэнергетический помол смесей оксидов лантана и молибдена приводит к *in situ* образованию ряда лантановых молибдатов состава $\text{La} : \text{Mo} = 1 : 1$ с различной степенью окисления молибдена в зависимости от материала размольных сосудов и мелющих тел [107]. В данном случае время помола составило 24 часа при соотношении массы порошка к массе шаров 1:100. Твердые растворы $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ также были получены с помощью механической активации в течение всего 15 минут, однако потребовали последующего отжига при 900 °С [108]. Молибдат Gd_2MoO_6 , изоструктурный моноклинному Gd_2WO_6 , был синтезирован после 15 минут помола и отжига при 1000 °С в течение 1 часа [109]; авторы отмечали, что общее время синтеза не превышало 5 часов. Флюоритоподобные молибдаты $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ удавалось получать даже при комнатной температуре [110,111], что объяснялось структурным сходством исходных оксидов РЗЭ и целевых соединений.

Вольфраматы типа $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ также успешно синтезировались методом МА [112,113].

Следует отметить, что прямое сравнение результатов механохимического синтеза, полученных в различных исследованиях, является затруднительным, поскольку кинетика процесса зависит не только от времени обработки, но и от ряда других факторов: типа мельницы, ее энергонапряженности, соотношения масс порошка и шаров, а также атмосферы в барабане.

Тем не менее, МА остается перспективным методом для синтеза вольфраматов РЗЭ. Ее ключевые преимущества в данном контексте заключаются в следующем: (1) существенное снижение температуры последующего отжига, что минимизирует проблемы, связанные с испарением WO_3 ; (2) возможность получения метастабильных фаз и наноструктурированных материалов; (3) упрощение процедуры синтеза, поскольку отпадает необходимость в многоэтапных измельчениях и использовании растворителей.

2 Экспериментальные методы

2.1 Синтез порошковых и керамических материалов

В работе использовались следующие реактивы: La_2O_3 (99.99% ТУ 48-4-523-90, Россия), Nd_2O_3 (99.9%, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Китай), Sm_2O_3 (99.9%, СМО-Л, ТУ 48-4-523-89, Россия), Gd_2O_3 (99.9%, ГДО-Л, ТУ 48-4-200-72, Россия), Tb_4O_7 (99.9%, ТБО-Ж, Россия), Dy_2O_3 (99.9%, ДИО-Л, ТУ 48-4-193-72, Россия), Ho_2O_3 (99.99%, ГОО-Ж, ТУ 48-4-182-74, Россия), Y_2O_3 (99.95%, ИГО-И, ТУ 48-4-524-90, Россия), Er_2O_3 (99.9%, ЭрО-1, ТУ 48-4-199-72, Россия), Tm_2O_3 (99.9%, ТУО-1, ТУ 48-4-182-74, Россия), Yb_2O_3 (99.9%, ИТб-2, ТУ 48-4-188-72, Russia), Lu_2O_3 (99.93%, ТУ 48-4-524-80, Россия), WO_3 (ТУ 6-09-533-66, Завод Красный химик, Ленинград, СССР). CaO (ГОСТ 8677-76, Россия) и Li_2O (Литий оксид (Li_2O) Ч 98%, Россия) использовались в отдельных случаях в качестве допантов. Оксиды РЗЭ (за исключением Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и Lu_2O_3) перед использованием отжигались при $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 ч в печи F46100 (Barnstead International) с нагревателями типа Super Kanthal 33 (MoSi_2) для удаления адсорбированной влаги и следов углекислого газа. Взвешивание подготовленных оксидов выполнялось на лабораторных весах с точностью $\pm 0,0001$ г.

Стехиометрические смеси оксидов подвергались МА с использованием мельниц двух типов: высокоэнергетической мельницы конструкции Аронова [114] и шаровой мельницы SPEX 8000M.

Мельница конструкции Аронова (см. рисунок 13) работала в следующих режимах:

- частота колебаний: 50 Гц;
- амплитуда: 50 мм;
- объем барабана: 108 мл;
- масса стальных шаров (диаметр 5 мм): 272 г;
- масса загрузки порошка: 10 г.

Для предотвращения перегрева мельницы и реактивов обработку проводили циклами по 1 мин.

Мельница SPEX 8000M (см. рисунок 14) работала в режиме:

- частота колебаний: 30 Гц;
- масса загрузки порошка: 10 г;
- мелющие тела: 4 шара диаметром 10 мм и 3 шара диаметром 5 мм (общая масса 35,6 г).

Активация проводилась в присутствии остаточного количества этилового спирта, оставшегося после промывки шаров, для предотвращения налипания порошка на мелющие тела и стенки барабана.



Рисунок 13 — Фотография мельницы конструкции Аронова [115]

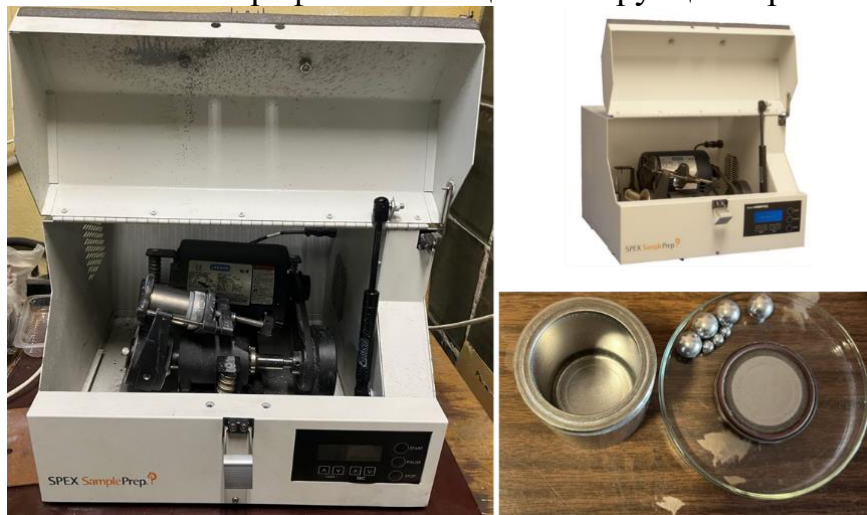


Рисунок 14 — Фотография мельницы SPEX 8000M [115]

Для сравнительной оценки энергонапряженности мельниц различной конструкции использовался метод, основанный на измерении скорости увеличения удельной поверхности тестового объекта. Установлено, что на начальной стадии помола графита его удельная поверхность возрастает линейно во времени [97]. Таким образом, сравнивая скорость увеличения поверхности графита в разных мельницах, можно оценить отношение их удельных мощностей.

В данной работе для сравнения удельной мощности мельницы SPEX 8000M и мельницы конструкции Аронова бралось по 10 г искусственного графита с начальной удельной поверхностью $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и проводилось его измельчение в атмосфере аргона в течение 5 минут в каждой из мельниц. Удельная поверхность измельченного графита определялась методом низкотемпературной адсорбции аргона. Удельная поверхность графита после 5 минут помола в мельнице Аронова составила $170 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как после обработки в мельнице SPEX 8000M — только $12,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная работа образования новой поверхности, использованного в качестве тест объекта графита, равнялась $A_{\text{уд}} = 32 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Энергонапряженности использованных в работе мельниц можно оценить по формуле $I = A_{\text{уд}} \Delta S/\Delta t$.

$$I(\text{Аронов}) = 32 \text{ Дж}/\text{м}^2 (170-2) \text{ м}^2/\text{г} / 300 \text{ с} = 17,9 \text{ Вт}/\text{г}$$

$$I(\text{SPEX 8000M}) = 32 \text{ Дж}/\text{м}^2 (12,5-2) \text{ м}^2/\text{г} / 300 \text{ с} = 1,1 \text{ Вт}/\text{г}$$

На основании этих данных можно сделать вывод, что для использованных режимов загрузки мелющих тел и порошка мельница Аронова обладает в 16 раз большей энергонапряженностью, чем мельница SPEX 8000M.

Для получения плотных керамических образцов МА смесь прессовалась в таблетки диаметром 10 мм (толщиной 2–3 мм) или 5 мм (толщиной 3–4 мм). Спрессованные заготовки подвергались изотермическому отжигу в интервале температур 600–1600 °С с выдержкой от 1 до 6 часов. Для достижения равновесного состояния часть образцов дополнительно отжигалась в течение 40–200 часов.

2.2 Методы аттестации порошковых и керамических материалов

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных образцов исследовались при помощи следующих инструментов:

- Рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М с медным катодом. Cu K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 35 кВ, 28 мА, диапазон углов $2\theta = 15\text{--}95^\circ$, шаг $0,1^\circ$, время измерения одной точки 3 с.
- Рентгеновский дифрактометр Rigaku Smartlab SE (Япония) с медным катодом. Cu K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 кВ, 50 мА. Регулярные исследования выполнялись в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ и скоростью сканирования $5^\circ/\text{мин}$ в непрерывном режиме. В некоторых случаях с целью сбора максимального количества информации об образце использовался расширенный диапазон углов $2\theta = 10\text{--}130^\circ$ с шагом $0,005^\circ$ и скоростью сканирования $3^\circ/\text{мин}$.
- Станция рентгеноструктурного анализа (Белок/РСА) Курчатовского источника синхротронного излучения [116], оборудованная двумерным CCD-детектором Rayonix SX165 ($\lambda=0,75 \text{ \AA}$, Si монохроматор). Измерения проводились в геометрии пропускания, детектор располагался на расстоянии 150 мм от образца при угле отклонения $29,5^\circ$ от оси прямого пучка для максимизации угловой шкалы. Время съемки одного образца составляло 5 мин. Дифрактограммы переведены к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis [117], аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB $_6$ (NIST SRM 660a).

Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Фазовый состав определялся при помощи базы данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), а также Crystallography Open Database (COD). Анализ кристаллических структур с использованием метода уточнения Ритвельда выполнялся в

программе SmartLab Studio II. Визуализация структур выполнялась в программном пакете VESTA.

2.2.2 Растровая электронная микроскопия

Микроструктура порошковых и керамических образцов исследовалась с помощью РЭМ на микроскопе JEOL JSM 6390LA. Размер кристаллитов определялся по данным РЭМ с использованием программного обеспечения ImageJ.

2.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния и люминесценция

Исследование локальной структуры синтезированных керамических и порошковых образцов проводилось методом микро-спектроскопии КР на спектрометре SENTERRA (Bruker). В качестве источника возбуждения использовалось лазерное излучение с длиной волны 785 нм ($12738,85 \text{ см}^{-1}$). Мощность лазера, как правило, составляла 10 мВт; в случаях интенсивного сигнала мощность снижалась для предотвращения перегрузки детектора.

2.2.4 Термический анализ

Исследование термических эффектов и массовых изменений проводилось методом ДСК и ТГ на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449C (Германия) в интервале температур 50–1200 °С со скоростью нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в атмосферах кислорода и воздуха. Пробы массой ≈ 50 мг помещались в алундовые тигли.

В ряде случаев для идентификации процессов, ответственных за наблюдаемые термические эффекты, проводился *ex situ* эксперимент. Образцы порошков нагревались в том же анализаторе в атмосфере кислорода до температур, соответствующих началу и окончанию каждого эффекта на кривой ДСК, с последующим быстрым охлаждением. Фазовый состав промежуточных продуктов контролировался методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре.

2.3 Методы исследования транспортных свойств керамических материалов

2.3.1 *Четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе*

Общая электропроводность плотных керамических образцов измерялась четырехзондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур как в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}), так и в различных контролируемых газовых средах. Электрохимический кислородный насос и датчик были реализованы в виде двух симметрично расположенных пар платиновых электродов на внутренней и внешней поверхностях ячейки из стабилизированного оксида циркония. Для управления температурой и p_{O_2} внутри ячейки, а также для синхронного измерения сопротивления образца использовался автоматический микропроцессорный контроллер Zirconia-318. Температурный режим в печи поддерживался с точностью ± 1 °C с помощью Pt-Pt/Rh термопары, установленной в непосредственной близости от образца. На керамические образцы были нанесены четыре платиновые проволоки, выполняющие функции потенциальных и токовых зондов. Для обеспечения надежного электрического контакта соединения проволок покрывались платиновой пастой. На каждой температурной ступени образцы выдерживались в течение 1 часа для достижения равновесного состояния в диапазоне 500–900 °C. Через алундовую трубку во внутренний объем ячейки подавались следующие газовые среды:

- влажный водород ($p_{H_2O} = 0,02$ атм)
- влажный азот ($p_{H_2O} = 0,02$ атм)
- влажный воздух ($p_{H_2O} = 0,02$ атм)
- сухой воздух

Влажные среды создавались путем барботирования газов через воду при 25 °С ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ атм), а сухой воздух получался после прохождения через колонну с цеолитами.

Исследование зависимости транспортных свойств от парциального давления кислорода проводилось в диапазоне p_{O_2} от 10^{-18} до 0,21 атм при охлаждении от 900 до 700 °С с шагом изменения $\log p_{\text{O}_2}$, равным 0,5. Общая удельная электропроводность рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{lh}, \quad (12)$$

где L — расстояние между потенциальными зондами на образце, l и h — толщина и ширина образца, R — сопротивление образца.

2.3.2 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Для измерений электропроводности этим методом на образец, представляющий собой цилиндр диаметром ≈ 9 мм и высотой ≈ 3 мм наносились электроды вжиганием платиновой пасты ChemPur C3605 при температуре 950 °С, в течение 30 мин (см. рисунок 15). Импедансная спектроскопия проводилась при помощи потенциостата/гальваностата Р-40Х в частотном диапазоне от 0,1 Гц до 500 кГц при амплитуде сигнала 150 мВ в интервале температур 500–900 °С в сухом (для всех образцов) и влажном воздухе (для некоторых). Сухая атмосфера создавалась при прохождении воздушного потока через КОН ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ атм), а влажная – при прохождении воздушного потока через водяной сатуратор, выдерживаемый при 20 °С, что обеспечивало постоянную влажность 2,3% ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,023$ атм). Скорость потока воздуха составляла 130 мл/мин. С целью достижения равновесного состояния перед измерением проводимости образец выдерживался при каждой температуре в течение по меньшей мере 40 мин.

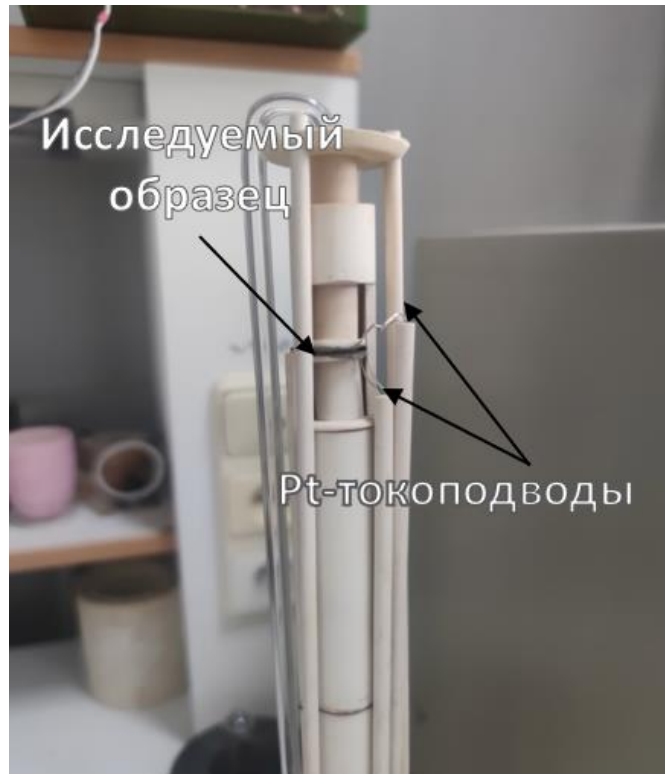


Рисунок 15 — Фотография измерительной ячейки для импедансной спектроскопии

3 Синтез, кристаллическая структура и свойства вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

3.1 Синтез и структура вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

Синтез вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), рассмотренных в этой главе, проводился методом твердофазного синтеза с предварительной МА в шаровой мельнице SPEX 8000M. Полученные порошки прессовались в таблетки и отжигались в воздушной среде при 1450–1600 °С для завершения реакции.

Первые попытки получить $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$) отжигом при температуре 1600 °С оказались неудачными. Такая высокая температура привела к подплавлению образцов, и поэтому их синтез проводился при более низкой температуре 1450 °С. Вольфрамат самария $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ удалось синтезировать при температуре 1600 °С, однако, как выяснилось после исследования микроструктуры, на его поверхности также были видны следы плавления. Другие вольфраматы более мелких РЗЭ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) были успешно получены после отжига при 1600 °С.

На рисунке 16 представлены дифрактограммы синтезированных вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), снятые на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Полученные картины подтверждают схожесть кристаллической структуры для всего ряда. Индексация основных рефлексов выполнена в соответствии с ромбоэдрической моделью, предложенной в работе Маккарти [6]. Анализ дифрактограмм выявляет систематическое изменение в зависимости от ионного радиуса лантаноида. Для соединений с малыми катионами ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), а также в меньшей степени для $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, наблюдаются слабые сверхструктурные отражения. Для вольфраматов с крупными катионами ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) сверхструктурные рефлексы на полученных дифрактограммах не обнаружены. Кроме того, с уменьшением

ионного радиуса Ln^{3+} наблюдается закономерный сдвиг всех рефлексов в область больших углов, что свидетельствует о сокращении межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки.

В таблице 1 представлены параметры ромбоэдрических ячеек, рассчитанные на основе индексации Маккарти [6] с использованием только нерасщепленных рефлексов. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными. Как можно заметить, объем ячейки для $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, (с наибольшим по размеру ионом Ln^{3+} среди рассмотренных в работе) превышает объем $\text{Yb}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (с наименьшим ионом) в 1,14 раза. Столь значительное изменение параметров решетки должно оказывать существенное влияние на физико-химические свойства исследуемых вольфраматов.

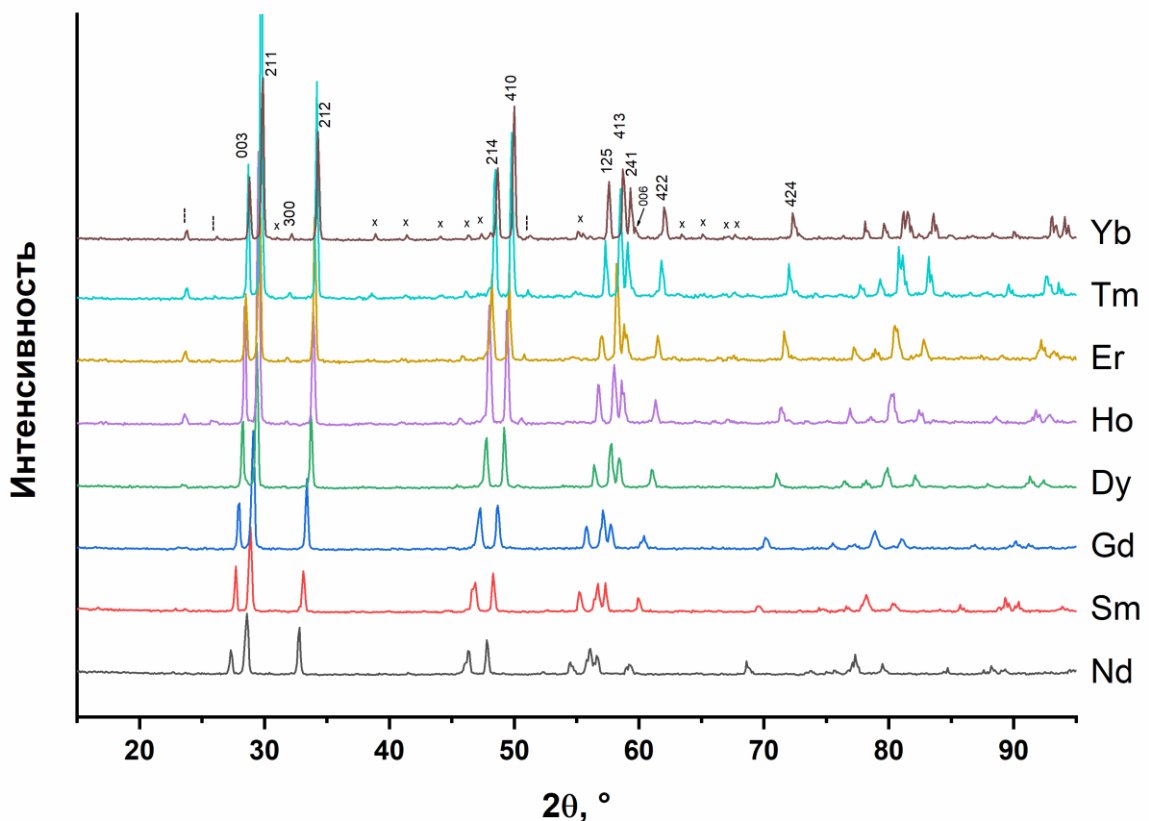


Рисунок 16 — Дифрактограммы вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) [118]. Символом «----» отмечены пики, зафиксированные в работе [6], но оставшиеся не проиндексированными, а символами «x» — рефлексы, отсутствующие в работе [6]

Однако, как отмечалось в Главе 1, такое описание является ограниченным и не отражает истинной симметрии соединений, особенно для элементов с большим ионным радиусом, у которых наблюдается значительное расщепление основных рефлексов. Для детального исследования структурных искажений и выбора адекватной структурной модели было решено провести дополнительные исследования с использованием монохроматического синхротронного излучения высокой разрешающей способности ($\lambda = 0,75 \text{ \AA}$). В качестве объектов были выбраны $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, наиболее склонные к искажениям, а также $\text{Tm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ — для сравнения. Из дифрактограмм, полученных с использованием синхротронного излучения (см. рисунок 17), следует, что для вольфрамов с крупными катионами ($\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$) наблюдается расщепление основных дифракционных пиков, что свидетельствует об искажении исходной ромбоэдрической симметрии. Наиболее интенсивный рефлекс, индексируемый в ромбоэдрической модели как отражение (211), для этих соединений четко разделен.

Таблица 1 — Параметры элементарных ячеек $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), рассчитанные по ромбоэдрической модели R3m

| Соединение | Параметры ячейки [6] | | Параметры ячейки [118] | | |
|---|----------------------|------------------|------------------------|------------------|--------------------|
| | $a, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $a, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ |
| $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 10,055(3) | 9,762(6) | 10,049(4) | 9,775(8) | 854,8(7) |
| $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,963(5) | 9,622(8) | 9,952(3) | 9,645(6) | 827,2(5) |
| $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,894(4) | 9,600(4) | 9,883(4) | 9,551(8) | 807,9(7) |
| $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,787(2) | 9,465(3) | 9,784(2) | 9,440(4) | 782,5(3) |
| $\text{Ho}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,748(2) | 9,402(3) | 9,734(4) | 9,403(8) | 771,6(6) |
| $\text{Er}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,735(1) | 9,347(2) | 9,715(5) | 9,39(1) | 767,3(8) |
| $\text{Tm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,688(1) | 9,318(1) | 9,682(4) | 9,302(8) | 755,2(6) |
| $\text{Yb}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ | 9,654(1) | 9,263(1) | 9,636(3) | 9,295(6) | 747,3(5) |

Степень расщепления закономерно увеличивается с ростом ионного радиуса Ln^{3+} , достигая максимума для неодима. Учитывая, что структурные искажения носят систематический характер в ряду лантаноидов, для корректного описания кристаллической структуры всего семейства $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ была применена моноклинная модель, предложенная ранее для оксинитрида гадолиния $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33-x}\text{N}_y$ [62].

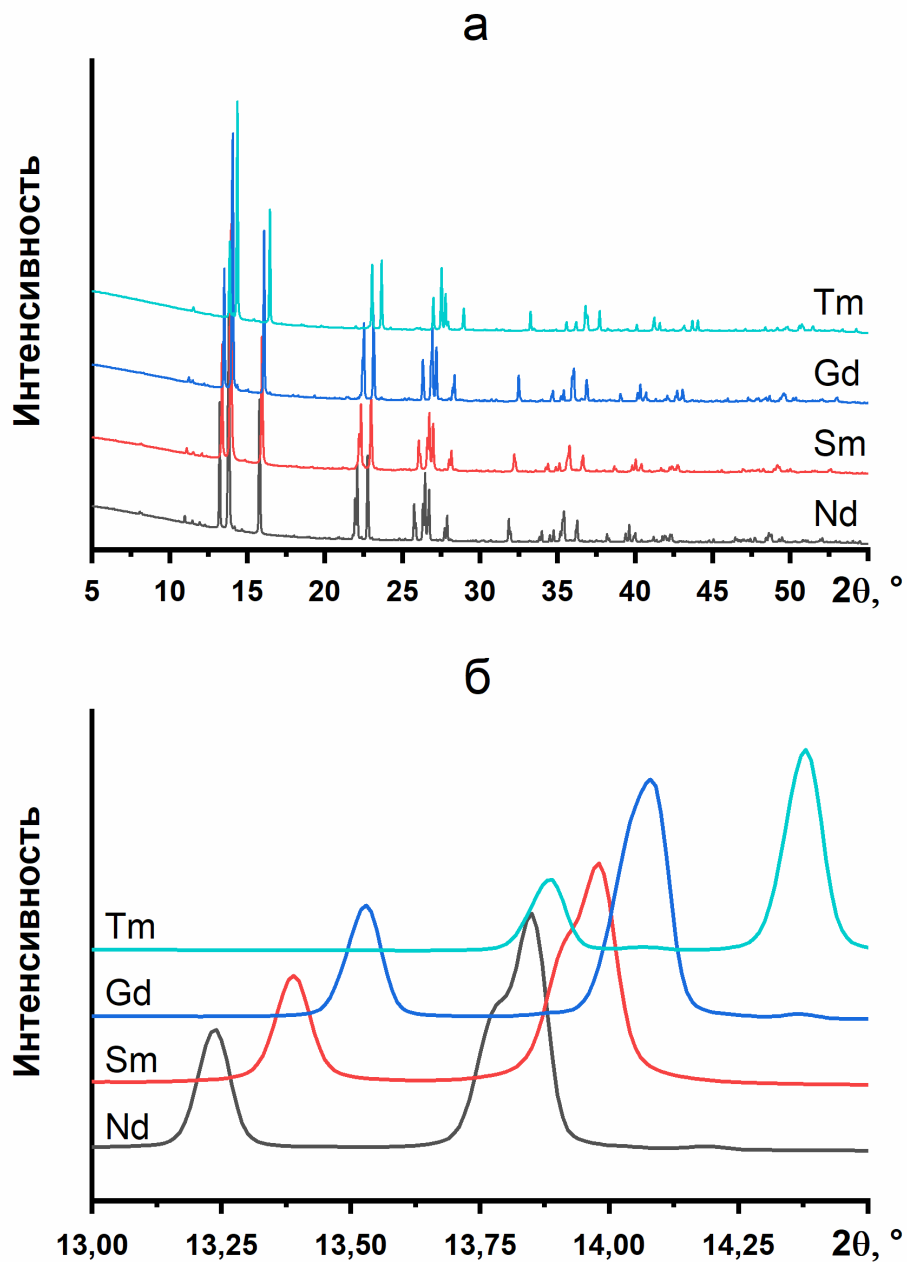


Рисунок 17 — Дифрактограммы вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tm}$), полученные на синхротроне ($\lambda=0,75 \text{ \AA}$, Si монохроматор): а — общий вид; б — увеличенная область наиболее интенсивного пика

Кристаллическая структура была уточнена по методу Ритвельда на основе моноклинной объемно-центрированной модели (пр. гр. $I2/m$, №12). Расчитанные дифракционные профили демонстрируют хорошее соответствие экспериментальным данным ($R_{wp} < 5,5\%$ для всех образцов, включая $Tm_{14}W_4O_{33}$ (см. рисунок 18, таблицу 2). Это подтверждает, что моноклинная

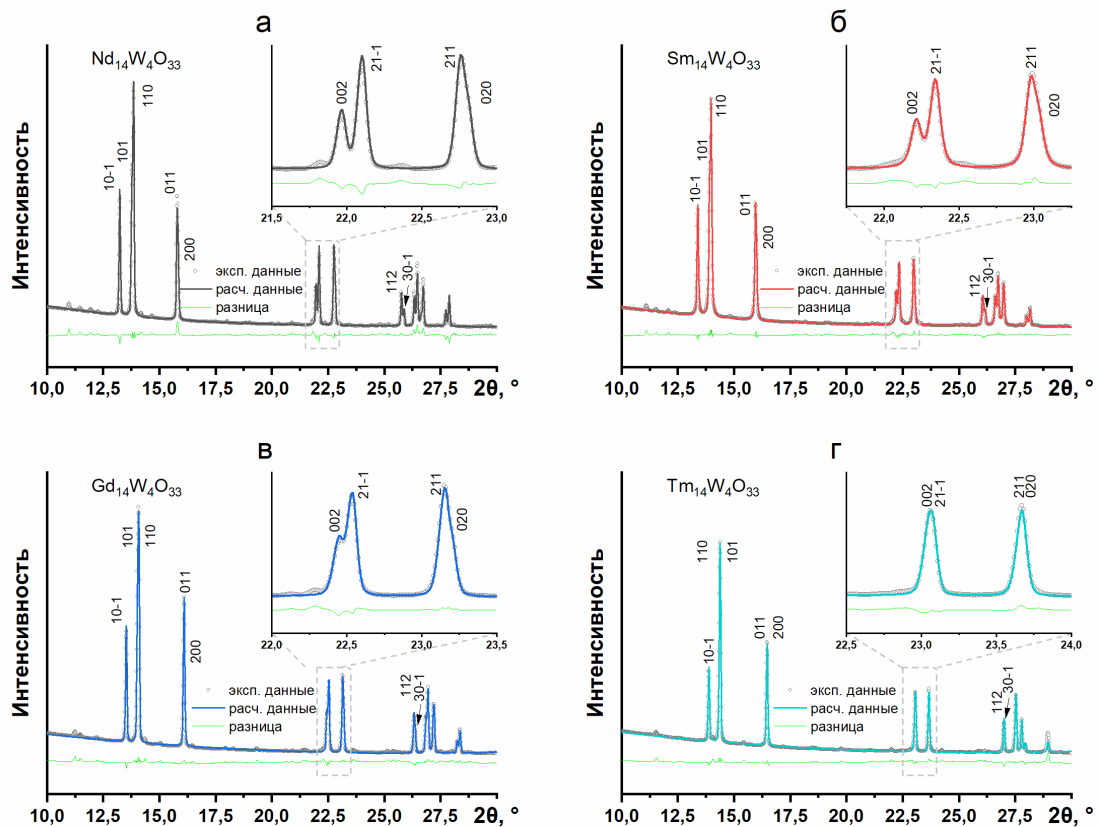


Рисунок 18 — Результаты уточнения дифракционных профилей вольфраматов $Ln_{14}W_4O_{33}$ по методу Ритвельда: а — $Ln = Nd$; б — Sm ; в — Gd , г — Tm

Таблица 2 — Параметры моноклинной элементарной ячейки вольфраматов $Ln_{14}W_4O_{33}$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Tm$), уточненные по методу Ритвельда с использованием данных с синхротрона

| Ln | R^{3+}_{VIII} , Å | a , Å | b , Å | c , Å | β , $^\circ$ | V , Å^3 |
|------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Nd | 1,109 | 5,453 | 3,795 | 3,943 | 92,390 | 81,523 |
| Sm | 1,079 | 5,396 | 3,758 | 3,897 | 92,291 | 78,967 |
| Gd | 1,053 | 5,360 | 3,732 | 3,860 | 92,177 | 77,164 |
| Tm | 0,994 | 5,244 | 3,659 | 3,762 | 92,053 | 72,124 |

модель является универсальной для всего ряда $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, в отличие от ограниченной ромбоэдрической модели, которая адекватно описывала лишь $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Er–Lu). Изменение параметров элементарной ячейки подчиняется правилу Вегарда (см. рисунок 19), т.е. наблюдается строгая линейная зависимость между параметрами и ионным радиусом Ln^{3+} . Уменьшение ионного радиуса от 1,109 Å (Nd) до 0,994 Å (Tm) приводит к уменьшению угла моноклинного искажения β с $92,39^\circ$ до $92,05^\circ$, что на дифрактограммах проявляется в виде сближения расщепленных пиков вплоть до их полного слияния в случае $\text{Tm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$.

Однако, как отмечалось ранее, не смотря на универсальность моноклинная модель не описывает сверхструктурные рефлексы, наблюдаемые на дифрактограммах. Эти дополнительные отражения возникают вследствие упорядочения катионов Ln^{3+} и W^{6+} , а также локализации кислородных вакансий. Можно предположить, что ионы вольфрама, в отличие от ионов лантаноидов, имеют пониженное КЧ, и для его компенсации вакансии в кислородной под решетке образуют упорядоченную сверхструктуру.

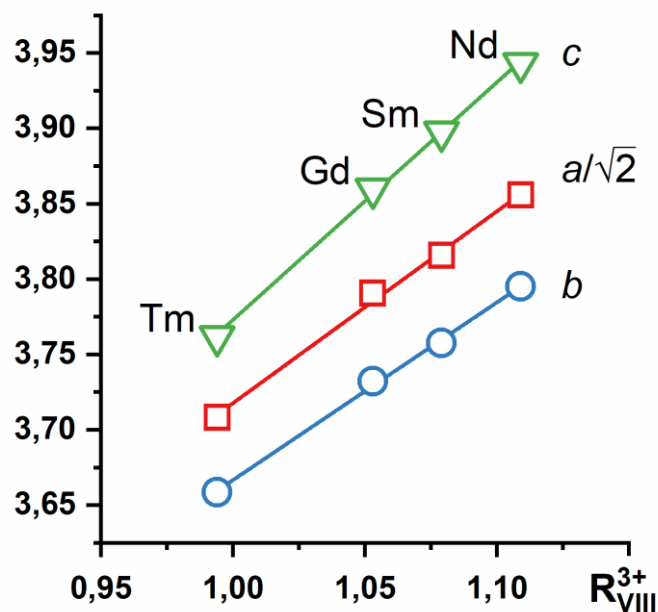


Рисунок 19 — Зависимость параметров a, b и c моноклинной элементарной ячейки $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ от ионного радиуса РЗЭ R_{VII}^{3+} , входящего в состав. Все величины указаны в Å

Это означает, что истинная элементарная ячейка соединений $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ существенно больше предложенной моноклинной ячейки, которая является ее субъячейкой. Визуализация структуры (например, в виде проекции на рисунке 20) наглядно демонстрирует ее близкое родство со структурой флюорита, что позволяет окончательно классифицировать вольфраматы $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ как соединения с упорядоченной дефектной структурой флюоритного типа.

Аналогичное явление структурной сложности наблюдалось в родственных молибдатах состава $\text{La}_{5.4}\text{MoO}_{11.1}$ [119]. В этих соединениях кристаллическая структура критически зависела от скорости охлаждения: закалка в жидкий азот приводила к кубической фазе, а охлаждение со скоростью $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ — к образованию двух различных ромбоэдрических модификаций (R1 и R2), на дифрактограммах которых также присутствовали слабые сверхструктурные рефлекссы. С помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифракции нейтронов было установлено, что фаза R1 описывается ячейкой $7\cdot7\cdot1$ (объем $> 6500\text{ \AA}^3$), а фаза R2 — ячейкой $5\cdot5\cdot5$ (объем $> 3200\text{ \AA}^3$) относительно исходной кубической субъячейки. Таким образом, для окончательного решения структуры $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ требуются аналогичные методы высокого разрешения, что выходит за рамки данной работы.

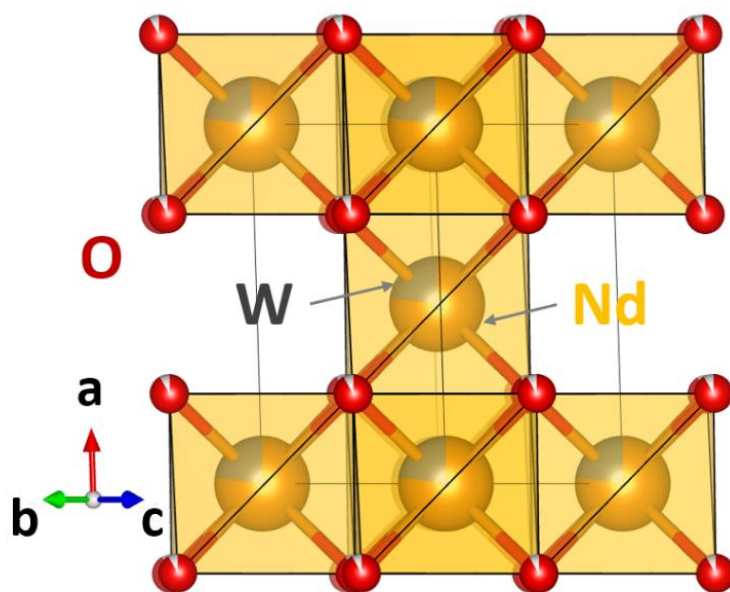


Рисунок 20 — Проекция моноклинной кристаллической структуры $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ на плоскость $[011]$

На рисунке 21 представлены микрофотографии поверхностей керамик $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), полученные без предварительной подготовки образцов. Анализ микрофотографий выявил различия в микроструктуре в зависимости от катиона лантаноида. Для вольфраматов неодима, самария, диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия характерно образование крупных зерен до 10-15 мкм. В то же время, керамики на основе гадолиния и тулия отличаются более мелкозернистой микроструктурой. Особого внимания требует образец $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, на микрофотографии которого наблюдаются признаки плавления. К таким признакам относятся сферическая (шарообразная) форма некоторых гранул и наличие блестящей поверхности, что также было заметно визуально без увеличения. Данный факт указывает на то, что температура синтеза для этого состава приближалась к температуре солидуса.

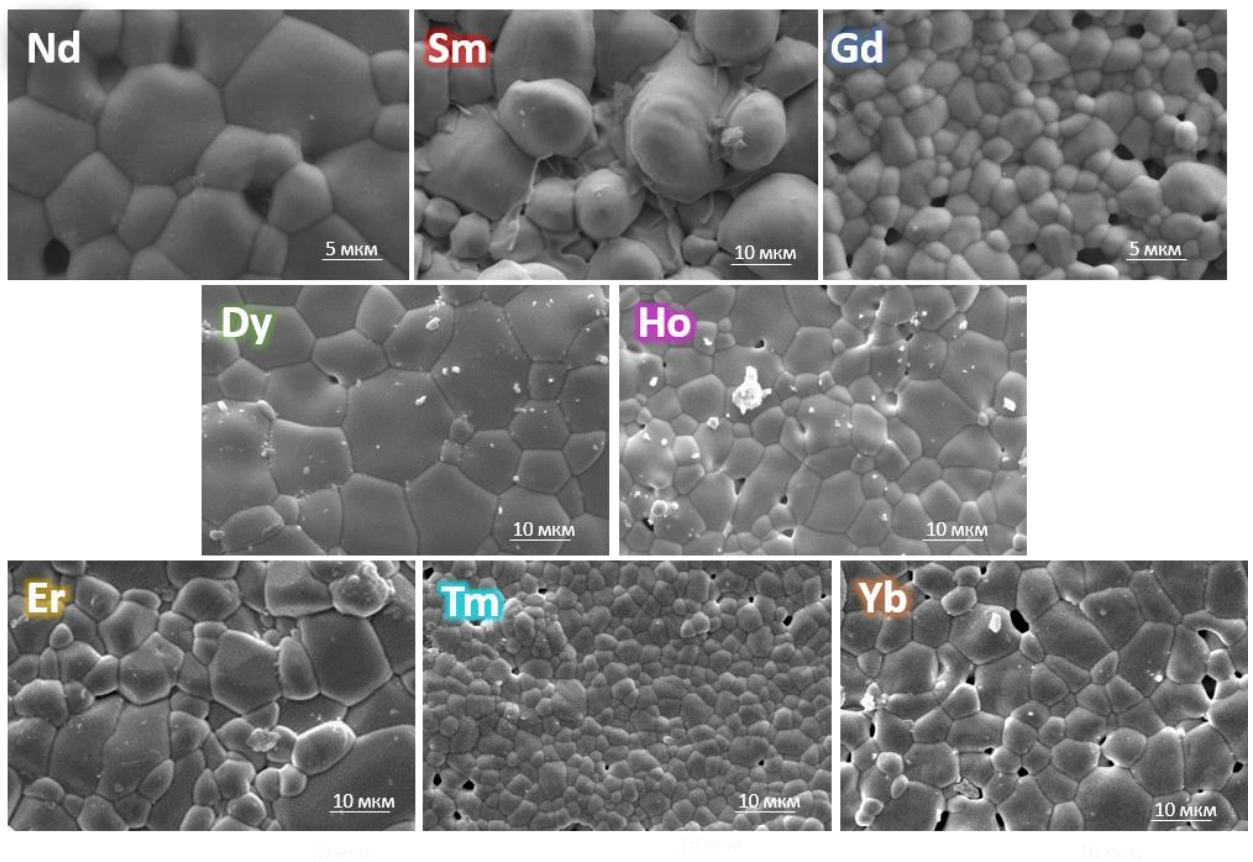


Рисунок 21 — Микроструктура керамик $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ [118]

Локальная структура вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) также исследовалась методом КР-спектроскопии. Однако для части образцов проведение анализа оказалось невозможным из-за интенсивной люминесценции, полностью маскирующей рамановский сигнал. Интенсивность фоновой люминесценции в значительной степени определялась режимом синтеза образцов. Наиболее показательным является пример вольфрамата самария: образец $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, синтезированный при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов, демонстрировал интенсивную люминесценцию, которая делала невозможной регистрацию рамановского спектра. В то же время для образца, полученного при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 4 часа, фоновое свечение было незначительным, что позволило получить рамановский спектр удовлетворительного качества.

Анализ спектров (см. рисунок 22а) выявляет кардинальное различие в характере излучения образцов. Для образца, полученного вблизи температуры плавления, наблюдается экстремально интенсивный широкополосный сигнал в области $1000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, на несколько порядков превосходящий сигнал низкотемпературного аналога. В то же время, в низкочастотной области ($100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), где проявляются колебательные моды решетки, данный образец, напротив, дает значительно менее выразительный спектр с малым количеством четких полос (см. рисунок 22б).

Аналогичная картина интенсивной люминесценции была зарегистрирована и для вольфраматов неодима и гадолиния, синтезированных при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов (см. рисунок 23). Наличие столь сильного сигнала позволяет предположить, что для данных составов температура $1450\text{ }^\circ\text{C}$ также находится вблизи их температуры плавления, вызывая схожие структурные изменения, что и в случае самариевого вольфрамата.

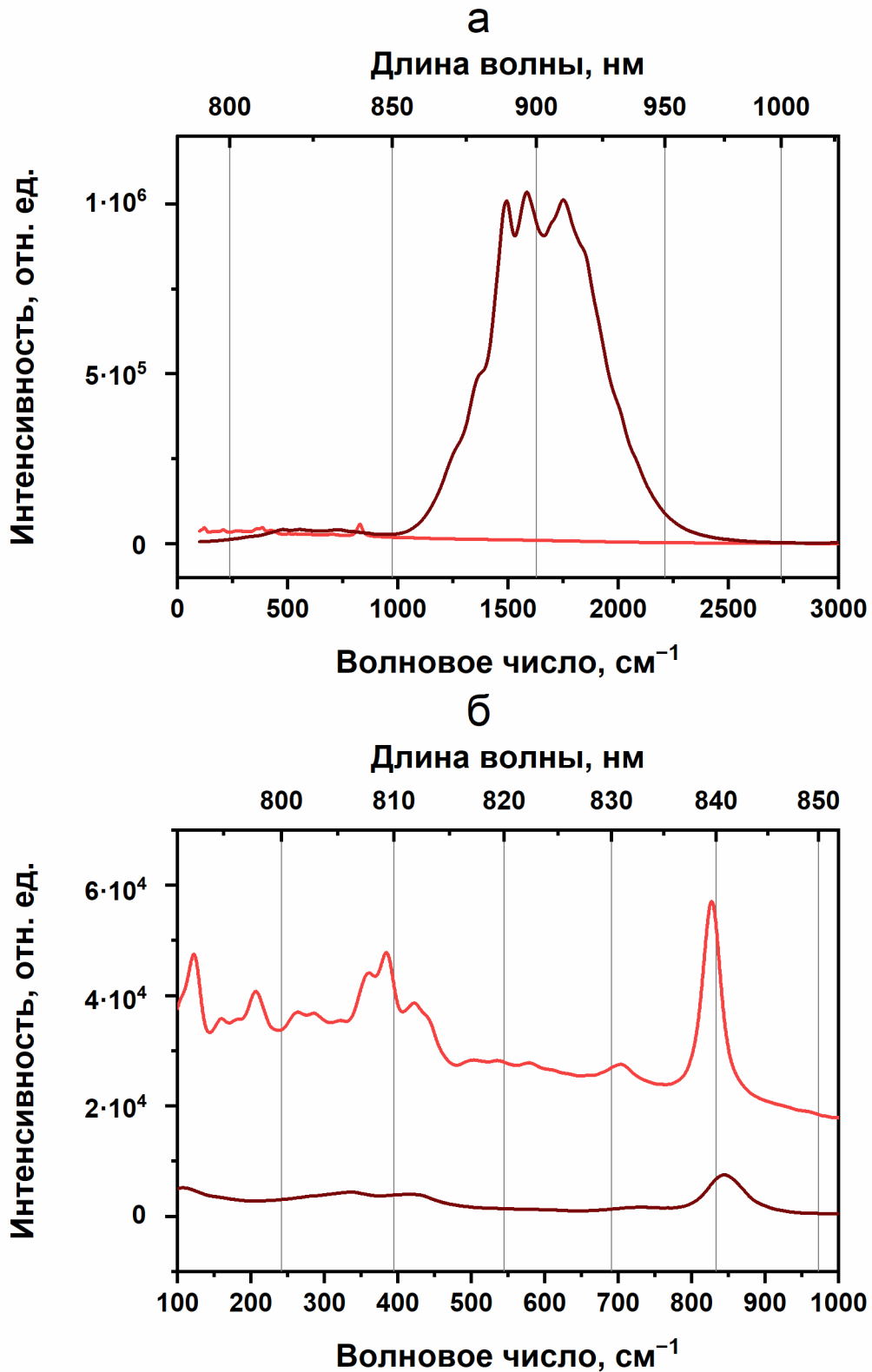


Рисунок 22 — Совмещенный КР-спектр и люминесценции $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, синтезированного при различных температурах [118]: а — общий вид; б — низкочастотная область. Красная кривая — образец, полученный отжигом при 1500 °С в течение 4 ч, коричневая — при 1600 °С в течение 3ч

Особенно показателен пример керамики $Gd_{14}W_4O_{33}$: интенсивность люминесценции оказалась настолько высока, что для регистрации спектра мощность возбуждающего лазерного излучения потребовалось снизить с 10 мВт до 1 мВт во избежание перегрузки детектора. Образец $Tm_{14}W_4O_{33}$ не демонстрировал выраженного люминесцентного пика в области $1000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, однако его спектр в рамановской области ($100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) обладал аномально высокой интенсивностью — в несколько раз превышающей интенсивность спектров других вольфрамов. При этом форма спектра $Tm_{14}W_4O_{33}$ оказалась схожей с формой спектра $Gd_{14}W_4O_{33}$, для которого было надежно установлено наличие интенсивной люминесценции в этой же области. Это сходство позволяет предположить, что сигнал от $Tm_{14}W_4O_{33}$ также содержит существенный вклад паразитной люминесценции, которая не проявляется в виде отдельного пика, но маскируется под усиленный рамановский сигнал.

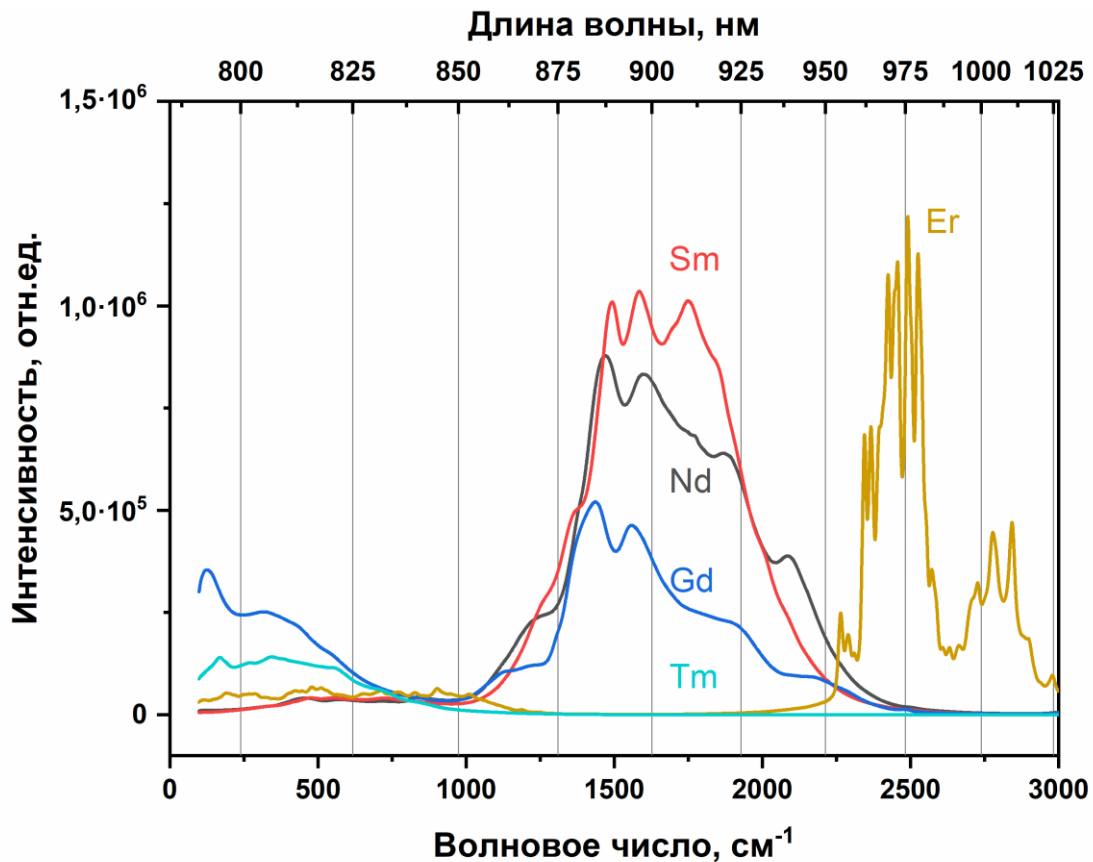


Рисунок 23 — Совмещенный КР-спектр и люминесценции $Ln_{14}W_4O_{33}$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Er, Tm$) [118]

Спектр соединения $\text{Er}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ кардинально отличается от спектров других вольфраматов. Наиболее интенсивные и узкие полосы наблюдаются в интервале $2250\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, что соответствует ближней инфракрасной области ($950\text{--}1025\text{ нм}$). Данное излучение характерно для внутрицентровых f-f переходов иона Er^{3+} , в частности, для перехода ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ [120,121].

В работе [120] представлены рамановские спектры ряда оксидов РЗЭ ($\text{Ln} = \text{Eu}\text{--}\text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$), записанные с использованием лазеров с длинами волн возбуждения 532 нм и 785 нм . Сравнительный анализ спектров, полученных на двух разных лазерах, позволил авторам идентифицировать истинные рамановские полосы по повторяющимся пикам. Было установлено, что спектры Gd_2O_3 , Er_2O_3 и Tm_2O_3 , снятые с возбуждением на длине волны 785 нм , содержат ложные полосы в интервале $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, обусловленные люминесценцией. В случае Ho_2O_3 , напротив, множественные люминесцентные пики наблюдались при возбуждении на длине волны 532 нм и отсутствовали при использовании лазера с длиной волны 785 нм . Для Dy_2O_3 при возбуждении на длине волны 785 нм также были зарегистрированы слабые люминесцентные пики в областях 200 и 900 см^{-1} , однако их интенсивность была существенно ниже, чем у других оксидов. Спектр Yb_2O_3 в интервале $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ не содержал ложных полос. Таким образом, для анализа локальной структуры методом КР-спектроскопии были отобраны образцы $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$), не демонстрирующие интенсивной люминесценции, которая могла бы маскировать колебательные моды (см. рисунок 24).

В литературе представлены обширные данные по рамановской спектроскопии различных вольфраматов [37,122–128]. Структурные типы этих соединений отличаются от исследуемых в данной работе, однако наблюдаемое сходство их спектров свидетельствует о наличии общих локальных структурных мотивов. Полосы в области $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям (симметричным и асимметричным) мостиковых связей $\text{W}\text{--}\text{O}\text{--}\text{W}$. Полосы в интервале $350\text{--}450\text{ см}^{-1}$ характерны для деформационных колебаний

терминальных связей $W=O$ в октаэдрах WO_6 . Низкочастотные полосы в области $100\text{--}350\text{ см}^{-1}$ относятся к внешним трансляционным модам решетки, связанным с колебаниями катионов РЗЭ $\nu(Ln-O)$.

Проведенный анализ демонстрирует схожесть рамановских спектров исследованных вольфраматов $Ln_{14}W_4O_{33}$ ($Ln = Sm, Dy, Ho, Yb$). Это свидетельствует об идентичности их структуры не только в дальнем порядке (что было установлено методом рентгеновской дифракции), но и в ближнем порядке. Практическое совпадение спектров для соединений с наибольшим (Sm) и наименьшим (Yb) ионными радиусами подтверждает изоструктурность всего исследуемого семейства. При этом с уменьшением ионного радиуса РЗЭ наблюдается закономерный высокочастотный сдвиг наиболее интенсивной полосы с 843 см^{-1} (Sm) до 864 см^{-1} (Yb). Увеличение частоты колебания указывает на укорочение и упрочнение соответствующих химических связей $W-O$, что согласуется с общим сжатием кристаллической решетки.

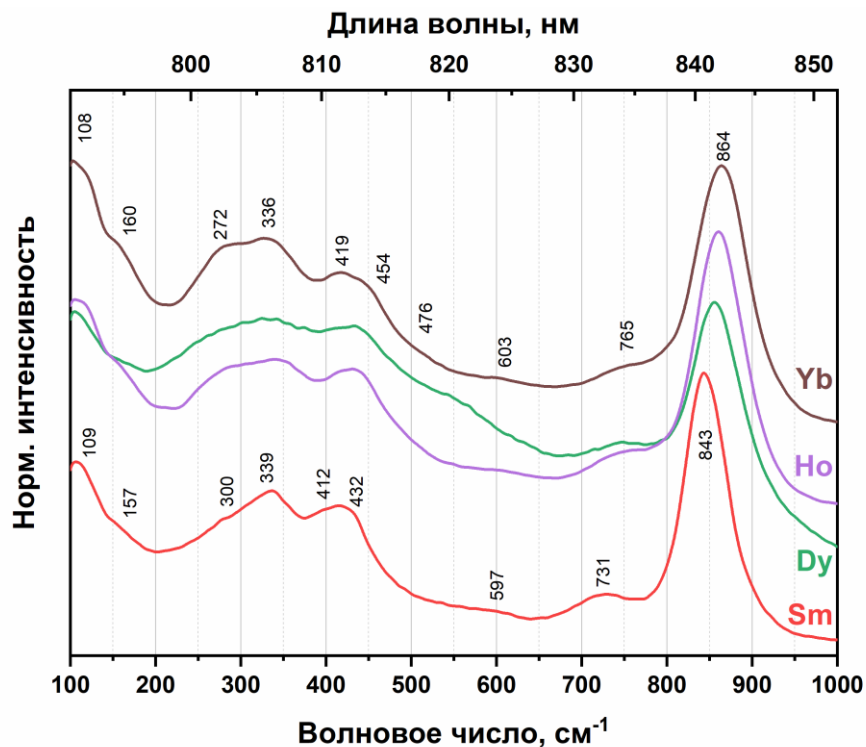


Рисунок 24 — КР-спектры $Ln_{14}W_4O_{33}$ ($Ln = Sm, Dy, Ho, Yb$) [118]

3.2 Исследование проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

Электропроводность серии вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ исследована четырехзондовым методом на постоянном токе в различных газовых средах: сухой воздух, влажный воздух, влажный азот и влажный водород (см. рисунки 25–27). Установлено, что при $700\text{ }^\circ\text{C}$ проводимость всех рассмотренных материалов в восстановительной среде ($\text{H}_2+2\% \text{H}_2\text{O}$) на 0,5–3,0 порядка величины выше, чем в окислительных условиях при $700\text{ }^\circ\text{C}$. При этом значения энергии активации в восстановительных условиях оказываются заметно ниже для всех образцов (см. таблицу 3). Склонность к восстановлению усиливается с уменьшением ионного радиуса лантаноида. В результате $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ проявляет наибольшую устойчивость к восстановительной атмосфере среди всего ряда соединений $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

С другой стороны, различие в значениях проводимости в средах сухого и влажного воздуха для всех вольфраматов является незначительным (см. таблицу 4). Этот факт свидетельствует об отсутствии существенного протонного вклада в общую проводимость в данных условиях.

В среде сухого воздуха электропроводность соединений $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ заметно зависит от ионного радиуса РЗЭ (см. рисунок 28а). Наблюдается следующая закономерность: максимальная проводимость характерна для $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, после чего ее значение монотонно снижается с уменьшением радиуса катиона вплоть до $\text{Er}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. Однако для элементов с наименьшими радиусами эта тенденция нарушается. Проводимость $\text{Tm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ приблизительно в два раза выше, чем у $\text{Er}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. При дальнейшем переходе к $\text{Yb}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (катион с наименьшим радиусом в ряду) значение проводимости вновь снижается, занимая промежуточное положение между значениями для соединений Ho и Dy .

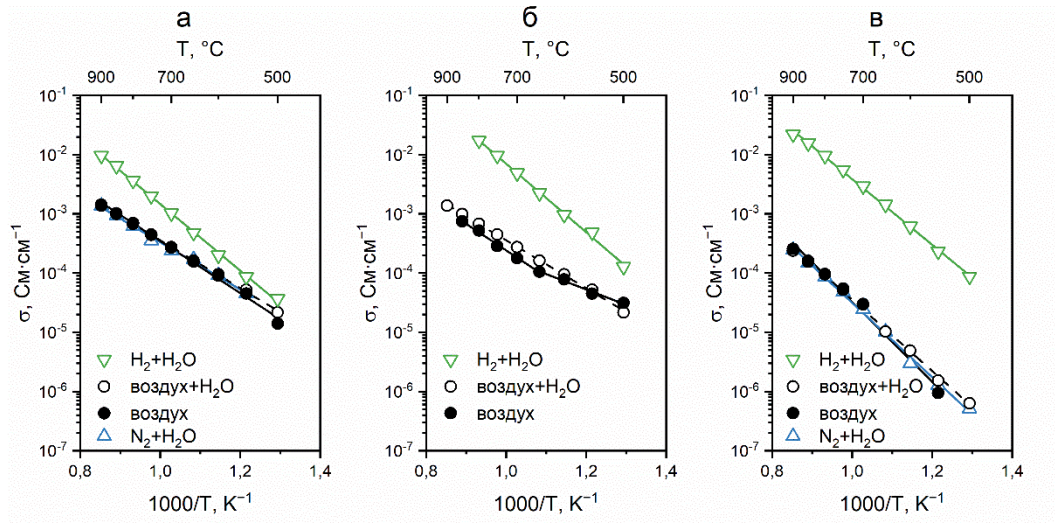


Рисунок 25 — Аррениусовские зависимости проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в различных газовых средах [118]: а — $\text{Ln} = \text{Nd}$; б — Sm ; в — Gd

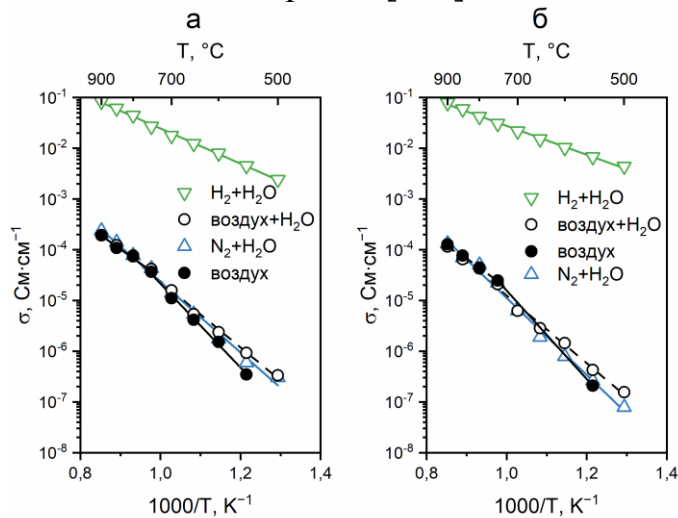


Рисунок 26 — Аррениусовские зависимости проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в различных газовых средах [118]: а — $\text{Ln} = \text{Dy}$; б — Ho

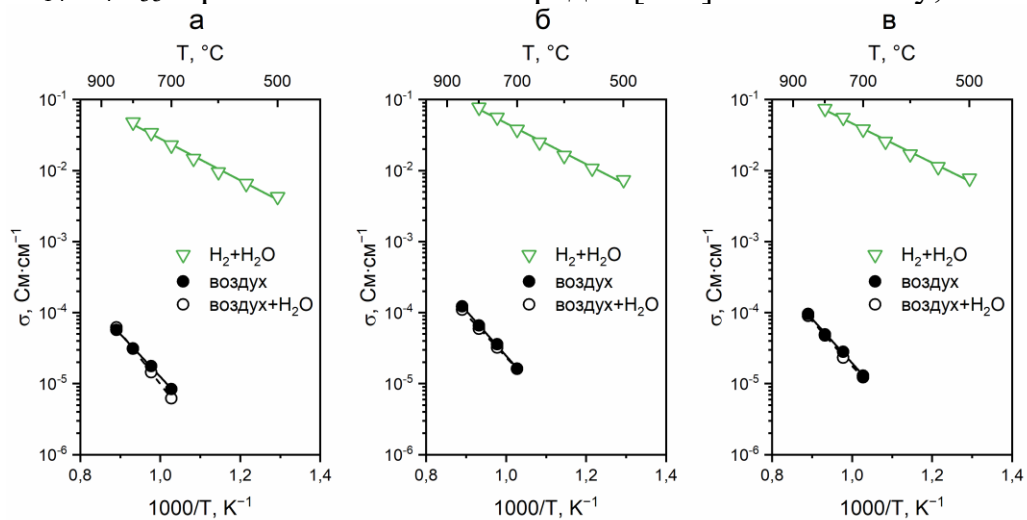


Рисунок 27 — Аррениусовские зависимости проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в различных газовых средах [118]: а — $\text{Ln} = \text{Er}$; б — Tm ; в — Yb

Таблица 3 — Энергии активации проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в различных газовых средах, эВ [118]

| | Сухой воздух | Влажный воз- дух | Влажный азот | Влажный водород |
|----|--|---------------------|--------------|--------------------|
| Nd | 0,87 | 0,79 | 0,80 | 1,11 |
| Sm | 0,89 при 650–850 °С 0,52 при 500–650 °С | 0,80 | - | 1,15 |
| Gd | 1,07 при 700–900 °С | 1,20 | 1,25 | 1,10 |
| Dy | 1,12 при 700–900 °С 1,64 при 500–700 °С | 1,29 | 1,38 | 0,69 |
| Ho | 1,14 при 700–900 °С | 1,32 | 1,50 | 0,56 |
| Er | 1,19 при 700–900 °С | 1,45 | - | 0,58 |
| Tm | 1,26 при 700–900 °С | 1,19 | - | 0,57 |
| Yb | 1,24 при 700–900 °С | 1,26 | - | 0,55 |

Таблица 4 — Проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в различных газовых средах при 700 °С, См/см [118]

| | Сухой воздух | Влажный воздух | Влажный азот | Влажный водород |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Nd | $2,71 \cdot 10^{-4}$ | $2,74 \cdot 10^{-4}$ | $2,37 \cdot 10^{-4}$ | $1,02 \cdot 10^{-3}$ |
| Sm | $1,79 \cdot 10^{-4}$ | $2,06 \cdot 10^{-4}$ | - | $4,88 \cdot 10^{-3}$ |
| Gd | $2,95 \cdot 10^{-5}$ | $2,99 \cdot 10^{-5}$ | $2,45 \cdot 10^{-5}$ | $2,94 \cdot 10^{-3}$ |
| Dy | $1,11 \cdot 10^{-5}$ | $1,59 \cdot 10^{-5}$ | $1,39 \cdot 10^{-5}$ | $1,77 \cdot 10^{-2}$ |
| Ho | $1,24 \cdot 10^{-5}$ | $6,27 \cdot 10^{-6}$ | $6,27 \cdot 10^{-6}$ | $2,17 \cdot 10^{-2}$ |
| Er | $8,28 \cdot 10^{-6}$ | $6,20 \cdot 10^{-6}$ | - | $2,27 \cdot 10^{-2}$ |
| Tm | $1,61 \cdot 10^{-5}$ | $1,62 \cdot 10^{-5}$ | - | $3,78 \cdot 10^{-2}$ |
| Yb | $1,29 \cdot 10^{-5}$ | $1,23 \cdot 10^{-5}$ | - | $3,82 \cdot 10^{-2}$ |

Во влажной восстановительной среде картина обратная (см. рисунок 28б). $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ обладает наименьшей проводимостью, которая, напротив, увеличивается с уменьшением размера лантаноида. В этих условиях от общего тренда отклоняется $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (его проводимость меньше проводимости $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$). Кроме того, температурные зависимости проводимости для пар соединений $\text{Ho}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}/\text{Er}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Tm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}/\text{Yb}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ практически идентичны.

Энергия активации электропроводности в ряду $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ демонстрирует выраженную зависимость от ионного радиуса РЗЭ (см. рисунок 29). В условиях сухого воздуха, где перенос заряда, как правило, осуществляется посредством ионов кислорода, с уменьшением ионного радиуса от Nd к Yb энергия активации проводимости возрастает, а сама проводимость снижается.

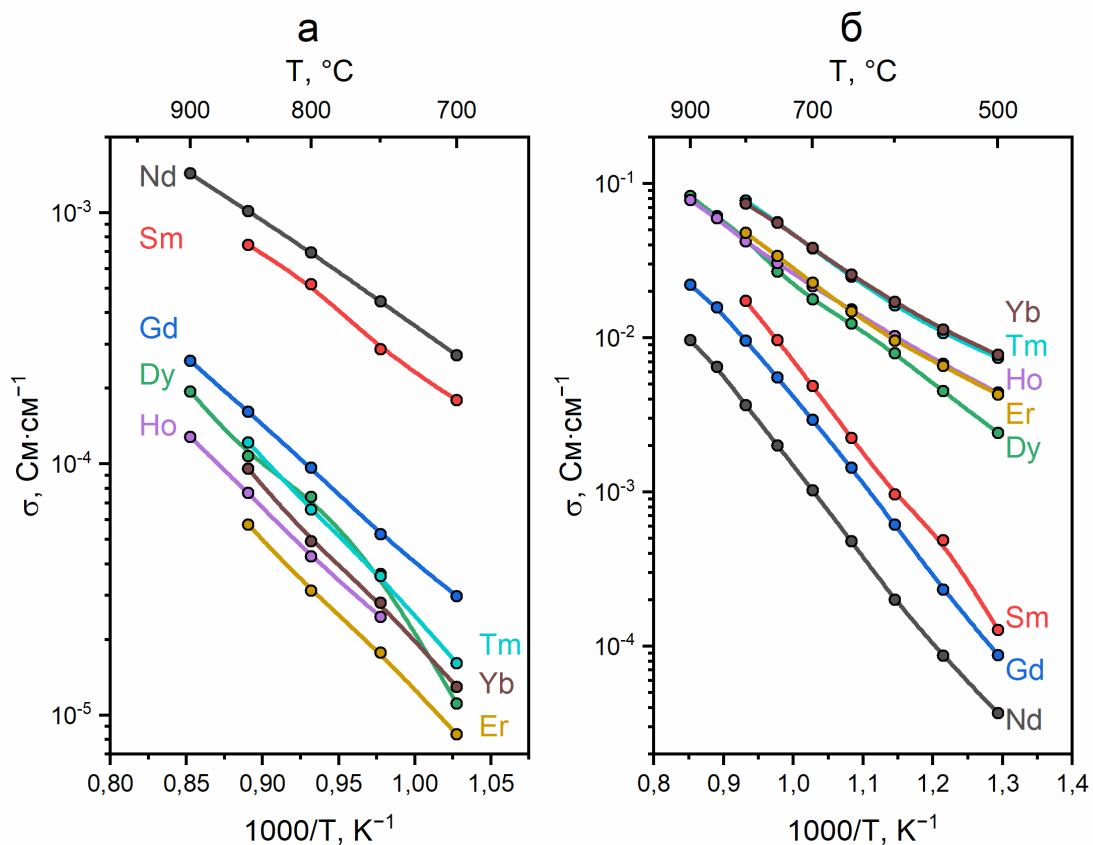
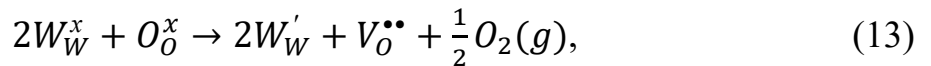


Рисунок 28 — Температурные зависимости проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в различных газовых средах [118]: а — сухой воздух; б — влажный водород

Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в предыдущем разделе: уменьшение радиуса катиона Ln^{3+} приводит к сжатию кристаллической решетки и, как следствие, к сокращению свободного объема, необходимого для миграции ионов кислорода. Повышение энергетического барьера для их перемещения закономерно объясняет наблюдаемый рост энергии активации.

В среде влажного водорода возможно появление вклада проводимости n-типа в транспортные процессы. Во-первых, в восстановительных условиях возможно понижение степени окисления вольфрама [129,130], при этом появляется электрон, локализованный на атоме вольфрама согласно следующему квазихимическому уравнению



где O_O^x — анион кислорода в регулярной позиции, $V_O^{\bullet\bullet}$ — кислородная вакансия, W_W^x — катион W^{6+} в регулярной позиции, W_W' — катион W^{5+} в регулярной позиции.

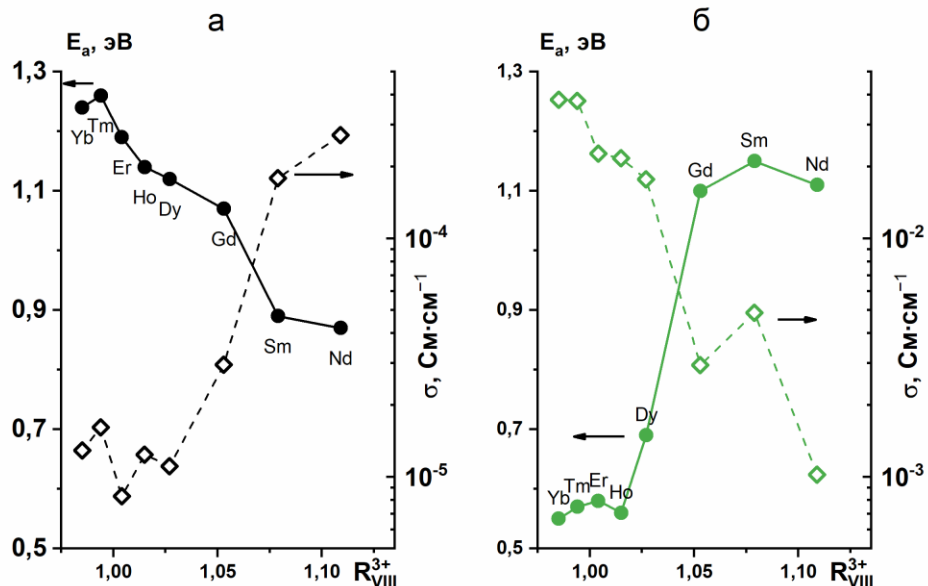
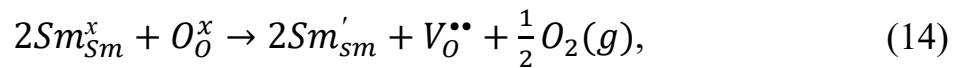


Рисунок 29 — Зависимость энергии активации E_a и проводимости σ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ от ионного радиуса РЗЭ R_{VIII}^{3+} , входящего в состав $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, в различных газовых средах [118]: а — сухой воздух; б — влажный водород

Во-вторых, из рассмотрения были намеренно исключены катионы Ce, Pr, Tb (склонные к переходу 3+/4+), Eu (2+/3+), однако для ионов Sm [131], Yb [132,133] также возможна стабилизация степеней окисления +2 в восстановительных условиях. Понижение их степени окисления, наряду с аналогичным процессом для вольфрама, может вызывать появление дополнительного электрона:



где Sm_{Sm}^x — катион Sm^{3+} , Sm'_{Sm} — катион Sm^{2+} .

Процессы, описываемые уравнениями (13) и (14), также демонстрируют зависимость от ионного радиуса РЗЭ. Вольфраматы, содержащие катионы с меньшим радиусом ($Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb$), восстанавливаются в среде влажного водорода значительно легче по сравнению с соединениями, содержащими более крупные катионы ($Ln = Nd, Sm, Gd$). Эта закономерность согласуется с концепцией основности оксидной матрицы. Уменьшение ионного радиуса Ln^{3+} снижает основность кислородных ионов, делая их более лабильными и склонными к удалению из решетки в восстановительной среде.

Более глубокое понимание процессов, ответственных за рост проводимости в этих условиях, было получено при исследовании зависимости электропроводности от парциального давления кислорода. Данные, представленные на рисунках 30 и 31, хорошо согласуются с выводами, сделанными по результатам измерений в различных газовых средах.

К первой группе соединений со схожими транспортными свойствами относятся вольфраматы $Nd_{14}W_4O_{33}$, $Sm_{14}W_4O_{33}$ и в несколько меньшей степени $Gd_{14}W_4O_{33}$. Для этих соединений характерно наличие широкой области ионной проводимости (от 0,21 атм до $\sim 10^{-15}$ атм) — интервала парциальных давлений кислорода, в котором электропроводность сохраняет постоянное значение. Постоянство проводимости в этой области указывает на то, что перенос

заряда осуществляется исключительно ионами кислорода, а редокс-процессы в решетке отсутствуют.

При 700 °С проводимость $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ демонстрирует ионный характер во всем исследованном диапазоне $p\text{O}_2$. Однако при повышении температуры до 800 и 900 °С в сильно восстановительных условиях ($p\text{O}_2 < 10^{-15}$ атм) наблюдается рост проводимости n-типа. Этот рост связан с началом восстановления катионов вольфрама, которое протекает в соответствии с уравнением (13) и сопровождается выделением кислорода в газовую фазу с образованием электронов.

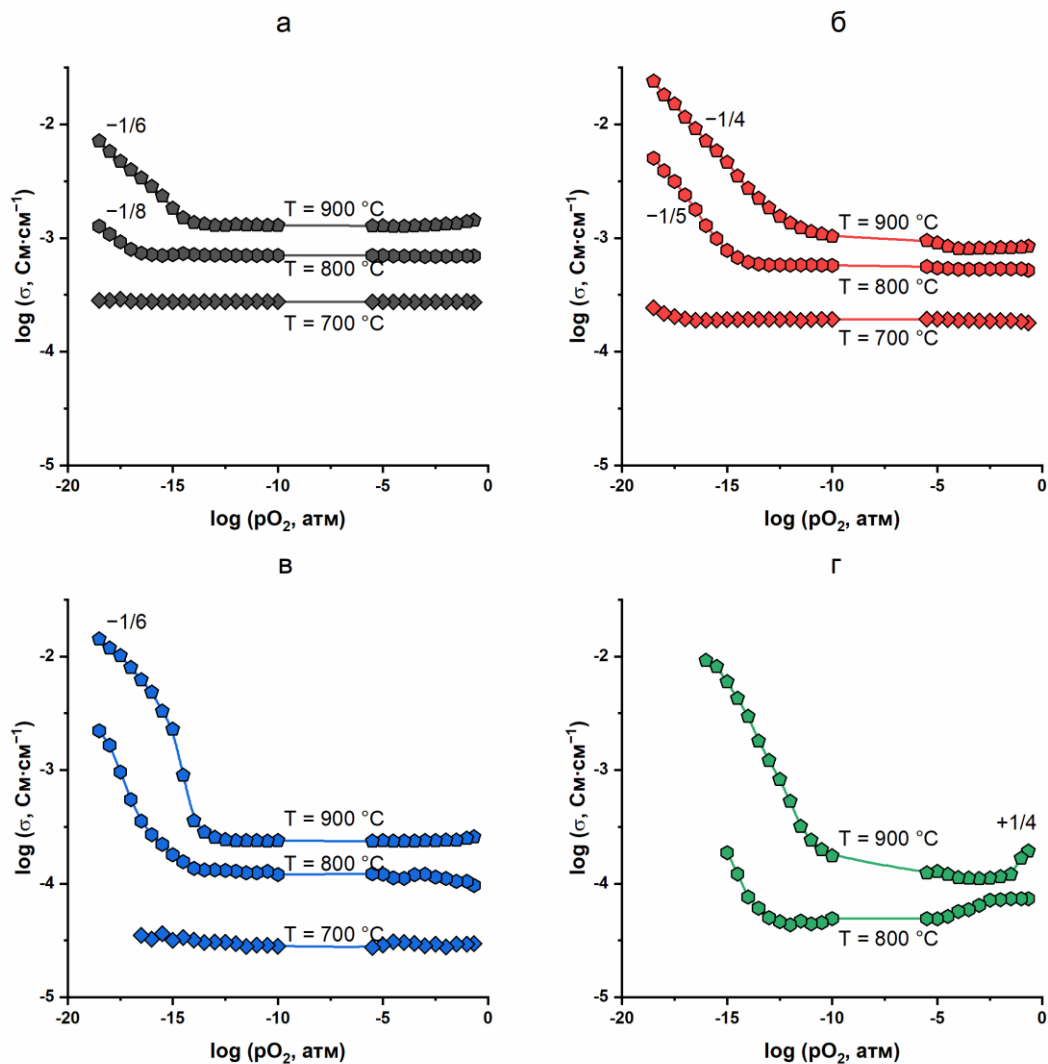


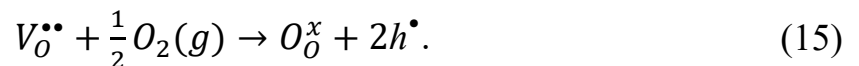
Рисунок 30 — Зависимость общей проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ от парциального давления кислорода [118]: а — $\text{Ln} = \text{Nd}$; б — Sm ; в — Gd ; г — Dy . Дроби у кривых обозначают тангенс угла наклона зависимости на соответствующих участках

Поведение $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ качественно сходно, но редукция в его случае начинается в менее жестких условиях: уже при $700\text{ }^\circ\text{C}$ на фоне глубокого вакуума ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-18}$ атм). С ростом температуры до $900\text{ }^\circ\text{C}$ порог этого процесса смещается в область более высоких давлений кислорода ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-12}$ атм). При этом проводимость в восстановительных условиях $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ примерно на полпорядка величины выше, чем у $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, что согласуется с результатами, полученными во влажном водороде.

Вольфрамат гадолиния $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ также обладает широким интервалом парциальных давлений кислорода, в пределах которого его проводимость остается постоянной и имеет чисто ионный (кислородный) характер. Однако при повышенных температурах картина восстановления усложняется и включает несколько стадий, что наиболее отчетливо проявляется при $900\text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре в области $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-14}$ атм наблюдается резкий, скачкообразный рост электропроводности примерно на порядок, после чего ее увеличение с дальнейшим снижением p_{O_2} происходит более плавно.

Аналогичное сложное поведение наблюдается для вольфраматов $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Ho}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. Их восстановление также протекает в две стадии, что проявляется в изменении угла наклона на кривых $\sigma(p_{\text{O}_2})$ в log-log координатах. При этом редокс-процессы в этих соединениях начинаются при более высоких значениях p_{O_2} по сравнению с вольфрамидами $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$. Кислород-ионная проводимость $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Ho}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ почти на порядок ниже, чем у $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, и на полпорядка ниже, чем у $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$.

Для $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ также характерен рост электропроводности в области относительно высоких p_{O_2} (около 10^{-1} атм). Это может быть связано с появлением дырочной компоненты, обусловленной заполнением кислородных вакансий из газовой фазы, что описывается реакцией



Качественно иную зависимость $\sigma(pO_2)$ демонстрируют вольфраматы, содержащие РЗЭ с малым ионным радиусом: $Er_{14}W_4O_{33}$, $Tm_{14}W_4O_{33}$ и $Yb_{14}W_4O_{33}$. Для них также характерен скачкообразный рост проводимости при снижении pO_2 , однако сам скачок смещен в область существенно более высоких давлений кислорода (около 10^{-5} атм). Амплитуда этого скачка зависит от температуры: при $800\text{ }^\circ\text{C}$ электропроводность возрастает приблизительно на полпорядка, тогда как при $900\text{ }^\circ\text{C}$ скачок становится более выраженным и достигает 1,5 порядков. В области более низких значений pO_2 проводимость $Ln_{14}W_4O_{33}$ ($Ln = Er, Tm, Yb$), аналогично поведению соединений

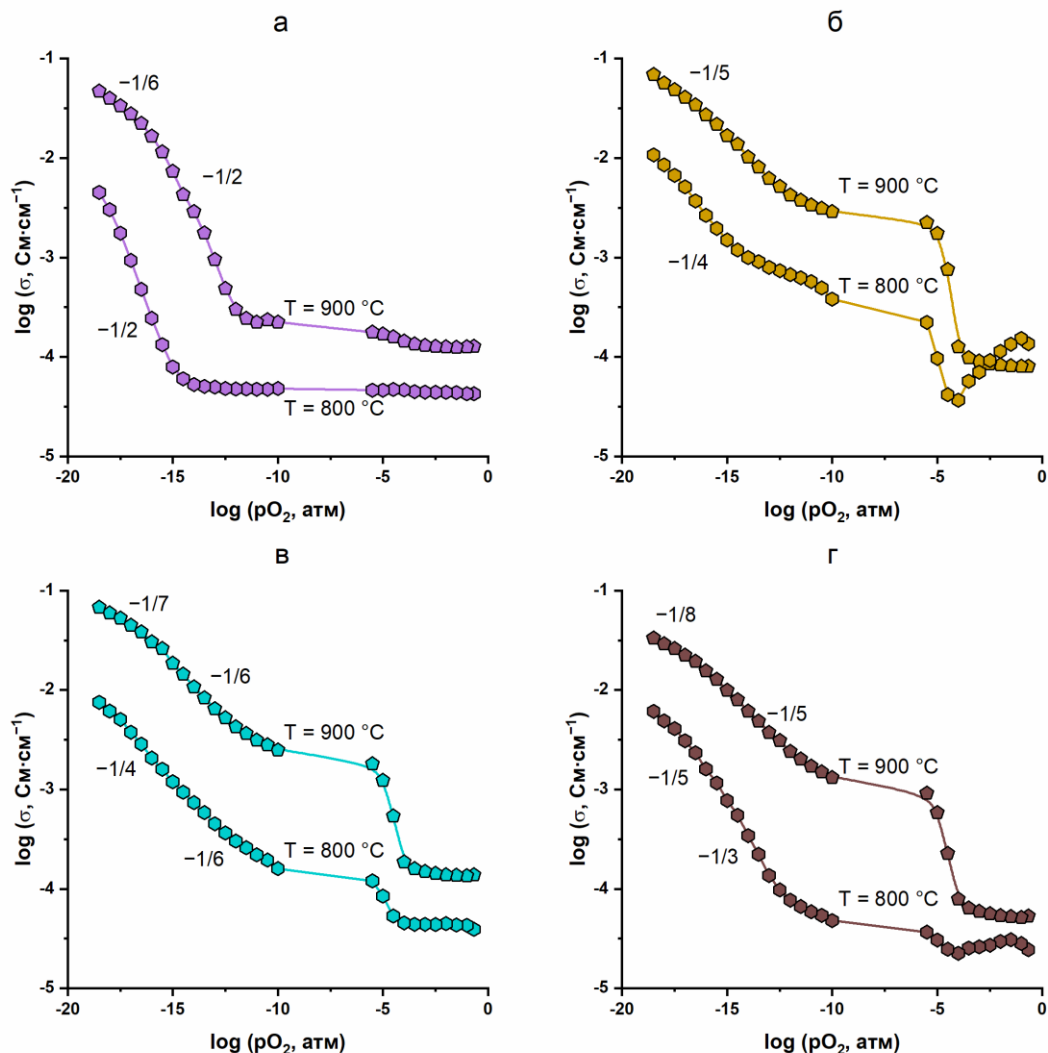


Рисунок 31 — Зависимость общей проводимости вольфраматов $Ln_{14}W_4O_{33}$ от парциального давления кислорода [118]: а — $Ln = Ho$; б — Er ; в — Tm ; г — Yb . Дробь у кривых обозначает тангенс угла наклона зависимости на соответствующих участках

с Ln = Gd, Dy, Ho, продолжает плавно увеличиваться с уменьшением pO_2 , при этом наклон зависимости изменяется незначительно.

Проведенный анализ зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода в ряду $Ln_{14}W_4O_{33}$ позволяет сделать основной вывод: склонность соединений к редукции закономерно усиливается с уменьшением ионного радиуса катиона лантаноида. Этот тренд проявляется не только в количественном росте электропроводности в восстановительной среде, но и в качественном изменении формы зависимостей $\sigma(pO_2)$. Наблюдается четкая эволюция: от классического ионного проводника с широкой областью ионной проводимости для крупных катионов (Nd, Sm) к материалам со сложной многостадийной кинетикой редукции для катионов среднего радиуса (Gd, Dy, Ho) и, наконец, к соединениям с мелкими катионами (Er, Tm, Yb), у которых порог восстановления смещен в область более высоких давлений O_2 .

4 Влияние допирования на проводящие свойства $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$

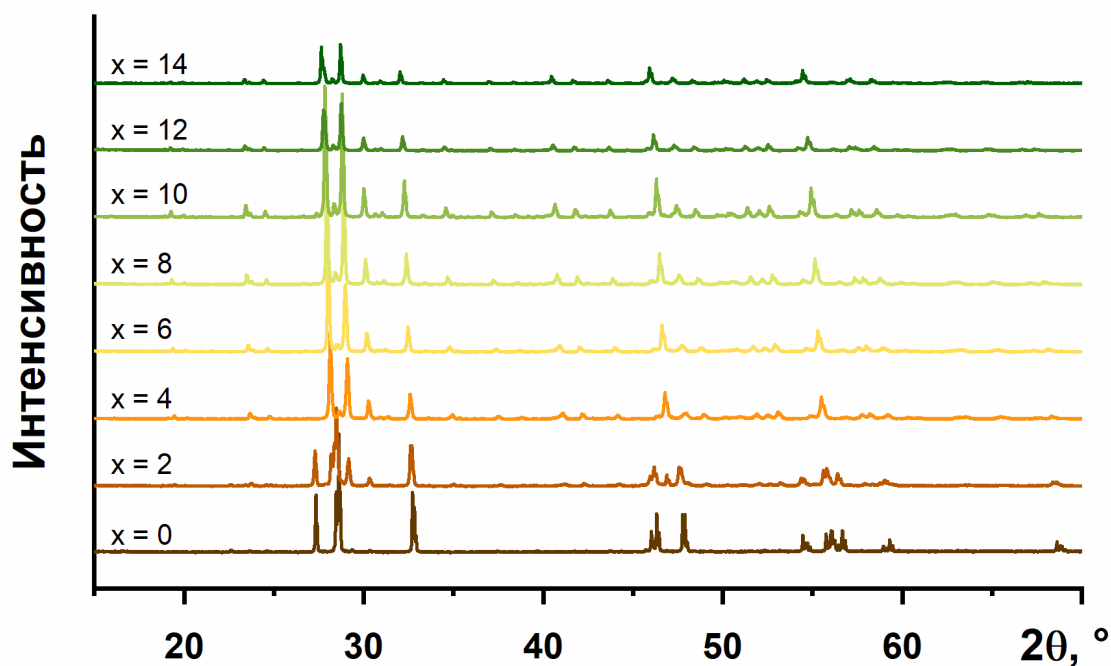
4.1 Изовалентное замещение неодима на лантан

В предыдущей главе было установлено, что вольфрамат неодима $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ проявляет свойства кислород-ионного проводника в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Его кислород-ионная проводимость, достигающая $2,7 \cdot 10^{-4}$ См/см при 700°C в сухом воздухе, является наибольшей в ряду рассмотренных вольфраматов со структурой $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. В связи с этим данный состав был выбран в качестве объекта для дальнейших исследований, направленных на улучшение его проводящих свойств.

Ранее отмечалось, что соединение состава $\text{La}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ не образуется в данном структурном типе [3]. В то же время, как было показано в предыдущей главе, свойства вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ критически зависят от природы РЗЭ. Поскольку ионный радиус La^{3+} ($1,16 \text{ \AA}$) существенно превышает радиус Nd^{3+} ($1,09 \text{ \AA}$), его введение в структуру $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ предполагает увеличение объема элементарной ячейки. Согласно установленным корреляциям, такое расширение решетки должно способствовать росту кислород-ионной проводимости. Кроме того, более основной характер лантана и склонность его соединений к гигроскопичности позволяют ожидать появления в материале значительного протонного вклада в общую проводимость в условиях влажной среды.

Далее будет рассмотрено фазообразование твердых растворов вида $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 0-14$), в которых часть неодима замещена лантаном, а также исследованы их проводящие свойства. Серия соединений номинального состава $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 0-14$) была синтезирована из МА смесей оксидов. Отличие методики состояло в использовании более энергонапряженной мельницы конструкции Аронова. Как видно из рисунка 32, изменение условий МА не повлияло на кристаллическую структуру конечного продукта.

а



б

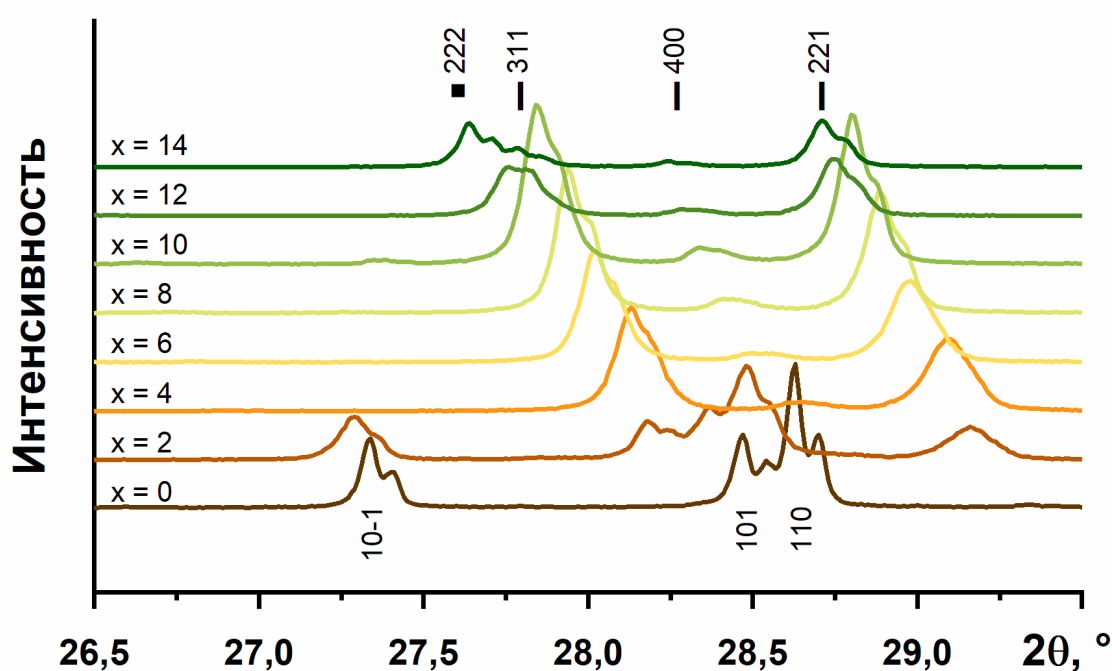


Рисунок 32 — Дифрактограммы соединений с номинальным составом $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 0-14$) [134]: а — общий вид; б — увеличенная область наиболее интенсивных пиков. Символами ■ и — отмечены пики фаз $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$

Образец $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, полученный в новых условиях, является фазово-чистым и идентичен образцу, синтезированному ранее с использованием мельницы SPEX 8000M. Поскольку эти дифракционные данные были получены на дифрактометре Rigaku Smartlab SE с медным катодом, то в спектре присутствуют дополнительные пики (в половину интенсивности справа от основного) вызванные $\text{Cu K}\alpha_2$ излучением.

Учитывая установленную линейную зависимость параметров моноклинной ячейки $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ от ионного радиуса Ln^{3+} для твердых растворов $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 0-14$) можно было ожидать плавного линейного увеличения параметров элементарной ячейки по мере роста содержания лантана. Экстраполяция этой зависимости предполагала, что гипотетический $\text{La}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ должен был бы иметь объем ячейки около $85,40 \text{ \AA}^3$. Однако, как демонстрируют данные на рисунке 32, эта модель не реализуется. Введение даже небольшого количества лантана ($x = 2$) приводит к образованию двух побочных фаз: (1) фазы со структурным типом $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$, изоструктурной кубическому флюоритоподобному $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$; (2) фазы $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, изоструктурной ромбическому $\gamma\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.

При этом объем ячейки моноклинной фазы $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ при таком замещении все равно увеличивается, так что некоторая часть лантана входит в его структуру (см. таблицу 5), и твердый раствор $\text{Nd}_{12}\text{La}_2\text{W}_4\text{O}_{33}$ все-таки образуется. Пример уточнения профиля вольфрамата номинального состава $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 2$) представлен на рисунке 33. Дальнейшее увеличение содержания лантана приводит к полному исчезновению исходной моноклинной фазы $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$: на дифрактограмме наблюдаются только рефлексы фаз $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Объемы элементарных ячеек этих фаз также увеличиваются с ростом содержания лантана (см. рисунок 34), что свидетельствует о формировании новых твердых растворов на их основе — $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-(La}_{1-z}\text{Nd}_z)_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.

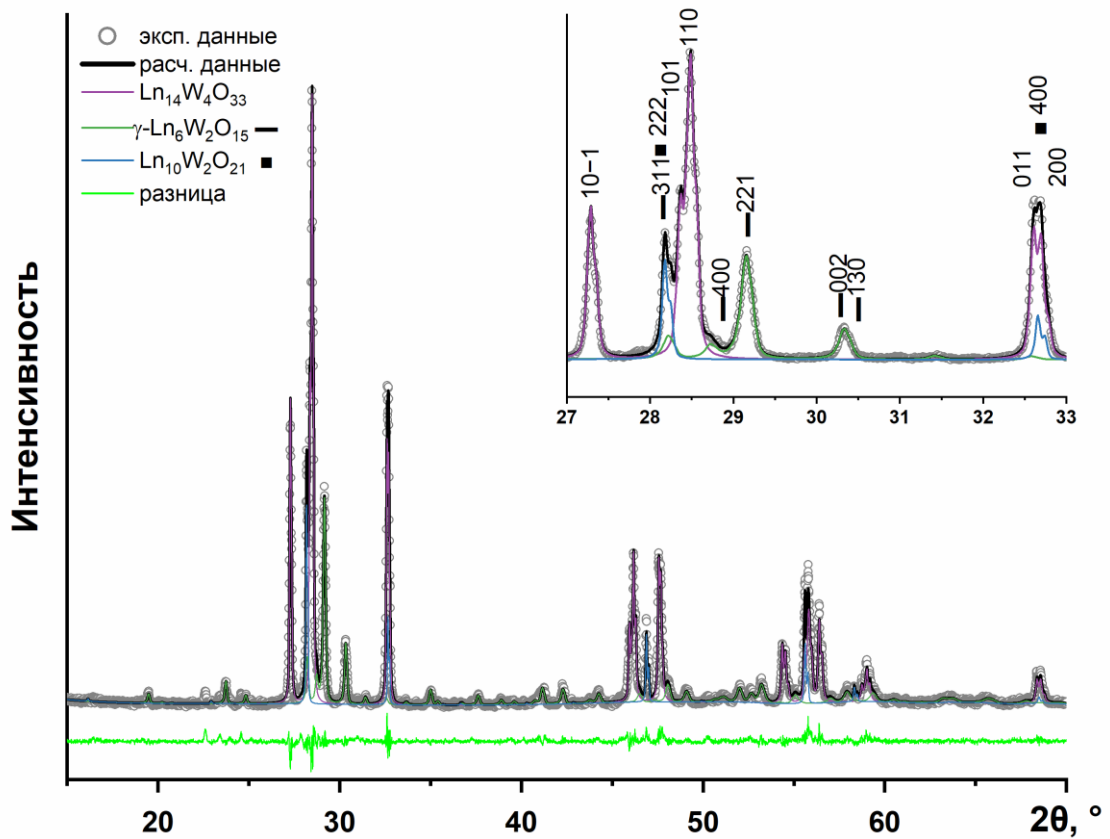


Рисунок 33 — Результаты уточнения дифракционного профиля вольфрамата номинального состава $\text{Nd}_{12}\text{La}_2\text{W}_4\text{O}_{33}$ по методу Ритвельда [134]

Таблица 5 — Объемы элементарных ячеек в системе $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ [134]

| x | Объем фазы Ln ₁₄ W ₄ O ₃₃ , Å ³ | Объем фазы γ-Ln ₆ W ₂ O ₁₅ , Å ³ | Объем фазы Ln ₁₀ W ₂ O ₂₁ , Å ³ |
|----|--|---|--|
| 0 | 81,597 | - | - |
| 2 | 82,150 | 638,755 | 1310,541 |
| 4 | - | 646,007 | 1320,458 |
| 6 | - | 649,717 | 1330,219 |
| 8 | - | 655,199 | 1341,638 |
| 10 | - | 660,723 | 1356,122 |
| 12 | - | 667,177 | 1373,040 |
| 14 | - | 669,808 | 1392,857 |

Поскольку зависимость объема ячейки от состава в обеих системах является нелинейной, это указывает на различную и неэквимольную способность структур $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ к изоморфному замещению катионов лантана на неодим. Поэтому для описания состава этих сосуществующих твердых растворов введены независимые параметры — y и z . Примечательно, что в бинарной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ соединение состава $\text{Nd}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{cn}$, № 60) [135], тогда как его аналог на основе лантана, $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$, имеет кубическую структуру типа флюорита (пр. гр. $\text{F}\bar{4}3\text{m}$, № 216) [136]. При этом фаза состава $\text{Nd}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ вовсе не образуется.

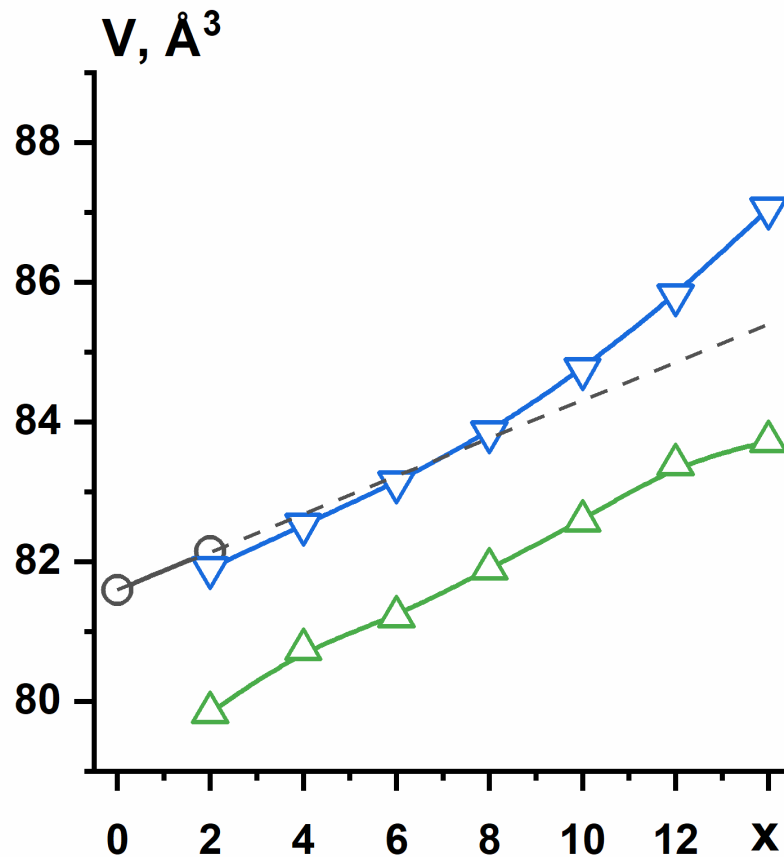


Рисунок 34 — Зависимость нормированных объемов фаз, реализуемых при синтезе соединений с номинальным составом $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$, от количества лантана x [134]. Синие треугольники — $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ($V/16$), серые круги — $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, зеленые треугольники — $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ ($V/8$). Пунктиром отмечена предположительная зависимость объема моноклинной ячейки $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$

Электропроводность всех синтезированных образцов исследовалась методом импедансной спектроскопии в средах сухого и влажного воздуха (см. рисунок 35). Для исходного соединения $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ температурная зависимость проводимости, полученная этим методом, хорошо согласуется с данными, измеренными на постоянном токе и представленными в предыдущей главе (см. рисунок 25а). Расширение температурного интервала измерений выявило особенность в низкотемпературной области ($T < 500^\circ\text{C}$) — проводимость во влажном воздухе стабильно превышает значения в сухой среде. Наблюдаемый эффект, хотя и невелик по абсолютной величине, свидетельствует о появлении в этих условиях протонного вклада в общую проводимость.

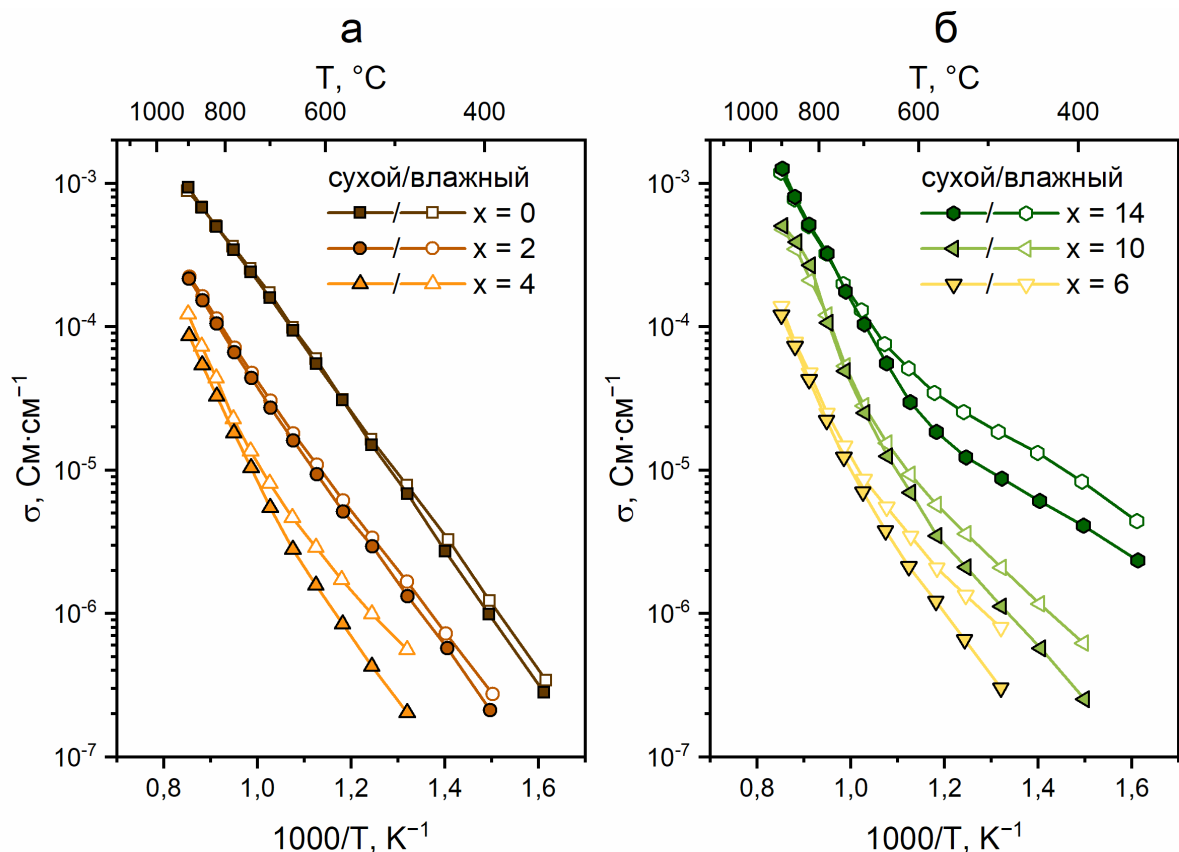


Рисунок 35 — Температурные зависимости проводимости в сухом и влажном воздухе соединений с номинальным составом $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ [134]: а — $x = 0-4$; б — $x = 6-14$

Электропроводность образца номинального состава $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 2$), который, согласно данным РФА, представляет собой трехфазную смесь (см. рисунок 33), во всем интервале температур примерно в пять раз ниже, чем у исходного $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. При этом энергия активации проводимости остается практически неизменной, о чем свидетельствует параллельный характер зависимостей в координатах Аррениуса. Такое поведение указывает на то, что доминирующий механизм переноса сохраняется, а основной вклад в проводимость по-прежнему вносит фаза $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. Снижение общей электропроводности можно объяснить появлением примесных фаз, которые затрудняют ионный транспорт, выступая барьерами на пути переноса заряда.

Образец состава $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($x = 4$), согласно данным РФА, полностью лишен исходной моноклинной фазы $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и представляет собой двухфазную систему, состоящую из $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-(La}_{1-z}\text{Nd}_z)_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Данный образец демонстрирует минимальную электропроводность во всей исследованной серии. Низкая проводимость напрямую связана с составом и свойствами образующих его фаз. Обе фазы — $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-(La}_{1-z}\text{Nd}_z)_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ — содержат минимальное количество лантана в своих твердых растворах, что соответствует их минимальному удельному объему и, как следствие, минимальному свободному объему, доступному для миграции ионов. Для этого образца разница между проводимостью во влажном и сухом воздухе становится значительно более выраженной, чем у составов с $x = 0$ и 2, что указывает на усиление протонного вклада в перенос заряда. При этом даже в сухой атмосфере зависимость проводимости в координатах Аррениуса отклоняется от линейности. При температуре около 700°C наблюдается изменение наклона, соответствующее увеличению энергии активации с $1,00$ эВ до $1,43$ эВ в сухой атмосфере и с $0,84$ эВ до $1,37$ эВ во влажной. Такой скачок энергии активации свидетельствует о смене доминирующего механизма проводимости с ионного на дырочный. Данный переход можно объяснить заполнением кислородных вакансий кислородом из газовой фазы в соответствии с

уравнением (15). Дальнейшее увеличение содержания лантана в системе приводит к росту свободного объема в структурах образующихся фаз $(La_{1-y}Nd_y)_{10}W_2O_{21}$ и $\gamma-(La_{1-z}Nd_z)_6W_2O_{15}$, что, в соответствии с ожидаемой зависимостью, вызывает увеличение электропроводности.

Наиболее ярко этот тренд проявляется для образца с $x = 14$, который не содержит неодима и состоит из чистых $La_{10}W_2O_{21}$ и $\gamma-La_6W_2O_{15}$. Его проводимость превышает значения, характерные для составов с $x = 6$ и 10 . Данный двухфазный материал демонстрирует и наиболее выраженный протонный вклад во всей серии: при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ его проводимость во влажном воздухе более чем в два раза выше, чем в сухом. В высокотемпературной области ($T > 600\text{ }^\circ\text{C}$) для всех двухфазных образцов ($x = 4-14$) наблюдается изменение механизма проводимости, что проявляется в увеличении энергии активации. В сухом воздухе энергия активации $(Nd_{14-x}La_x)W_4O_{33}$ ($x = 14$) возрастает с $0,50\text{ эВ}$ до $1,28\text{ эВ}$, а во влажном — с $0,48\text{ эВ}$ до $1,09\text{ эВ}$.

Наблюдаемое поведение двухфазного композита является закономерным следствием свойств его составляющих. Как видно из рисунка 36, обе индивидуальные фазы — $La_{10}W_2O_{21}$ и $La_6W_2O_{15}$ — проявляют протонный перенос в низкотемпературной области. Однако их вклад в общие свойства композита различен. Проводимость $La_{10}W_2O_{21}$ в сухом воздухе выше, чем у двухфазного образца $La_{14}W_4O_{33}$ примерно на полпорядка, а во влажной среде — на порядок величины, причем протонный транспорт в $La_{10}W_2O_{21}$ сохраняется вплоть до $700\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время электропроводность $La_6W_2O_{15}$ значительно ниже: до $600\text{ }^\circ\text{C}$ она уступает значению для композита на два порядка, и лишь при более высоких температурах, благодаря развитию дырочного вклада, их транспортные характеристики становятся сопоставимыми. Таким образом, свойства двухфазной системы $La_{14}W_4O_{33}$ определяются сложением вкладов обеих фаз, где фаза $La_{10}W_2O_{21}$ играет роль высокопроводящей матрицы, обеспечивая основной перенос заряда, в то время как фаза $La_6W_2O_{15}$ выступает менее проводящим включением.

Проведенное исследование изовалентного замещения неодима лантаном в структуре $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ показало, что данный процесс не приводит к формированию непрерывного ряда твердых растворов. Вместо этого наблюдается фазовое перерождение системы, которое можно разделить на три качественных этапа, определяющих транспортные свойства:

1. Область малых содержаний La ($x \leq 2$): формируется трехфазный композит, где исходная моноклинная фаза $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ остается проводящей матрицей. Снижение общей проводимости обусловлено барьерным эффектом со стороны примесных фаз $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.
2. Область средних содержаний La ($x = 4$): исходная структура полностью разрушается, образуя двухфазную систему с минимальной проводимостью из-за малого свободного объема в твердых растворах с преобладанием неодима. В этой области впервые становится значимым протонный вклад и наблюдается конкуренция между кислород-ионным и дырочным механизмами переноса.

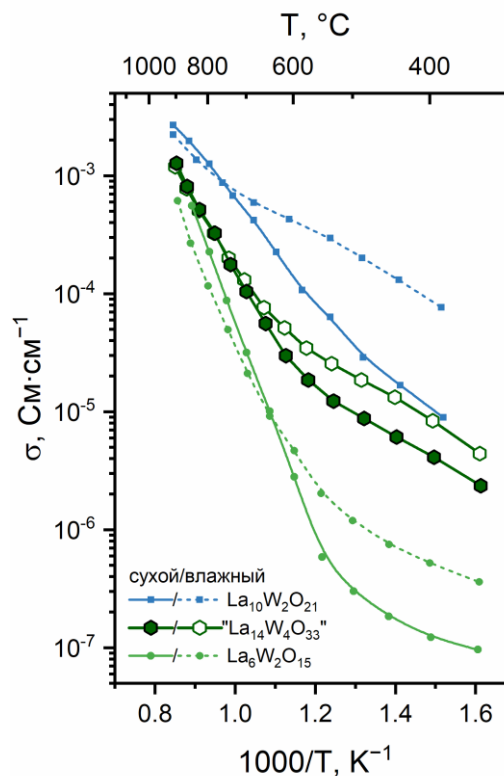


Рисунок 36 — Проводимость двухфазного композита $\text{La}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и его фаз $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ [31] и $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ [137] в сухом и влажном воздухе

3. Область высоких содержаний La ($x = 6-14$): электропроводность системы возрастает из-за увеличения свободного объема в $(La_{1-y}Nd_y)_{10}W_2O_{21}$ и $\gamma-(La_{1-z}Nd_z)_6W_2O_{15}$ по мере роста содержания лантана. Материал демонстрирует свойства смешанного проводника с максимальным в ряду протонным вкладом при низких температурах и дырочным — при высоких.

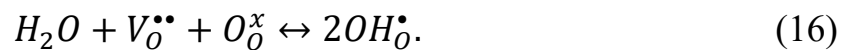
Таким образом, введение лантана не позволяет улучшить свойства исходного вольфрамата $Nd_{14}W_4O_{33}$, но приводит к образованию новой сложной системы со смешанным ионным (O^{2-} , H^+) и дырочным (h^+) механизмами переноса.

4.2 Гетеровалентное замещение неодима на кальций и литий

В качестве альтернативной стратегии модификации транспортных свойств вольфрамата $Nd_{14}W_4O_{33}$ исследовалось гетеровалентное допирование, заключающееся в замещении катионов Nd^{3+} на ионы Ca^{2+} и Li^+ . Подобное легирование, приводящее к созданию дефектов кристаллической решетки, является широко распространенным приемом для управления ионным транспортом в оксидных материалах. Известным примером успешного применения такой стратегии является цирконат лантана $La_2Zr_2O_7$ со структурой пироклора. Согласно литературным данным [138–140], его допирование кальцием приводит к значительному росту электропроводности и появлению выраженного протонного вклада, протонная составляющая при этом достигает $6,8 \cdot 10^{-2}$ См/см при 600 °С. Примечательно, что позитивный эффект наблюдался как при замещении катионов лантана (сопровождавшемся уменьшением параметров элементарной ячейки), так и при допировании циркониевой подрешетки (вызывавшем увеличение объема ячейки). В случае оксида церия (CeO_2) со структурой флюорита введение кальция также приводит к резкому увеличению кислород-ионной проводимости [141,142]. Еще более показательным усилением проводимости в материалах с перовскитной структурой. Так,

проводимость LaInO_3 при замещении 10 мол. % лантана кальцием возрастает на несколько порядков, достигая $1,6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 700°C , и диэлектрик становится ионным проводником [143]. Другой перовскит – алюминат лантана LaAlO_3 – при допировании кальцием удалось получить механохимическим путем, тогда как образец без кальция получался с примесью $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, при этом исходный диэлектрик стал смешанным кислород-ионным/электронным проводником с максимальной проводимостью $6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 900°C [102].

Таким образом, эффективность гетеровалентного допирования для усиления ионной проводимости доказана на различных структурных типах: пиррохлоре ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), флюорите (CeO_2) и перовските (LaInO_3 , LaAlO_3). Общим механизмом, объясняющим этот эффект, является компенсация заряда при замещении ионов. Внедрение катиона с более низкой степенью окисления (например, Ca^{2+} вместо Ln^{3+}) приводит к образованию в кристаллической решетке отрицательно заряженных дефектов, таких как кислородные вакансии ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), которые во влажных средах взаимодействуют с водой, ослабляя связь между H^+ и OH^- , в результате чего возникает протонный транспорт:



Именно увеличение концентрации этих подвижных дефектов и является движущей силой роста ионной (кислородной или протонной) проводимости.

Учитывая, что структура исследуемого вольфрамата $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ также родственна флюоритной, было выдвинуто предположение, что допирование ионами Ca^{2+} и Li^+ будет аналогичным образом повышать концентрацию кислородных вакансий и, как следствие, его кислород-ионную проводимость. Для проверки этой гипотезы была синтезирована и исследована серия соединений номинального состава $(\text{Nd}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{W}_4\text{O}_{33-\delta}$ ($x = 0-2,1$). Предварительная активация этой серии выполнялась в мельнице SPEX 8000M, а отжиг образцов проходил при 1450°C в течение трех часов. Поскольку, как было показано ранее, фазовый состав $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ после отжига при 1450°C не зависит от типа

мельницы, использование менее мощного измельчителя в данном случае не влияет на результат синтеза.

Дифрактограммы синтезированной серии представлены на рисунке 37. Анализ данных показывает, что введение 5 мол. % кальция ($x = 0,7$) не нарушает исходной структуры, что свидетельствует о формировании твердого раствора $(\text{Nd}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{W}_4\text{O}_{33-\delta}$. Несмотря на то, что ионный радиус Ca^{2+} (1,12 Å, КЧ=8) незначительно превышает радиус Nd^{3+} (1,109 Å, КЧ=8), все рефлексы смещаются в сторону больших углов, что указывает на уменьшение параметров элементарной ячейки. Это кажущееся противоречие может быть объяснено доминирующим влиянием эффекта компенсации заряда. Замещение трехзарядного катиона двухзарядным для сохранения электронейтральности требует образования кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), что в целом приводит к уплотнению и сжатию кристаллической решетки, перекрывающему незначительную разницу в ионных радиусах. При увеличении концентрации кальция до 10 мол. % ($x = 1,4$) на дифрактограммах появляются рефлексы примесной фазы со структурой дефектного флюорита. Наиболее вероятно, что эти рефлексы соответствуют фазе на основе $\text{Nd}_{6-y}\text{WO}_{12-\delta}$ [135], которая также образует твердый раствор с кальцием. Наблюдаемое сближение рефлексов 101 и 110 моноклинной фазы при допировании не свидетельствует об уменьшении структурных искажений. Напротив, степень моноклинности структуры возрастает с ростом содержания кальция, о чем однозначно говорит увеличение угла β с $92,39^\circ$ ($x = 0$) до $92,90^\circ$ ($x = 2,1$) (см. таблицу 6). Сжатие элементарной ячейки в целом носит практически линейный характер, однако этот процесс анизотропен. В области гомогенных твердых растворов ($x = 0 - 0,7$) сжатие происходит в основном за счет резкого уменьшения параметра c , в то время как параметры a и b остаются практически неизменными. В двухфазной области ($x > 0,7$) тенденция меняется: параметры a и b начинают убывать более резко по сравнению с параметром c .

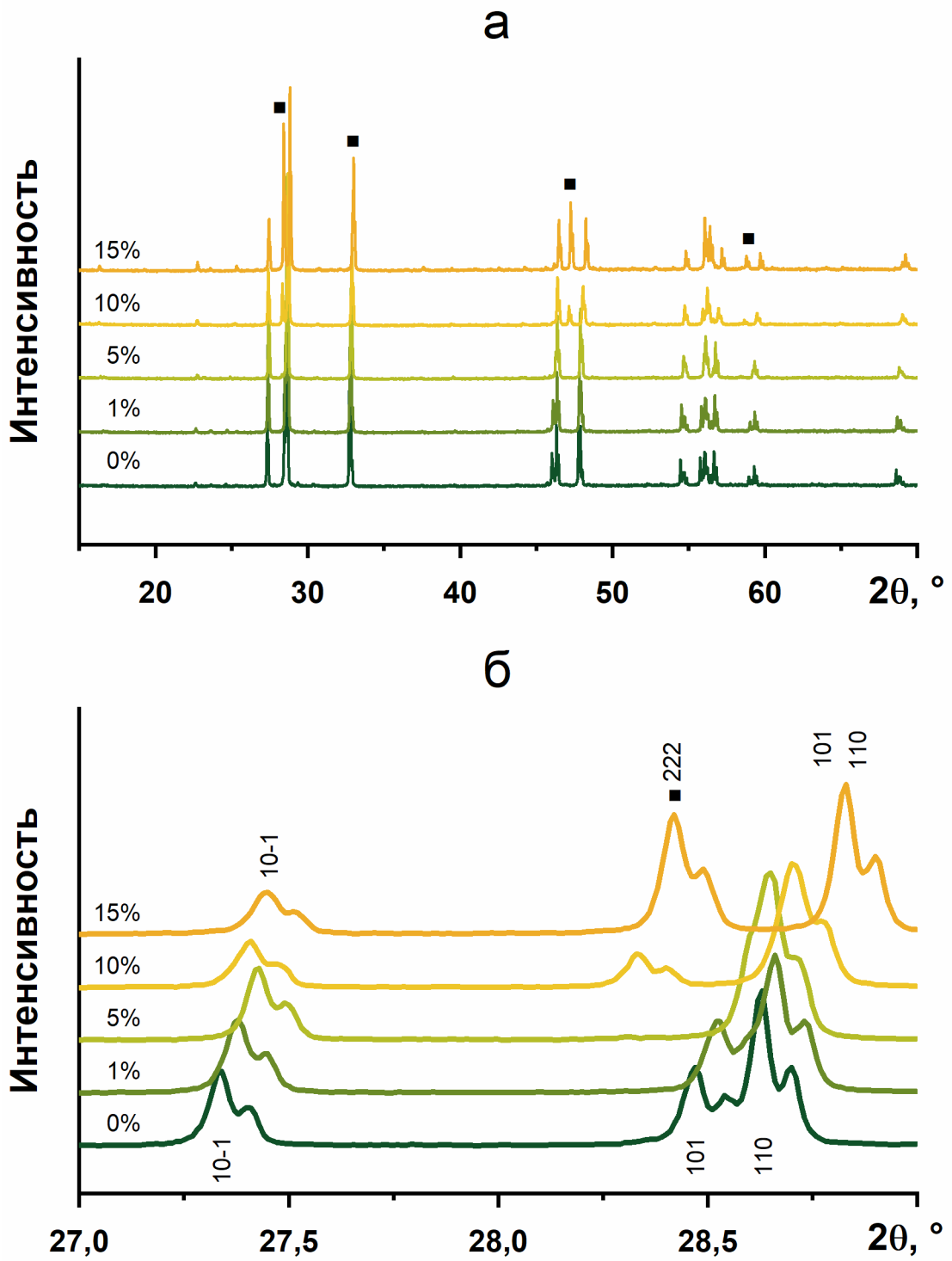


Рисунок 37 — Дифрактограммы $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, допированных кальцием: а — общий вид; б — увеличенная область наиболее интенсивных пиков. Символом ■ отмечен пик от фазы дефектного флюорита

Проводимость твердых растворов $(Nd_{14-x}Ca_x)W_4O_{33-\delta}$ представлена на рисунке 38. Видно, что при введении 1% кальция ($x=0.14$) проводимость твердого раствора уменьшается примерно в два раза во всем исследованном интервале температур. Дальнейшее увеличение доли кальция до 5% ($x=0.7$) практически не влияет на проводящие свойства.

Кислородные вакансии при допировании действительно образуются, это подтверждается уменьшением параметров элементарной ячейки. Наблюдаемое снижение проводимости при этом является характерным признаком взаимодействия дефектов в конденсированной среде. Наиболее вероятной причиной служит образование ассоциатов между акцепторными центрами (Ca'_{Nd}) и компенсирующими их кислородными вакансиями ($V_O^{\bullet\bullet}$), что может быть описано следующими квазихимическими реакциями:

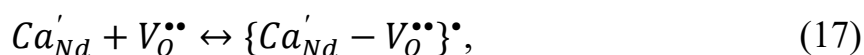
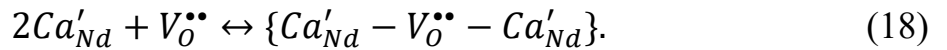


Таблица 6 — Параметры элементарных ячеек фаз в системе $(Nd_{14-x}Ca_x)W_4O_{33-\delta}$ в зависимости от концентрации кальция

| Доля Ca, % | x | Фаза (вес. %) | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° | V, Å ³ |
|------------|------|--|--------|-------|-------|-------------|-------------------|
| 0 | 0 | Nd ₁₄ W ₄ O ₃₃ (100,00) | 5,454 | 3,796 | 3,945 | 92,394 | 81,600 |
| 1 | 0,14 | Nd ₁₄ W ₄ O ₃₃ (100,00) | 5,450 | 3,793 | 3,938 | 92,422 | 81,348 |
| 5 | 0,70 | Nd ₁₄ W ₄ O ₃₃ (100,00) | 5,451 | 3,795 | 3,924 | 92,483 | 81,103 |
| 10 | 1,40 | Nd ₁₄ W ₄ O ₃₃ (83,4) | 5,442 | 3,784 | 3,917 | 92,725 | 80,566 |
| | | Nd _{6-y} WO _{12-δ} (16,6) | 10,899 | - | - | - | 1294,496 |
| 15 | 2,10 | Nd ₁₄ W ₄ O ₃₃ (56,6) | 5,428 | 3,770 | 3,911 | 92,897 | 79,939 |
| | | Nd _{6-y} WO _{12-δ} (43,4) | 10,876 | - | - | - | 1286,334 |



Образование таких комплексов приводит к снижению концентрации свободных, подвижных кислородных вакансий, доступных для ионного транспорта, что и объясняет наблюдаемое падение проводимости. Особенностью двухфазного образца ($x = 1,4$) является необычное поведение во влажном воздухе: его проводимость становится ниже, чем в сухом, тогда как для образцов с $x = 0$ – $0,7$ она от влажности не зависела. Такое поведение является характерным признаком конкуренции между дырочным и протонным механизмами проводимости.

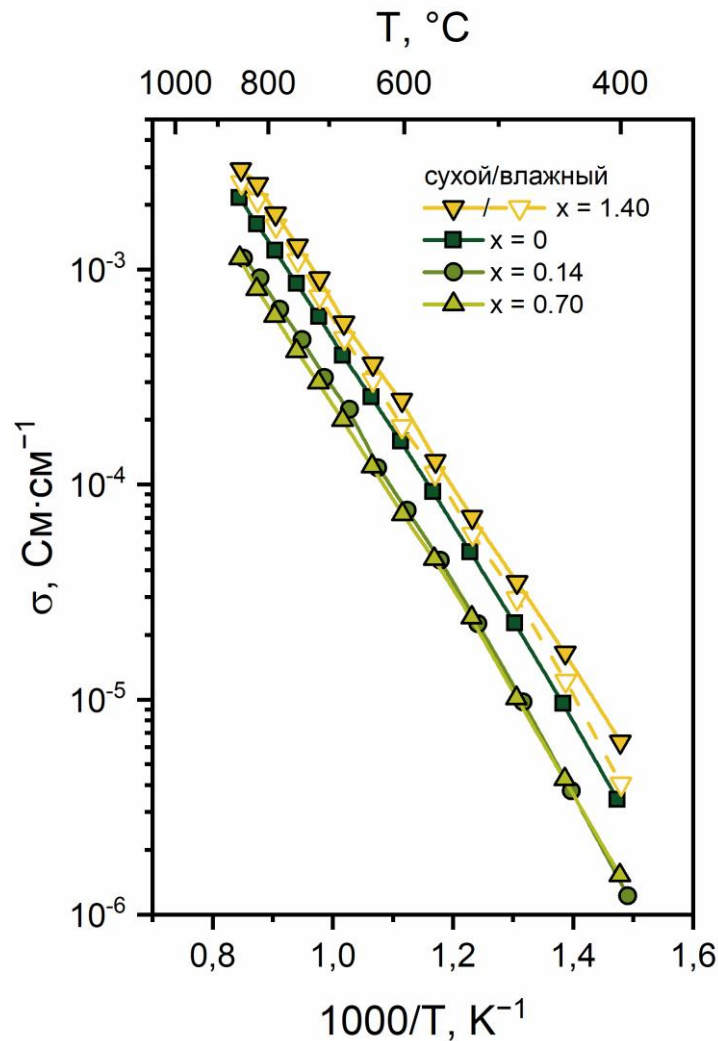


Рисунок 38 — Проводимость твердых растворов $(Nd_{14-x}Ca_x)W_4O_{33-\delta}$ на воздухе

При повышении влажности происходит гидратация согласно уравнению (16), в ходе которой кислородные вакансии расходуются на образование протонных дефектов. При этом для генерации дырок (h^\bullet) по уравнению (15) также требуются кислородные вакансии. В результате во влажной атмосфере дырок (h^\bullet) образуется меньше, а образующиеся протоны (OH_0^\bullet) оказываются менее подвижными. Общая проводимость падает, поскольку протонный вклад не компенсирует потери от уменьшения дырочной проводимости.

В качестве альтернативы допированию кальцием была исследована стратегия замещения катионов Nd^{3+} на ионы Li^+ . Известны успешные попытки получения твердых растворов с литием соединений с различными структурами, например, флюоритоподобных молибдатов [144], шпинелей [145] и перовскитов [146]. На основании этого была синтезирована и исследована серия образцов номинального состава $(Nd_{14-x}Li_x)W_4O_{33-\delta}$ ($x = 0-2,1$). Методика синтеза была такой же, как и в случае допирования кальцием.

Анализ дифрактограмм, представленных на рисунке 39, показывает, что фазообразование в системе, допированной литием, кардинально отличается от системы с кальцием. Введение уже 1% Li приводит к появлению новой фазы — моноклинного Nd_2WO_6 , доля которой возрастает с увеличением содержания лития. При этом параметры элементарной ячейки основной фазы $Nd_{14}W_4O_{33}$ остаются практически неизменными (см. таблицу 7). Это указывает на то, что литий не образует твердый раствор с $Nd_{14}W_4O_{33}$, а селективно вступает в реакцию, способствуя образованию и росту фазы Nd_2WO_6 , в решетку которой он и внедряется.

При степени замещения 10% наблюдается полиморфное превращение: моноклинная модификация Nd_2WO_6 переходит в ромбическую $\alpha-Nd_2WO_6$. Дальнейшее увеличение содержания лития до 15% приводит, помимо $\alpha-Nd_2WO_6$, к образованию дополнительной неизвестной фазы.

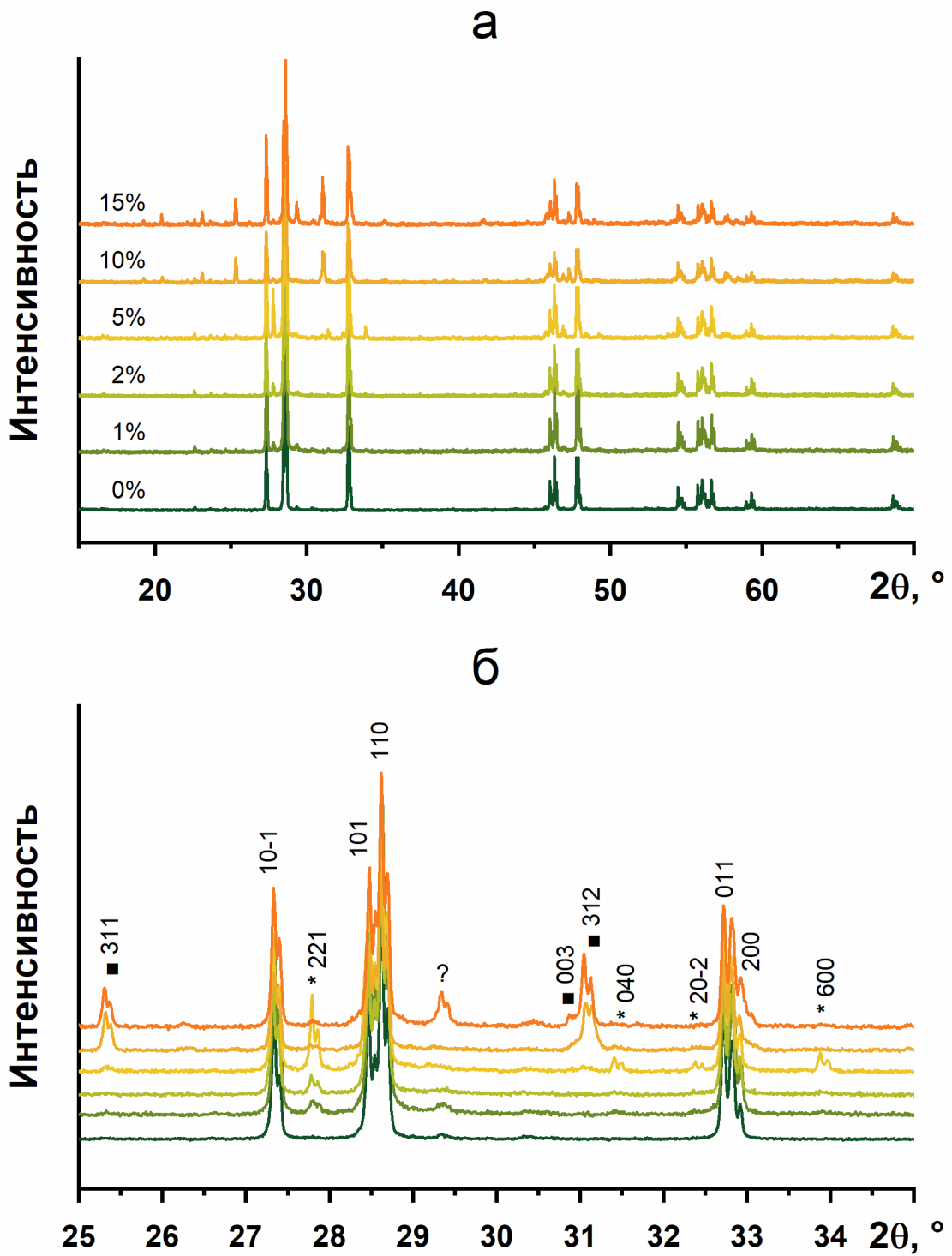


Рисунок 39 — Дифрактограммы $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, допированных литием: а — общий вид; б — увеличенная область наиболее интенсивных пиков.

Символом * отмечены пики от фазы моноклинного Nd_2WO_6 , ■ — ромбического $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, ? — неустановленной фазы

Таблица 7 — Параметры элементарных ячеек фаз в системе $(\text{Nd}_{14-x}\text{Li}_x)\text{W}_4\text{O}_{33-\delta}$ в зависимости от концентрации лития

| Доля Li, % | x | Фаза (вес. %) | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° | V, Å ³ |
|---------------|------|---|--------|--------|-------|-------------|-------------------|
| 0 | 0 | $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (100,00) | 5,454 | 3,796 | 3,945 | 92,394 | 81,600 |
| 1 | 0,14 | $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (93,9) | 5,453 | 3,795 | 3,944 | 92,412 | 81,543 |
| | | Nd_2WO_6 (6,1) | 15,872 | 11,388 | 5,531 | 91,809 | 999,251 |
| 2 | 0,28 | $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (92,7) | 5,454 | 3,796 | 3,945 | 92,417 | 81,609 |
| | | Nd_2WO_6 (7,3) | 15,871 | 11,391 | 5,533 | 91,816 | 999,848 |
| 5 | 0,70 | $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (79,7) | 5,455 | 3,797 | 3,945 | 92,417 | 81,634 |
| | | Nd_2WO_6 (20,3) | 15,871 | 11,382 | 5,530 | 91,828 | 998,392 |
| 10 | 1,40 | $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (70,3) | 5,451 | 3,794 | 3,941 | 92,412 | 81,428 |
| | | $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ (26,1) | 16,262 | 5,447 | 8,657 | 90,000 | 766,799 |
| | | Nd_2WO_6 (3,6) | 15,871 | 11,341 | 5,510 | 107,55 | 987,633 |
| 15 | 2,10 | $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (77,1*) | 5,451 | 3,795 | 3,942 | 92,416 | 81,464 |
| | | $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ (22,9*) | 16,274 | 5,443 | 8,673 | 90,000 | 768,136 |

* Доля неизвестной фазы при расчете не учитывалась.

5 Фазообразование и полиморфизм Ln_2WO_6

Следующим крупным семейством соединений, рассмотренным в данной работе, являются вольфраматы состава Ln_2WO_6 . Данное семейство характеризуется значительным полиморфизмом: количество модификаций, их стабильность и температуры синтеза существенно зависят от природы РЗЭ. В связи с этим в настоящей главе последовательно исследуется фазообразование вольфраматов Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$), синтезированных из МА смесей оксидов Ln_2O_3 и WO_3 .

5.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$

Синтез соединения La_2WO_6 проводился из стехиометрической смеси оксидов La_2O_3 и WO_3 , подвергнутой МА в мельнице Аронова в течение 60 минут. Микроструктура исходных реагентов и полученной смеси представлена на рисунке 40. Исходный оксид лантана характеризуется широким распределением частиц по размерам и образует агрегаты крупных частиц (3 мкм) неправильной формы. В отличие от него, оксид вольфрама состоит из относительно монодисперсных частиц сферической формы со средним размером 150 нм. В результате МА получена смесь, состоящая из агломератов частиц размером 0,5–2,0 мкм без выраженной геометрической формы. Равномерное распределение катионов La и W в МА смеси подтверждается данными элементного анализа (см. рисунок 41).

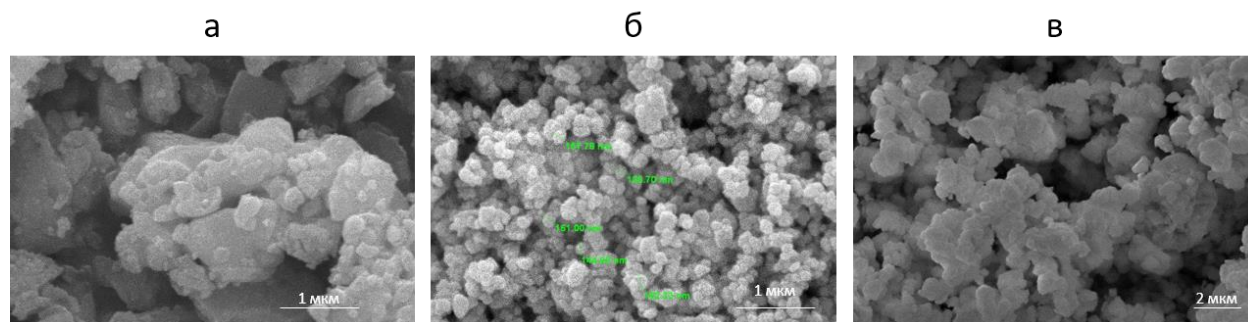


Рисунок 40 — Микроструктура оксидов [147]: а — исходный La_2O_3 ; б — исходный WO_3 ; в — их смесь после МА

Следует отметить, что МА смесь является рентгеноаморфной, причем достичь такого состояния удастся исключительно при использовании высокоэнергетической мельницы Аронова; в мельнице SPEX 8000M получить рентгеноаморфные порошки не представляется возможным. Данное рентгеноаморфное состояние порошка предполагает иной механизм последующего фазообразования по сравнению с реакцией в кристаллическом состоянии.

Результаты исследования механически активированной смеси оксидов La_2O_3 и WO_3 методом ДСК в кислородной среде представлены на рисунке 42. На кривой нагрева наблюдается единственный экзотермический эффект в интервале 685–760 °С с максимумом при 730 °С. На кривой охлаждения термические эффекты отсутствуют.

Для установления природы данного термического эффекта МА порошок нагревался в анализаторе ДСК при тех же условиях до двух температур: 685 °С (ниже начала эффекта) и 760 °С (после его завершения). Полученные продукты подвергались рентгенофазовому анализу при комнатной температуре. Как видно из рисунка 43, порошок, нагретый в ячейке ДСК до 685 °С, является преимущественно рентгеноаморфным. При этом на дифрактограмме наблюдаются рефлексы малой интенсивности, свидетельствующие о начале кристаллизации. Нагрев до 760 °С приводит к полной кристаллизации образца, о чем свидетельствует появление четкой системы дифракционных максимумов. Уширение рефлексов указывает на наноразмерный

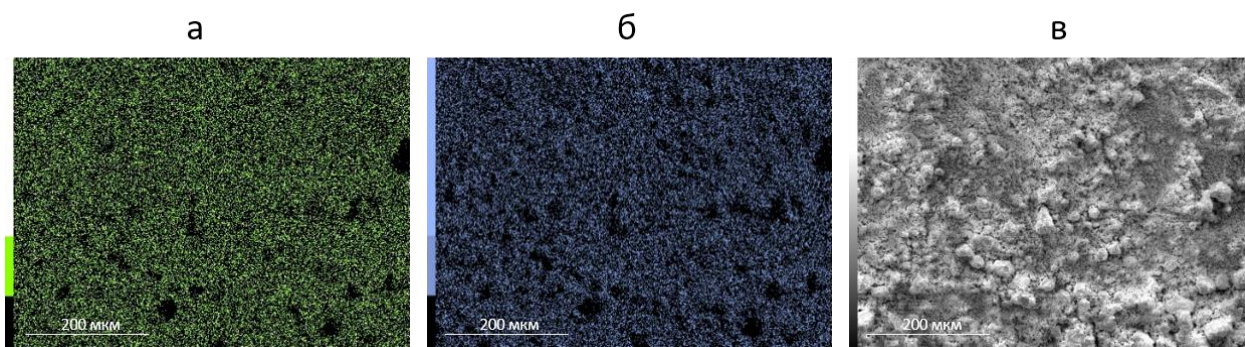


Рисунок 41 — Результаты микроанализа МА смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ [147]: а — распределение La; б — распределение W; в — РЭМ-изображение области анализа

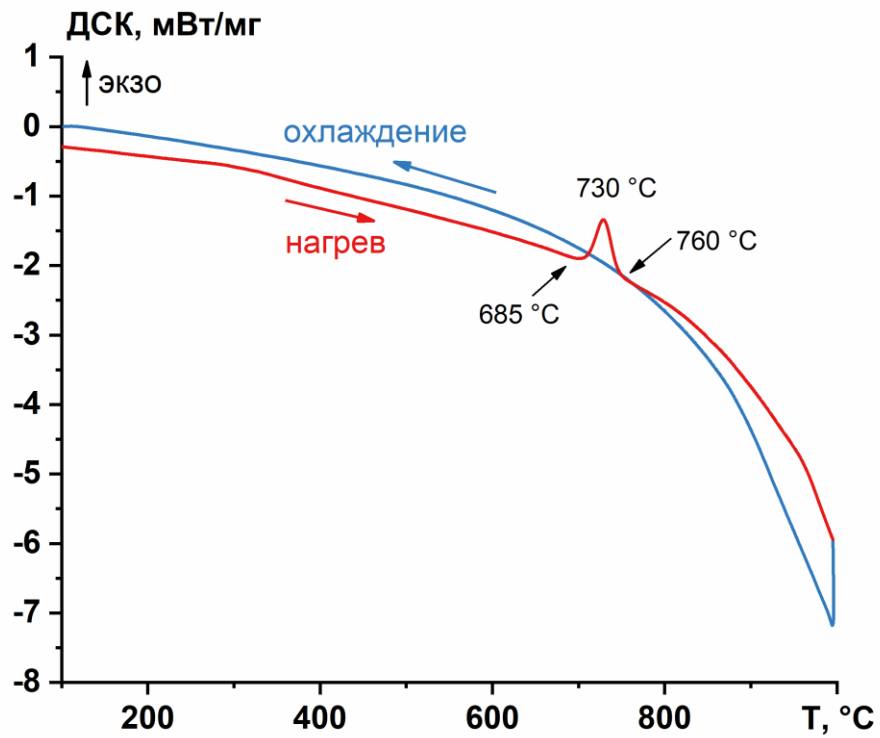


Рисунок 42 — Кривые ДСК МА смеси оксидов $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ в режиме нагрева и охлаждения в кислороде [147]

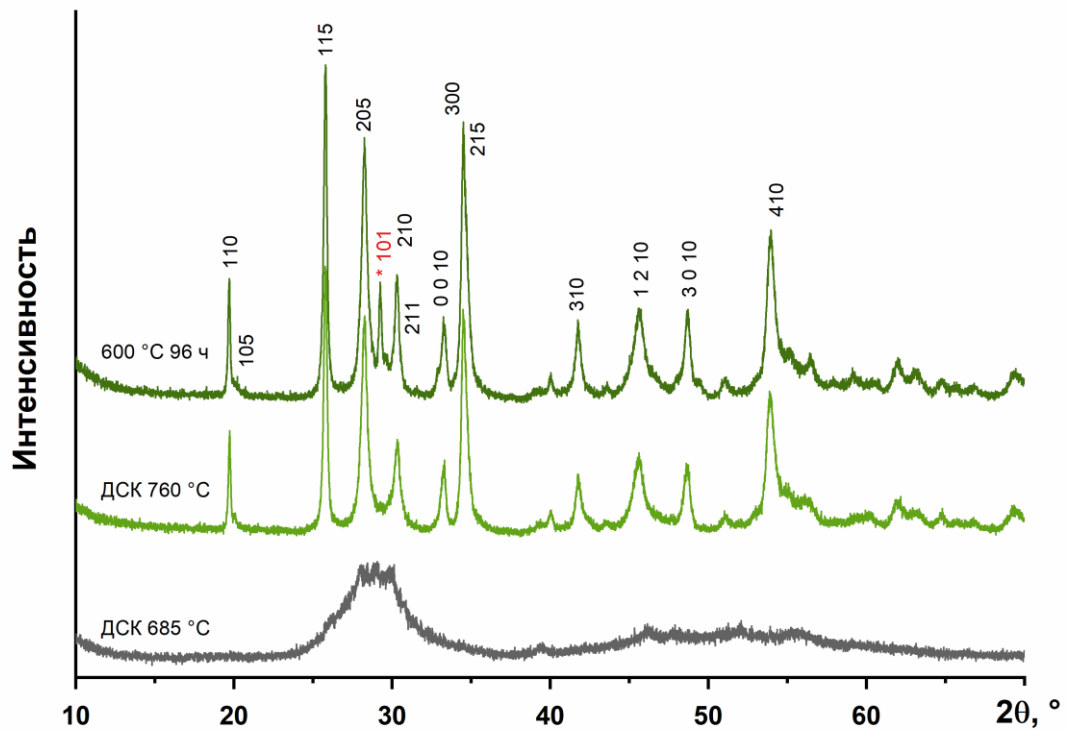


Рисунок 43 — Дифрактограммы порошков, полученных при нагреве в камере ДСК до 685 и 760 °C и после отжига в печи при 600 °C в течение 96 ч [147]

характер кристаллитов. Все наблюдаемые пики идентифицируются как гексагональная фаза со структурным типом $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$. Таким образом, наблюдаемый экзоэффект на кривой ДСК связан с кристаллизацией гексагональной фазы из аморфного состояния.

Гексагональная фаза в области фазовой диаграммы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$, в которой оксида La_2O_3 чуть меньше, чем 50%, представляет собой сложный объект для исследования, что привело к появлению в литературе ряда противоречивых данных. Ситуацию осложняет наличие у этих соединений небольшой области гомогенности, позволяющей существовать фазам с отклонениями от стехиометрии. Так, Йошимура и др. [17] описали соединение состава $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ ($7\text{La}_2\text{O}_3:8\text{WO}_3$ или 46,78 мол.% La_2O_3), отнеся его к ромбической сингонии (параметрами $a = 7,830 \text{ \AA}$, $b = 13,560 \text{ \AA}$ и $c = 10,893 \text{ \AA}$), но отметив его псевдогексагональный характер. Ковалевский и др. [148] получили и охарактеризовали соединение со стехиометрией $\text{La}_2\text{W}_{1.25}\text{O}_{6.75}$ ($4\text{La}_2\text{O}_3:5\text{WO}_3$ или 44,44 мол.% La_2O_3), которое они отнесли к гексагональной сингонии. Существенный прогресс в исследовании этих фаз достигнут Шамбрье и др. [149], которые установили кристаллическую структуру соединения $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ ($9\text{La}_2\text{O}_3:10\text{WO}_3$ или 47,37 мол.% La_2O_3) в нецентросимметричной гексагональной пр. гр. P-62с, №190. Кристаллическая структура гексагональной фазы образована октаэдрами $[\text{WO}_6]$, присутствующими как в изолированном виде, так и в виде пар, соединенных общей гранью, а также необычными тригональными призмами $[\text{WO}_6]$. Авторы отметили возможность выделения подъячейки с параметром $c' = c/6$. Впервые политипию установили Яновский и Воронкова [150], однако ими был неверно определен состав. Дальнейшее развитие представлений о структуре $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ связано с работой Новиковой и др. [151], обнаружившими в выращенных монокристаллах два политипа и определившими их кристаллическую структуру: 6Н (аналогичный описанному Шамбрье) и 5Н (пр. гр. P321, №150), характеризующийся уменьшенным параметром c и большим разупорядочением в катионной подрешетке. 6Н политип отличается от 5Н

наличием дополнительных слоев изолированных октаэдров $[WO_6]$ и менее выраженным разупорядочением вольфрамовых позиций. Состав 5Н-политипа определен как $La_{15}W_{8.5}O_{48}$ ($15La_2O_3:17WO_3$ или 46,88 мол.% La_2O_3). Примечательно, что аналогичные гексагональные фазы не образуются с другими РЗЭ за исключением церия [152].

Известно, что температуры кристаллизации, определяемые методом ДСК, зависят от скорости нагрева и часто оказываются завышенными. При длительных изотермических отжигах кристаллизация может происходить при значительно более низких температурах. В частности, отжиг при 600 °С в течение 96 часов также привел к образованию гексагональной фазы несмотря на то, что температура отжига была почти на 100 °С ниже температуры экзотермического эффекта на кривой ДСК (см. рисунок 43). Однако на дифрактограмме образца, полученного в этих условиях, наряду с рефлексами целевой гексагональной фазы наблюдается пик (101) оксида La_2O_3 , что свидетельствует о неполноте протекания реакции и указывает на неоптимальность данного режима синтеза.

Для исследования фазообразования и измерения свойств были синтезированы поликристаллические образцы в интервале температур 800–1500 °С. Дифрактограммы полученных продуктов представлены на рисунке 44. После отжига при 800 °С в течение 6 ч образуется чистая гексагональная фаза. Учитывая наноразмерный и разупорядоченный характер, ее целесообразнее отнести к 5Н-политипу. Попытки уточнения структуры по Ритвельду показали, что среди трех моделей (6Н, 5Н и 6Н+5Н) наилучшей сходимостью обладает модель 5Н, хотя необходимо отметить, что разница между ними была минимальная. Дифрактограмма образца, отожженного при 900 °С, практически идентична низкотемпературному аналогу, за исключением одного дополнительного рефлекса при 28,73°, который может быть отнесен к пику (212) фазы $\beta-La_2WO_6$. Наноразмерный характер синтезированной керамики подтверждается как данными РФА (уширением рефлексов), так и результатами РЭМ-

микроскопии (см. рисунок 45). Поверхность керамики состоит из плотных агломератов наноразмерных частиц, формирующих характерную морфологию, напоминающую соцветия цветной капусты. Подобная структура типична для

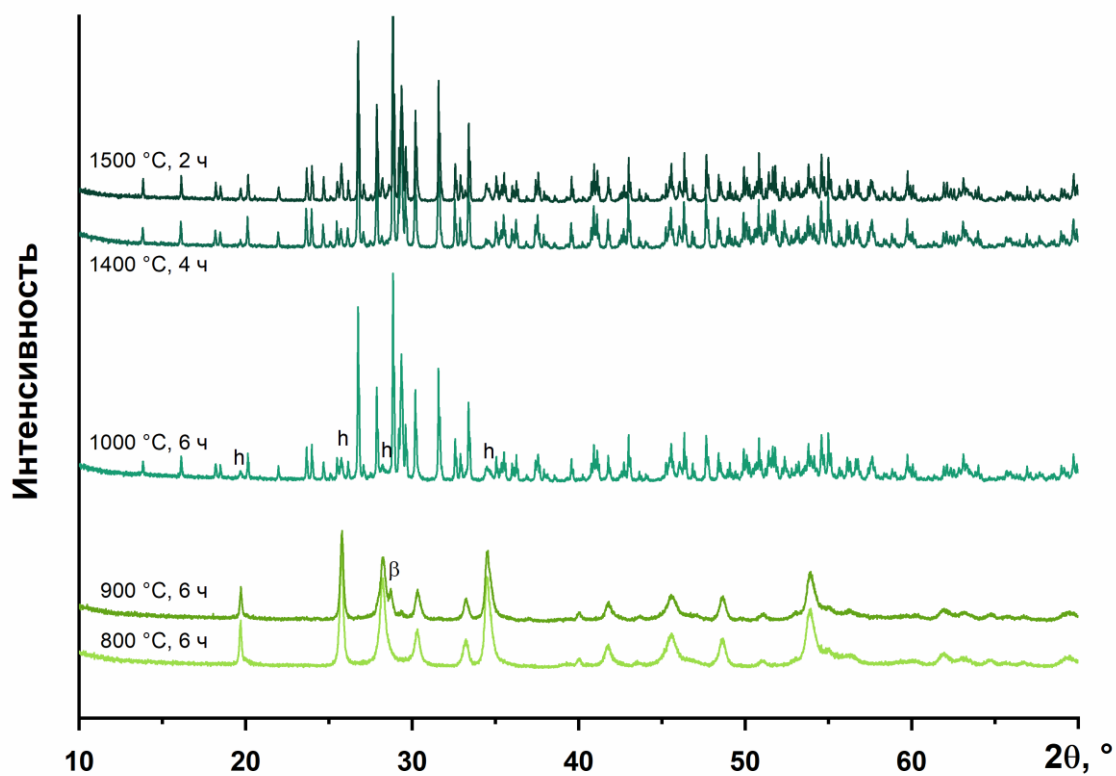


Рисунок 44 — Дифрактограммы керамик La_2WO_6 , синтезированные при различных температурах [147]

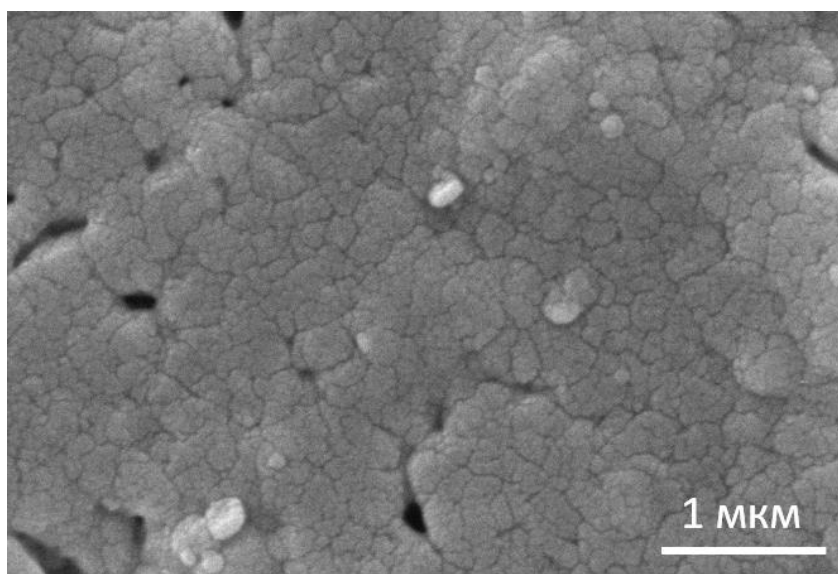


Рисунок 45 — Микрофотография поверхности керамики La_2WO_6 , полученной отжигом при 900 °C в течение 6 ч [147]

материалов, полученных низкотемпературным отжигом наноразмерных прекурсоров. При дальнейшем повышении температуры отжига до 1000 °С наблюдается перестройка структуры: на дифрактограмме доминируют рефлексы ромбической фазы β -La₂WO₆ (пр. гр. P2₁2₁2₁, № 19), хотя сохраняются следы остаточной гексагональной фазы. Аналогичная картина наблюдается после отжигов при 1400 и 1500 °С, где дифрактограммы оказываются практически идентичными. После отжига при 1620 °С наблюдалось плавление образца. В рамках этой работы образование α -La₂WO₆ не фиксировалось. Уточненные по методу Ритвельда параметры элементарных ячеек представлены в таблице 8.

Таким образом, установлена последовательность фазовых превращений в стехиометрической смеси La₂O₃:WO₃ = 1:1 после МА. Кристаллизация из аморфного состояния начинается с образования метастабильного нанокристаллического гексагонального политипа (5Н- La₁₅W_{8.5}O₄₈) в интервале 600–900 °С. При температурах выше 1000 °С начинается образование равновесной ромбической β -La₂WO₆, однако полное исчезновение гексагональной фазы не наблюдается вплоть до 1500 °С, что свидетельствует о ее значительной кине-

Таблица 8 — Параметры элементарных ячеек и фазовый состав La₂WO₆ в зависимости от условий синтеза

| T _{син} , °С | t _{син} , ч | Фаза (вес. %) | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
|-----------------------|----------------------|---|-------|--------|--------|-------------------|
| 800 | 6 | La ₁₅ W _{8.5} O ₄₈ | 9,031 | 9,031 | 27,010 | 1907,765 |
| 900 | 6 | La ₁₅ W _{8.5} O ₄₈ β -La ₂ WO ₆ (следы) | 9,011 | 9,011 | 26,973 | 1896,890 |
| 1000 | 6 | La ₁₅ W _{8.5} O ₄₈ (10,1) | 9,012 | 9,012 | 26,973 | 1897,011 |
| | | β -La ₂ WO ₆ (89,9) | 7,518 | 10,347 | 12,794 | 995,289 |
| 1400 | 4 | β -La ₂ WO ₆ (95,8) | 7,518 | 10,345 | 12,792 | 994,854 |
| | | La ₁₅ W _{8.5} O ₄₈ (4,2) | 9,011 | 9,011 | 26,997 | 1898,306 |
| 1500 | 2 | β -La ₂ WO ₆ (89,4) | 7,518 | 10,348 | 12,795 | 995,355 |
| | | La ₁₅ W _{8.5} O ₄₈ (10,6) | 9,017 | 9,017 | 26,987 | 1900,043 |

тической стабильности. Достижение рентгеноаморфного состояния прекурсора в мельнице Аронова оказалось ключевым фактором, позволившим сменить начало кристаллизации в область более низких температур и реализовать описанный многостадийный механизм фазообразования.

5.2 Система $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$

Аналогично синтезу La_2WO_6 был получен вольфрамат неодима Nd_2WO_6 . МА стехиометрической смеси оксидов Nd_2O_3 и WO_3 проводилась в мельнице Аронова в течение 60 минут, что, как и в случае системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$, привело к полной аморфизации порошка. Спрессованные таблетки из полученной смеси отжигались при различных температурах. Дифрактограммы синтезированных образцов представлены на рисунке 46. Как видно, образцы, отожженные при 440°C (6 ч) и 600°C (4 ч), сохраняют рентгеноаморфное состояние.

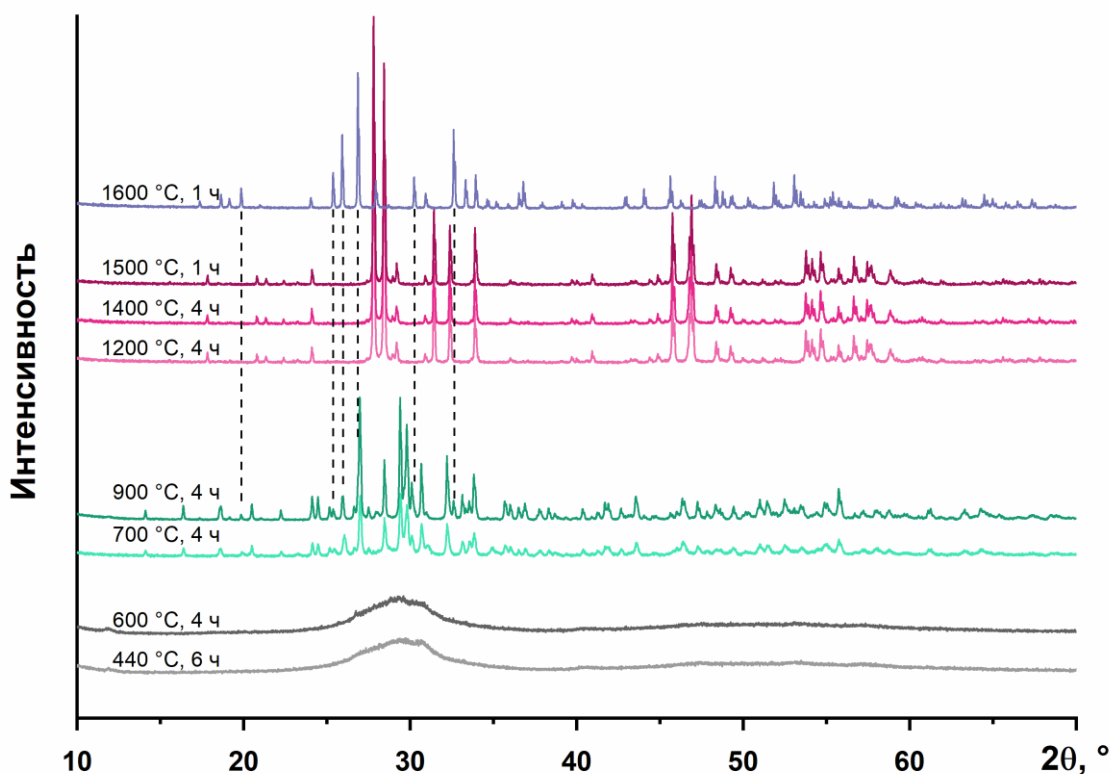


Рисунок 46 — Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , синтезированные при различных температурах [153]. Пунктирными линиями соединены рефлексии, присутствующие в обоих образцах

Кристаллизация наблюдается при повышении температуры отжига до 700–900 °С. Полученная дифракционная картина соответствует структуре типа β - La_2WO_6 (пр. гр. $P2_12_12_1$, № 19). Таким образом, в данном температурном интервале из МА оксидов формируется фаза β - Nd_2WO_6 , изоструктурная β - La_2WO_6 , но область ее стабильности находится примерно на 300 °С ниже. Полиморфная модификация такого типа в системе Nd_2O_3 – WO_3 идентифицирована впервые. Следует отметить, что на дифрактограммах наряду с рефлексами β - Nd_2WO_6 присутствуют пики примесной фазы, которая будет обсуждаться далее. В интервале 1200–1500 °С образуется стабильная моноклинная модификация Nd_2WO_6 (пр. гр. $C12/c1$, №15), далее обозначаемая как m - Nd_2WO_6 .

Короткий отжиг при 1600 °С в течение 1 часа привел к кристаллизации δ -модификации Nd_2WO_6 (ICSD 20934), которая, подобно β -фазе, относится к пр. гр. $P2_12_12_1$, № 19, но характеризуется иными параметрами элементарной ячейки и локальным атомным упорядочением. Согласно литературным данным, эта полиморфная модификация существует в узком температурном интервале 1430–1450 °С, являясь промежуточной между m - Nd_2WO_6 и высокотемпературной тетрагональной фазой [64,83]. Однако, как видно из рисунка 46, примесные рефлексы на дифрактограммах образцов, отожженных при 700–900 °С, соответствуют рефлексам δ - Nd_2WO_6 (для наглядности соединены пунктиром).

Это наблюдение позволяет предположить, что δ -фаза может образовываться и при более низких температурах. Для проверки данной гипотезы были проведены дополнительные длительные отжики при 600, 900 и 1200 °С с целью достижения равновесного состояния. Дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 47. Отжиг при 600 °С в течение 100 ч не привел к существенным изменениям по сравнению с 4-часовым: образец остался преимущественно аморфным, однако проявились слабые рефлексы, соответствующие β - Nd_2WO_6 . Таким образом, продукт отжига представляет собой

смесь аморфной фазы и β -модификации. Отжиг при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 ч привел к полной кристаллизации и стабилизации $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ без примеси других фаз. Образец, отожженный при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 80 ч, сохранил моноклинную структуру ($m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$). В то же время δ -фаза, полученная при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) и дополнительно отожженная при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч), полностью превратилась в моноклинную модификацию. Это демонстрирует, что $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, синтезированная при высоких температурах, является метастабильной, тогда как ее истинная область стабильности лежит ниже температурной границы существования моноклинного полиморфа. Уточненные по методу Ритвельда фазовые соотношения и параметры элементарных ячеек представлены в таблице 9. В отличие от системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, где за β -фазой следует образование α -модификации, в неодимовой системе наблюдается иная последовательность превращений: после $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ кристаллизуется δ -фаза.

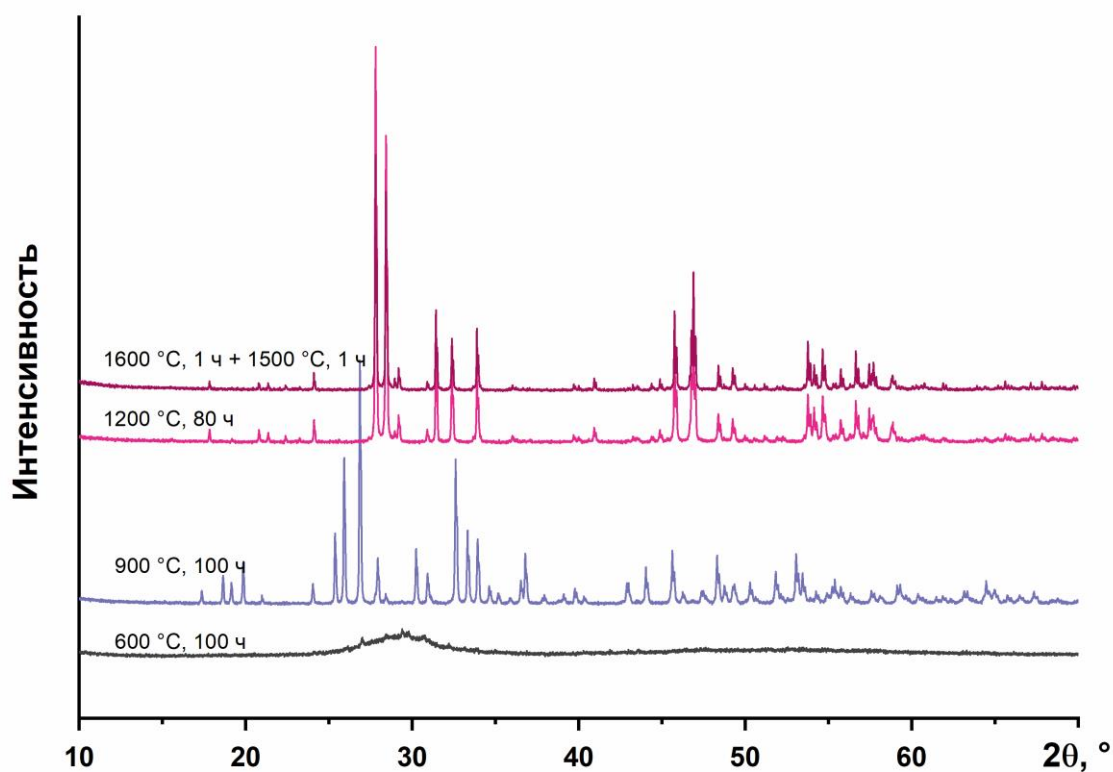


Рисунок 47 — Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , полученных длительным отжигом [153]

При дальнейшем повышении температуры стабильной становится моноклинная модификация ($m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$). Важно отметить, что все наблюдаемые фазовые переходы являются необратимыми, поскольку соответствующие полиморфные модификации фиксируются при комнатной температуре. Высокотемпературная тетрагональная фаза в исследованном температурном интервале не обнаружена, что связано с ограничением максимальной температуры синтеза используемого оборудования ($1600\text{ }^\circ\text{C}$) и обратимостью этого фазового перехода. Таким образом, установлена следующая последовательность необратимых фазовых превращений в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ при синтезе из МА смеси: аморфное состояние $\rightarrow \beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6 \rightarrow \delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6 \rightarrow m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

Таблица 9 — Параметры элементарных ячеек и фазовый состав Nd_2WO_6 в зависимости от условий синтеза [153]

| $T_{\text{син}},\text{ }^\circ\text{C}$ | $t_{\text{син}},\text{ ч}$ | Фаза (вес. %) | $a,\text{ \AA}$ | $b,\text{ \AA}$ | $c,\text{ \AA}$ | $\beta,\text{ }^\circ$ | $V,\text{ \AA}^3$ |
|---|----------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| 1600 | 1 | δ (100) | 5,368 | 9,248 | 10,189 | 90,000 | 505,861 |
| 1500 | 1 | m (100) | 16,625 | 11,371 | 5,525 | 107,581 | 995,560 |
| 1400 | 1 | m (100) | 16,626 | 11,370 | 5,525 | 107,583 | 997,547 |
| 1200 | 80 | m (100) | 16,627 | 11,371 | 5,524 | 107,584 | 996,484 |
| 1200 | 40 | m (100) | 16,628 | 11,372 | 5,525 | 107,580 | 996,939 |
| 1200 | 4 | m (100) | 16,627 | 11,371 | 5,524 | 107,585 | 997,101 |
| 900 | 4+96 | δ (100) | 5,367 | 9,248 | 10,190 | 90,000 | 506,948 |
| 900 | 4 | β (≈ 90) | 7,366 | 10,259 | 12,525 | 90,000 | 946,501 |
| | | δ (≈ 10) | 5,366 | 9,246 | 10,193 | 90,000 | 505,727 |
| 700 | 4 | β (≈ 75) | 7,372 | 10,266 | 12,534 | 90,000 | 948,513 |
| | | δ (≈ 25) | 5,314 | 9,261 | 10,143 | 90,000 | 499,195 |

5.3 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$

Влияние режима МА на процесс фазообразования исследовалось на примере вольфрамата самария. Стехиометрические смеси оксидов активировались в течение 60 минут в мельнице Аронва и, для сравнения, в мельнице SPEX 8000M. В последнем случае помол проводился в присутствии остаточного количества спирта для предотвращения агломерации порошка.

На рисунке 48 представлены дифрактограммы смесей Sm_2O_3 и WO_3 после различного времени обработки в мельнице Аронва. После двух минут помолла наблюдаются рефлексы исходных $\text{V-Sm}_2\text{O}_3$ и WO_3 . Значительное уширение пиков не позволяет однозначно идентифицировать модификацию WO_3 (моноклинная или триклинная); не исключено присутствие обеих фаз. Существенное перекрытие рефлексов делает невозможным оценку размера кристал-

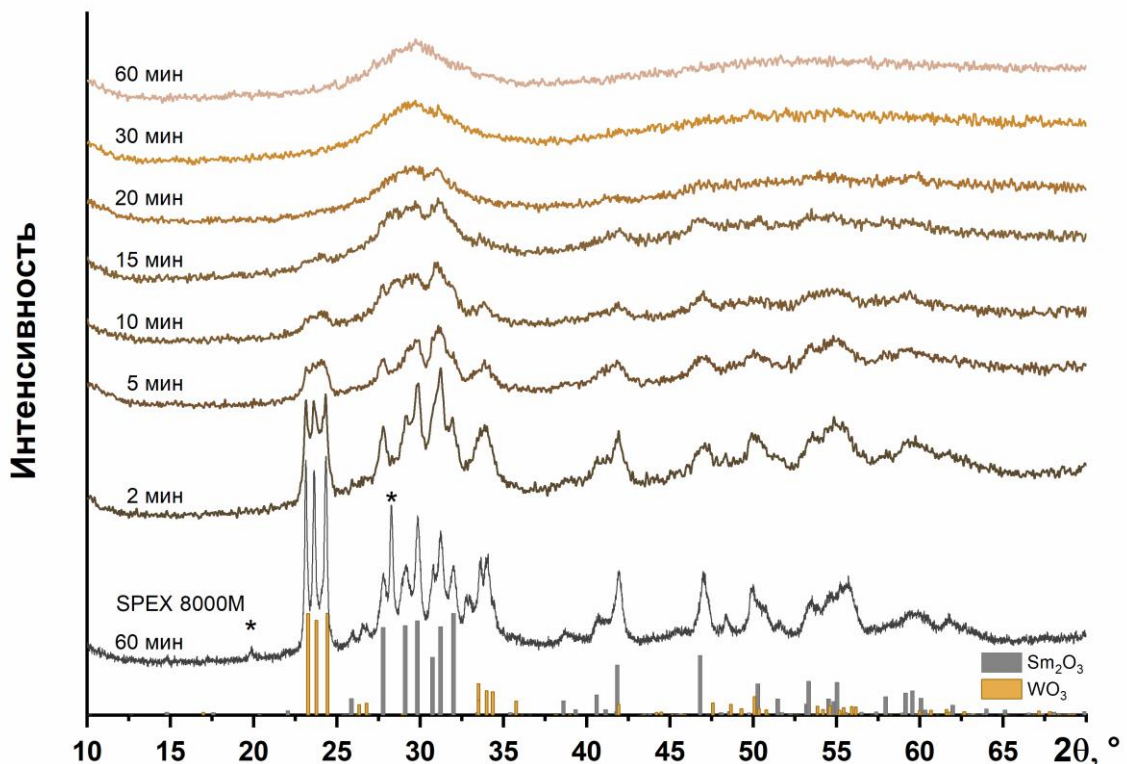


Рисунок 48 — Дифрактограммы МА смесей $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ в зависимости от времени помолла [115]. В нижней части изображены паттерны моноклинного $\text{V-Sm}_2\text{O}_3$ (COD: 1530724) и моноклинного WO_3 (COD: 1528915). Звездочкой отмечены некоторые пики кубического Sm_2O_3

литов по формуле Шеррера. Увеличение времени помола приводит к прогрессирующей аморфизации смеси, и после 60 минут регистрируется лишь широкое гало. Отсутствие существенных изменений между дифрактограммами после 30 и 60 минут обработки свидетельствует о завершении аморфизации и гомогенизации оксидной смеси уже к 30 минутам.

Для сравнения, дифрактограмма смеси, обработанной в мельнице SPEX 8000M в течение 60 минут (см. рисунок 48, нижняя кривая), содержит рефлексы исходных реагентов, а также пики, соответствующие кубической модификации Sm_2O_3 . Рефлексы после обработки в SPEX 8000M значительно уже, чем после двух минут обработки в мельнице Аронова, что указывает на больший размер кристаллитов. По изолированным пикам оценен размер кристаллитов WO_3 (≈ 50 нм) и кубического Sm_2O_3 (≈ 40 нм). Проведенное сравнение демонстрирует, что энергонапряженность мельницы Аронова более чем в 30 раз превышает данный показатель для мельницы SPEX 8000M при использованных режимах, что несколько выше оценки, полученной ранее при помоле графита. На рисунке 49 представлены РЭМ-изображения смесей после 60-минутной МА в различных мельницах. Порошок, обработанный в мельнице Аро-

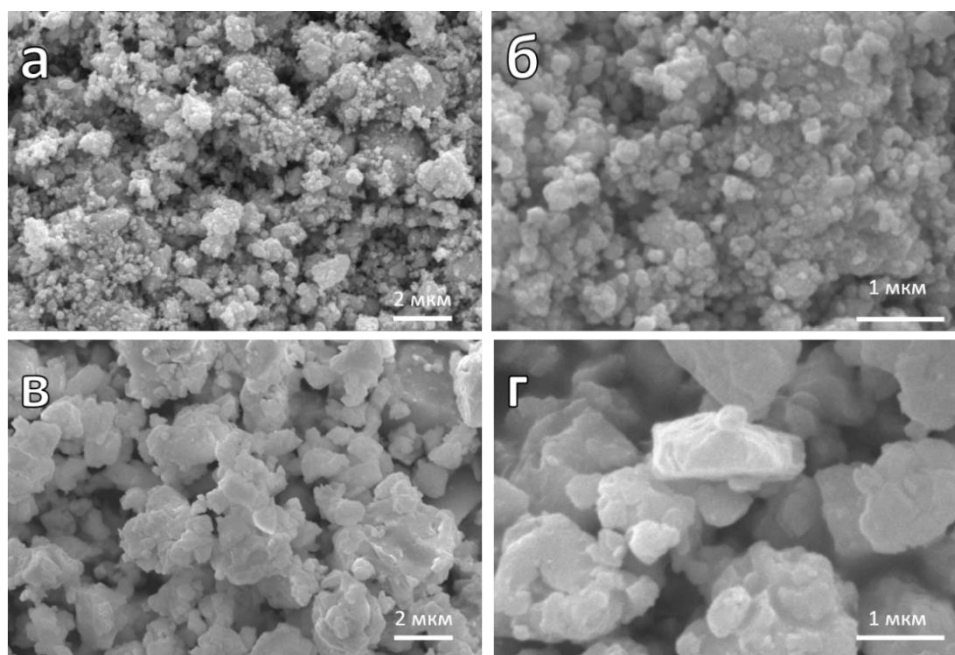


Рисунок 49 — РЭМ-микрофотографии смеси $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ после МА в течение 60 минут в различных мельницах [115]: а, б — мельница Аронова; в, г — мельница SPEX 8000M

нова (см. рисунок 49а, б), состоит из агрегатов сферических частиц нанометрового размера (менее 100 нм). При использовании мельницы SPEX 8000M (см. рисунок 49в, г) формируются более крупные чешуйчатые частицы размером от 200 нм до нескольких микрометров. Результаты микроскопии согласуются с данными РФА.

Для двух МА смесей, полученных в мельнице Аронова и SPEX 8000M, проведен анализ ДСК-ТГ в кислородной среде до 1200 °С (см. рисунок 50). На кривых ТГ обоих образцов до 400 °С наблюдается значительная потеря массы, обусловленная удалением адсорбированной воды и окислением углеродсодержащих примесей. Большая потеря массы (около 0,5%) для образца из SPEX 8000M связана с дополнительным испарением остатков спирта, использованного при помоле. На кривой ДСК образца из мельницы Аронова первый экзотермический эффект наблюдается при 330 °С, что характерно для окисления углеродсодержащих примесей, образующихся при МА и последующем

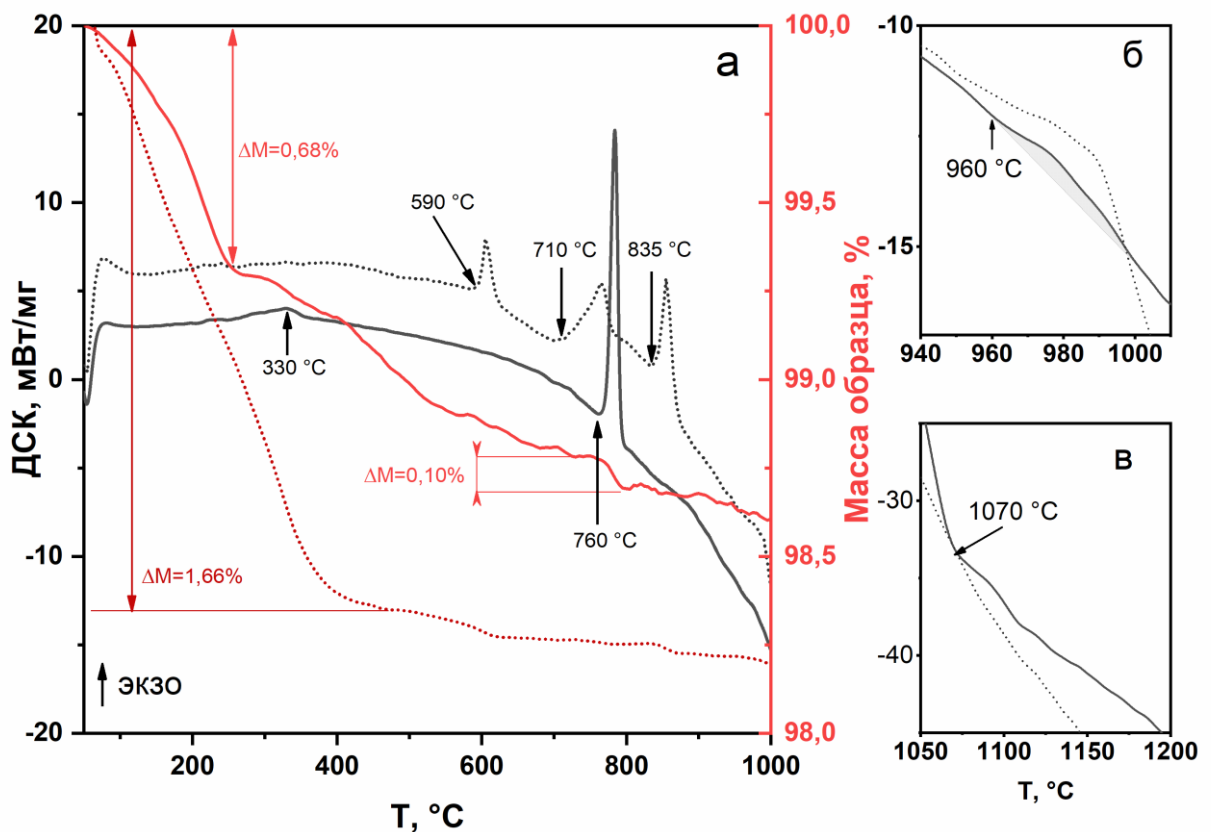


Рисунок 50 — Данные ДСК и ТГ для МА смесей, полученных в мельнице Аронова (сплошная) и SPEX 8000M (пунктирная) [115]

хранении на воздухе [154]. При дальнейшем нагреве кинетика процессов в двух образцах существенно различается. Для смеси из мельницы Аронова основной экзоэффект начинается при 760 °С, сопровождается потерей массы ~0,10% и тепловым эффектом 73,29 Дж/г, за которым следуют два менее интенсивных эффекта при 960 °С и 1070 °С (см. рисунок 50 б, в). В отличие от этого, для образца из SPEX 8000М наблюдается серия экзотермических эффектов при 590 °С, 710 °С (возможно, представляющих два перекрывающихся процесса) и 835 °С. Слабый эффект при 960 °С присутствует в обоих случаях, однако в области 1070 °С образец из SPEX 8000М не проявляет термической активности. Отсутствие термических эффектов на кривых охлаждения подтверждает необратимый характер наблюдаемых процессов (на рисунке не представлены).

Существенные различия в степени аморфизации смесей после активации и принципиально разная картина их последующей кристаллизации, наблюдаемая на кривых ДСК, однозначно указывают на то, что механизм и кинетика фазообразования вольфрамата самария критически зависят от режима МА. Высокоэнергетическая обработка в мельнице Аронова приводит к формированию однородного аморфного прекурсора, который кристаллизуется по одностадийному механизму при 760 °С. В то же время менее энергонапряженная активация в мельнице SPEX 8000М сохраняет нанокристаллические домены исходных оксидов, что обуславливает многостадийный механизм реакции с образованием промежуточных фаз в широком интервале температур 590–835 °С.

Для идентификации процессов, ответственных за наблюдаемые на кривых ДСК эффекты, был проведен *ex-situ* эксперимент. Образцы нагревались в камере ДСК в кислородной атмосфере до температур, соответствующих началу и окончанию каждого экзотермического эффекта, с последующим рентгенофазовым анализом при комнатной температуре. Как видно из рисунка 51, смесь, активированная в мельнице Аронова, сохраняет

рентгеноаморфное состояние вплоть до 750 °С. Нагревание до 805 °С (после экзоэффекта при 785 °С) приводит к кристаллизации фазы, изоструктурной β - La_2WO_6 (ICSD 246256, пр. гр. $P2_12_12_1$, № 19). Таким образом, экзоэффект при 785 °С соответствует кристаллизации β - Sm_2WO_6 из аморфной матрицы. После нагрева до 1000 °С (после экзоэффекта при 960 °С) структура образца изменяется и соответствует α - La_2WO_6 (ICSD 183485, пр. гр. $Pm2_1n$, № 31) (см. рисунок 50б). Следовательно, экзоэффект при 960 °С связан с переходом β - $\text{Sm}_2\text{WO}_6 \rightarrow \alpha$ - Sm_2WO_6 . Поскольку дифрактограммы снимались при комнатной температуре без закалки, этот переход в системе Sm_2O_3 – WO_3 является необратимым или кинетически затрудненным в обратном направлении, в отличие от аналогичного в La_2WO_6 [80]. Нагревание до 1120 °С (после экзоэффекта при

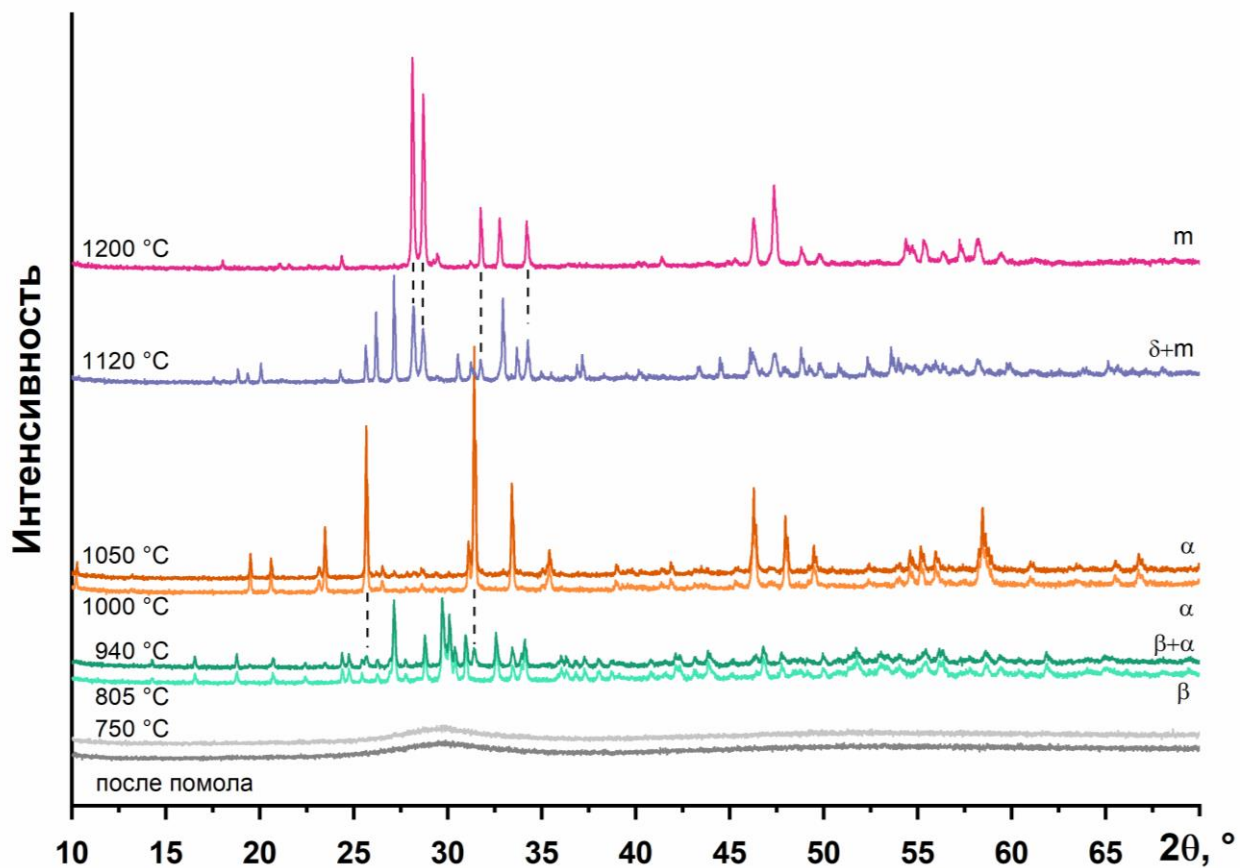


Рисунок 51 — Дифрактограммы МА смесей в мельнице Аронова, нагретых в камере ДСК в кислородной среде [115]. Слева указаны температуры нагрева, справа буквами отмечен фазовый состав. Пунктирными линиями соединены рефлексы, присутствующие в обоих образцах

1070 °С, см. рисунок 50в) приводит к образованию двухфазной системы, состоящей из δ - Sm_2WO_6 (изоструктурного δ - Nd_2WO_6 , пр. гр. $P2_12_12_1$, № 19) и моноклинной модификации m - Sm_2WO_6 (пр. гр. $C2/c$, № 15). Таким образом, экзоэффект при 1070 °С соответствует превращению α - Sm_2WO_6 в смесь δ - и m -фаз. После нагрева до 1200 °С образец становится полностью моноклинным.

Механизм фазообразования Sm_2WO_6 из смеси, активированной в мельнице SPEX 8000M (см. рисунок 52), существенно отличается от рассмотренного выше для мельницы Аронова (см. рисунок 51). Дифрактограмма смеси, нагретой до 630 °С, практически идентична исходной за исключением незначительного увеличения интенсивности некоторых рефлексов. Это позволяет связать первый экзоэффект при 590 °С (см. рисунок 50) с кристаллизацией исходных оксидов из аморфной фазы. При нагреве до 790 °С (после двойного экзоэффекта при 710 °С) образец представляет собой двухфазную смесь Sm_2O_3

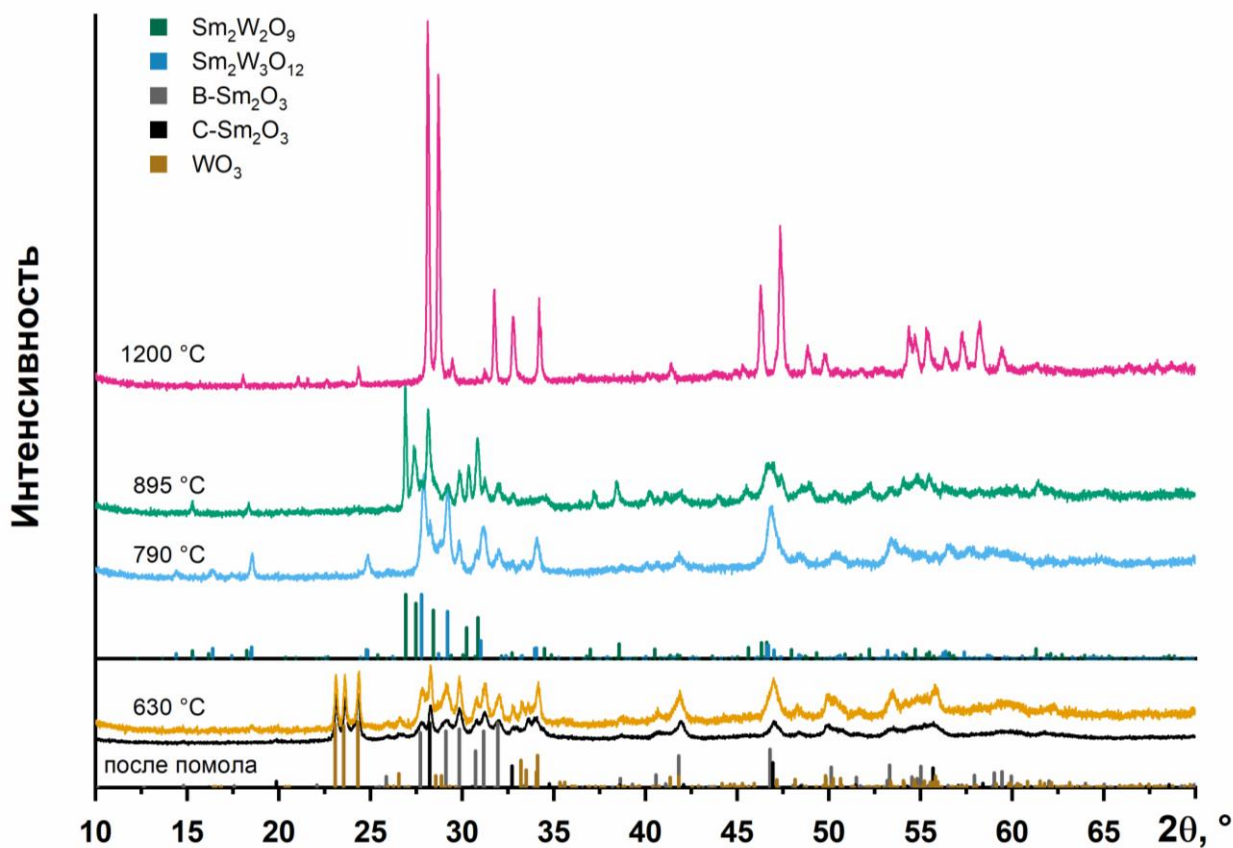
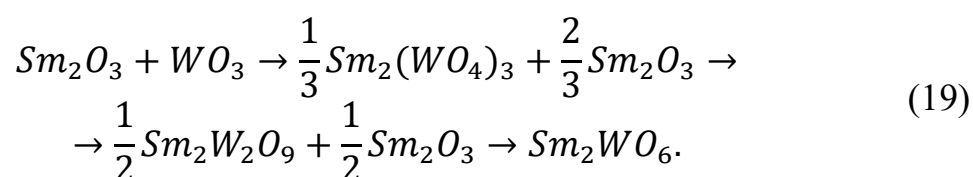


Рисунок 52 — Дифрактограммы МА смесей в мельнице SPEX 8000M, нагретых в камере ДСК в атмосфере кислорода [115]

и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. Образование промежуточного соединения типа $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ аналогично механизму синтеза молибдата самария Sm_2MoO_6 из смеси, активированной в SPEX 8000M, где $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуется при $460\text{ }^\circ\text{C}$ [155]. Значительная разница температур формирования вольфрамата и молибдата обусловлена различной подвижностью катионов W^{6+} и Mo^{6+} . Следующий экзоэффект при $835\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 50) соответствует образованию $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$, что подтверждается дифрактограммой образца, нагретого до $895\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 52). Конечным продуктом после нагрева до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, как и в случае мельницы Аронова, является моноклинный Sm_2WO_6 . Таким образом, для смеси, активированной в мельнице SPEX 8000M, установлена следующая последовательность реакций:



Из МА в мельнице Аронова смеси были спрессованы таблетки и синтезированы поликристаллические образцы изотермическими отжигами. Их дифрактограммы представлены на рисунке 53. Как видно из рисунка, фаза β - Sm_2WO_6 образуется после отжига МА смеси при 700 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Хотя α - Sm_2WO_6 в порошке формировалась в камере ДСК при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, изотермический отжиг позволил получить чистую α -модификацию уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Отжиг при $950\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию смеси δ - Sm_2WO_6 и α - Sm_2WO_6 без примеси моноклинной фазы, тогда как после отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ формируется смесь δ - Sm_2WO_6 и m - Sm_2WO_6 . Абсолютно чистую δ -модификацию получить не удалось, что свидетельствует об узком интервале ее температурной стабильности. Тем не менее, данные по поликристаллическим образцам дополняют картину, установленную в *ex-situ* эксперименте, и позволяют заключить, что полная последовательность фазовых переходов при нагреве МА смеси оксидов Sm_2O_3 и WO_3 имеет вид: аморфное состояние $\rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow$

$\delta \rightarrow m$. Отжиг в интервале 1100–1600 °С приводит исключительно к образованию моноклинной модификации. При этом температура синтеза каждой полиморфной модификации оказалась примерно на 100 °С ниже, чем в *ex-situ* эксперименте. Важно отметить, что плотные керамические образцы были получены только после отжига при относительно высоких температурах (начиная с 1200 °С). Уточненные по методу Ритвельда фазовые соотношения и параметры элементарных ячеек представлены в таблице 10.

Поликристаллические образцы, синтезированные при низких температурах, по механическим свойствам напоминали мел и легко разрушались при механической обработке. Образцы низкотемпературных модификаций (β -, α - и δ - Sm_2WO_6) характеризуются выраженной пористостью при схожей морфологии поверхности (см. рисунок 54). В отличие от них, моноклинная модификация (m - Sm_2WO_6) обладает значительно более высокой плотностью, не содержит открытой пористости и состоит из округлых зерен. При переходе от одной модификации к другой цвет таблеток изменялся от серовато-желто-зеленого (β) через песочно-желтый (α и δ) к охровому (m).

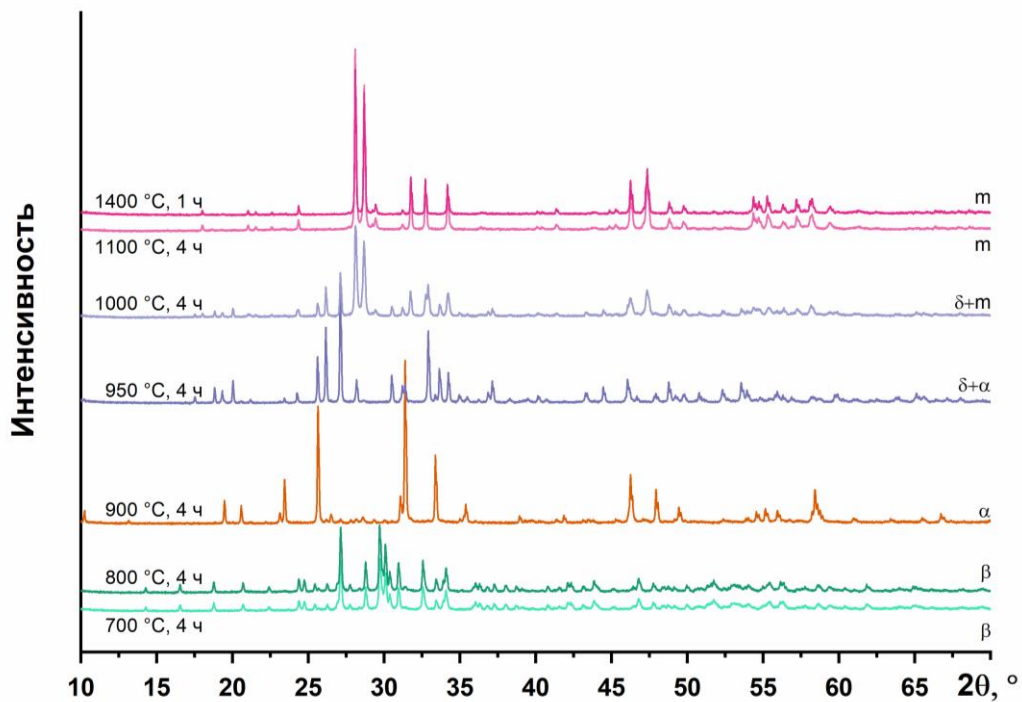


Рисунок 53 — Дифрактограммы керамик Sm_2WO_6 , полученных изотермическими отжигами спрессованных МА смесей [115]. Слева указаны условия синтеза, справа буквами отмечен фазовый состав.

Таблица 10 — Параметры элементарных ячеек и фазовый состав Sm_2WO_6 в зависимости от условий синтеза [115]

| $T_{\text{син}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{син}}, \text{ч}$ | Фаза (вес. %) | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\beta, ^\circ$ | $V, \text{Å}^3$ |
|----------------------------------|----------------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 1600 | 1 | m (100) | 16,497 | 11,254 | 5,472 | 107,600 | 970,864 |
| 1500 | 1 | m (100) | 16,497 | 11,254 | 5,471 | 107,602 | 969,600 |
| 1400 | 1 | m (100) | 16,497 | 11,255 | 5,471 | 107,628 | 968,998 |
| 1200 | 4 | m (100) | 16,498 | 11,255 | 5,471 | 107,628 | 971,446 |
| 1100 | 4 | m (100) | 16,495 | 11,257 | 5,466 | 107,678 | 967,050 |
| 1000 | 4 | m (63) | 16,507 | 11,264 | 5,466 | 107,746 | 967,944 |
| | | δ (37) | 5,317 | 9,169 | 10,107 | 90,000 | 492,733 |
| 950 | 4 | δ (92) | 5,319 | 9,171 | 10,105 | 90,000 | 492,882 |
| | | α (8) | 16,086 | 5,362 | 8,625 | 90,000 | 744,065 |
| 900 | 4 | α (100) | 16,088 | 5,362 | 8,625 | 90,000 | 744,065 |
| 800 | 4 | β (100) | 7,294 | 10,214 | 12,395 | 90,000 | 923,492 |
| 700 | 4 | β (100) | 7,295 | 10,216 | 12,397 | 90,000 | 923,910 |

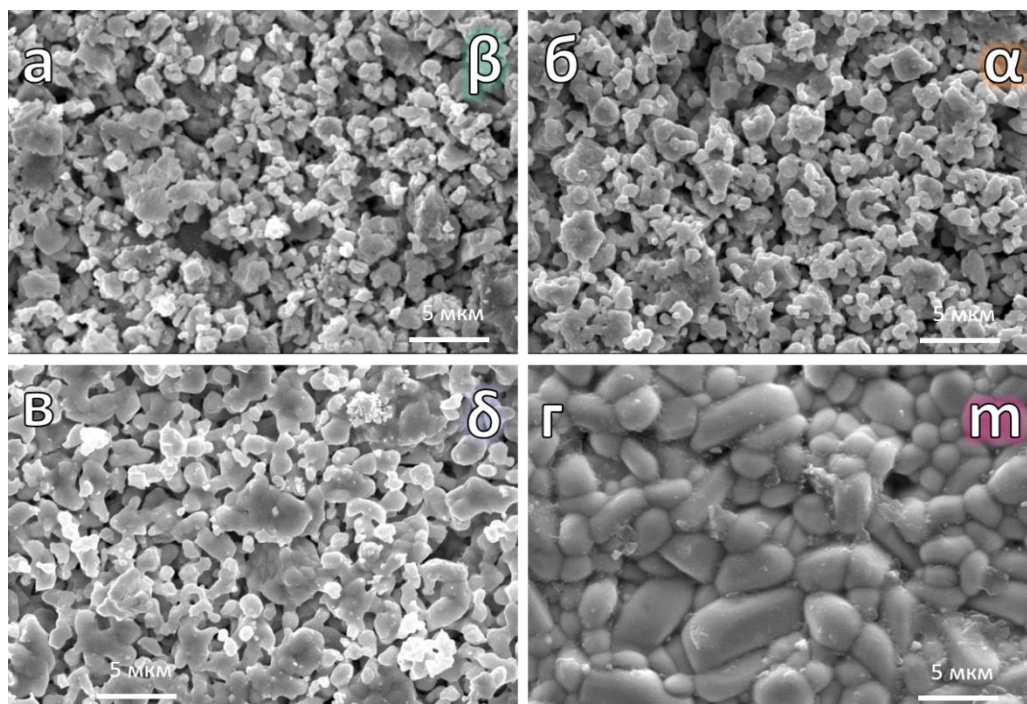


Рисунок 54 — РЭМ-микрофотографии поверхности керамик Sm_2WO_6 , отожженных в течение четырех часов при разных температурах [115]:
а — 800 °C; б — 900 °C, в — 950 °C, г — 1400 °C

Образцы Sm_2WO_6 после помола и различные полиморфные модификации были исследованы методом КР-спектроскопии. Результаты показали, что КР-характеристики материалов, измельченных в различных мельницах, заметно отличаются: в случае SPEX 8000M сохраняются характерные полосы исходных оксидов, а после обработки в мельнице Аронова они сливаются в широкое гало (см. рисунок 55). КР-картина материала из мельницы Аронова напоминает спектры вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (см. рисунок 24). Согласно данным РФА, все исследованные поликристаллические образцы, за исключением полученных при 950 и 1000 °С, являются однофазными. Это позволяет считать их спектры репрезентативными для соответствующих чистых фаз. Раман-спектроскопия подтвердила различия между четырьмя полиморфами Sm_2WO_6 не только в дальнем, но и в ближнем порядке.

КР-характеристики образцов, отожженных при 700 и 800 °С, соответствуют β -модификации и демонстрируют полное отсутствие исходных реагентов. При 900 °С спектр соответствует α - Sm_2WO_6 . Данные для моноклинных соединений (1400–1500 °С) совпадают с литературными для m - Sm_2WO_6 [67,156].

КР-спектр образца, отожженного при 950 °С, в наибольшей степени соответствует δ -фазе, однако содержит характеристическую линию при 925 см^{-1} , присутствующую у α -полиморфа. Наконец, при 1000 °С наблюдается суперпозиция сигналов от δ - и m -фаз. Следует отметить, что отдельные полосы могут совпадать для разных модификаций, поскольку они соответствуют колебаниям сходных локальных структурных фрагментов. Например, линии при 477 и 872 см^{-1} наблюдаются как в β -, так и в m - Sm_2WO_6 , а полоса $\approx 820 \text{ см}^{-1}$ присутствует во всех четырех полиморфах.

Таким образом, комплексное исследование фазообразования в системе Sm_2O_3 – WO_3 показало ключевую роль режима МА в формировании конечного фазового состава. Установлено, что использование высокоэнергетической мельницы Аронова приводит к полной аморфизации смеси и позволяет

реализовать прямую кристаллизацию в ряд полиморфных модификаций Sm_2WO_6 ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow m$). В то же время менее энергонапряженная активация в мельнице

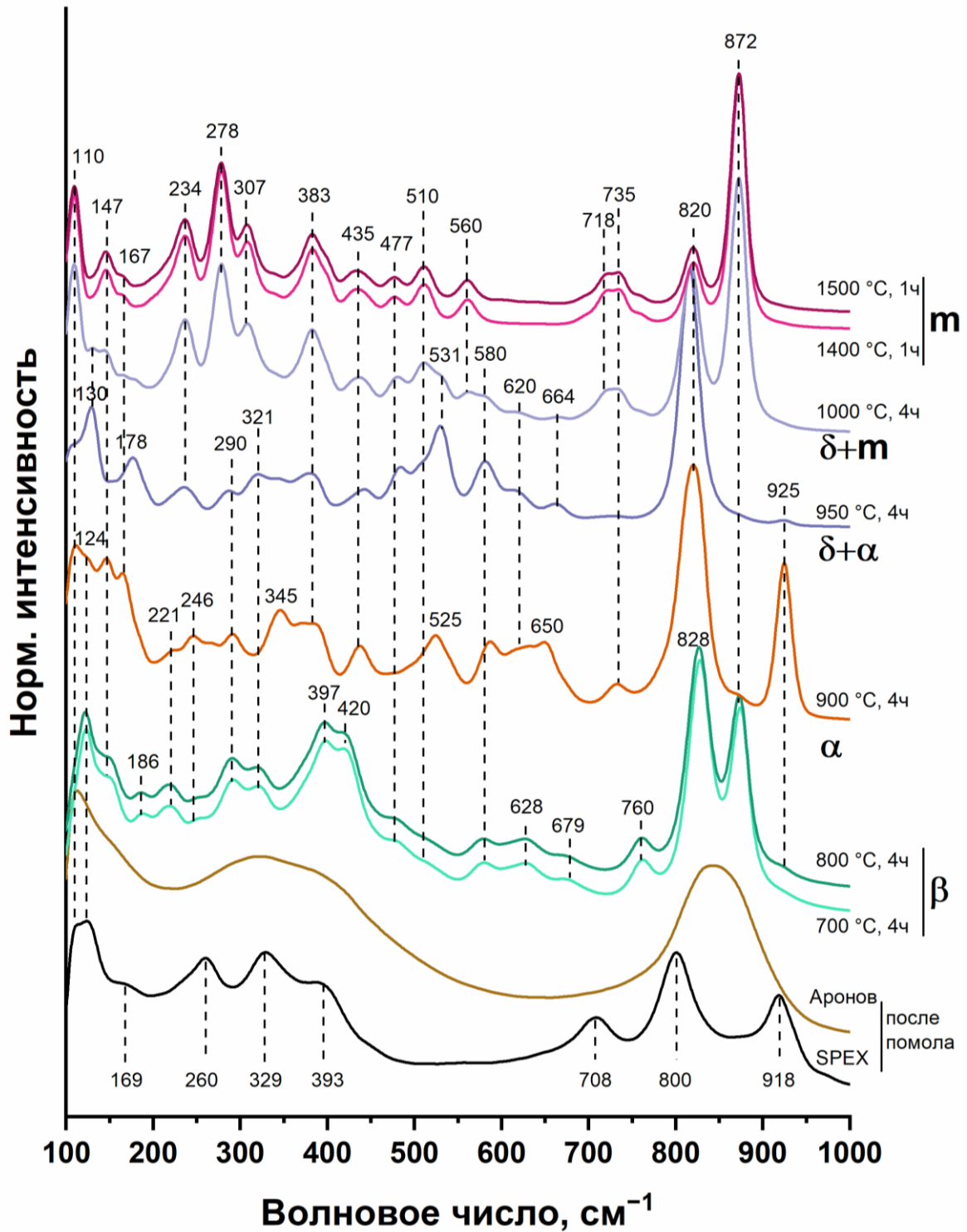


Рисунок 55 — КР-спектры МА смеси $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{WO}_3$ и керамик Sm_2WO_6 , синтезированных при различных температурах отжига [115]. Справа указаны условия получения и соответствующий фазовый состав

SPEX 8000M сохраняет нанокристаллические домены исходных оксидов, что обуславливает многостадийный механизм фазообразования через промежуточные соединения $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Методами РФА, ДСК и Раман-спектроскопии идентифицированы четыре полиморфные модификации Sm_2WO_6 и установлены их температурные области стабильности.

5.4 Системы $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)

Учитывая отсутствие существенных различий на дифрактограммах порошков $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ после активации в мельнице Аронова в течение 30 и 60 минут (см. рисунок 48), для всех последующих синтезов время МА было сокращено до 30 минут.

Дифрактограммы керамик Eu_2WO_6 , синтезированных при различных температурах, представлены на рисунке 56. В отличие от системы с самарием,

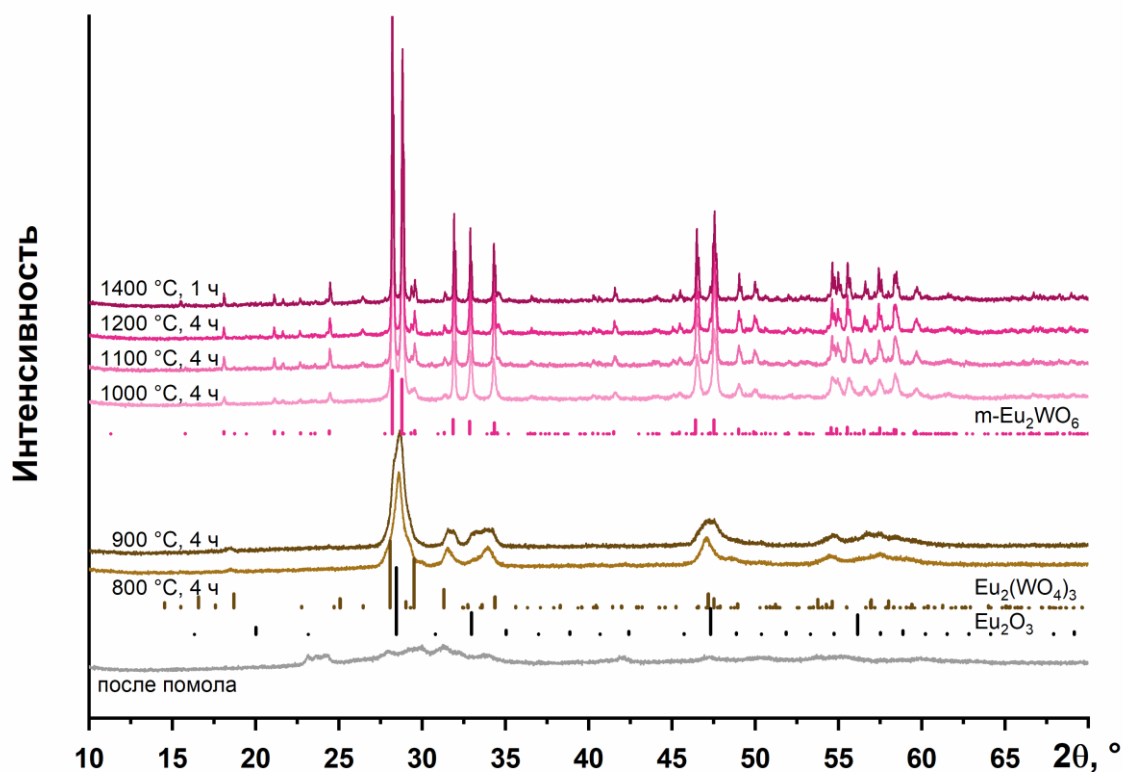


Рисунок 56 — Дифрактограммы керамик Eu_2WO_6 , синтезированных при различных температурах. Слева указаны условия получения

МА оксидов Eu_2O_3 и WO_3 в течение 30 минут не привела к полной аморфизации: на дифрактограмме активированной смеси сохраняются заметно уширенные рефлексы исходных реагентов. После отжига при 800 и 900 °С регистрируются значительно уширенные рефлексы, свидетельствующие о нанокристаллическом состоянии продуктов. Из-за низкой кристалличности и сильного уширения пиков однозначная идентификация фазового состава затруднена. Часть рефлексов может быть отнесена к кубическому Eu_2O_3 и моноклинному $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. При температурах отжига выше 1000 °С формируется стабильная моноклинная модификация Eu_2WO_6 (пр. гр. $C2/c$, № 15). Образование других полиморфных модификаций (β , α , δ), характерных для систем с более крупными катионами, в случае европия не наблюдается.

Для вольфрамата гадолиния 30-минутная активация также не позволила достичь полной аморфизации смеси (см. рисунок 57). Отжиг при 700 °С привел к образованию $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, который, в отличие от аналога в европиевой си-

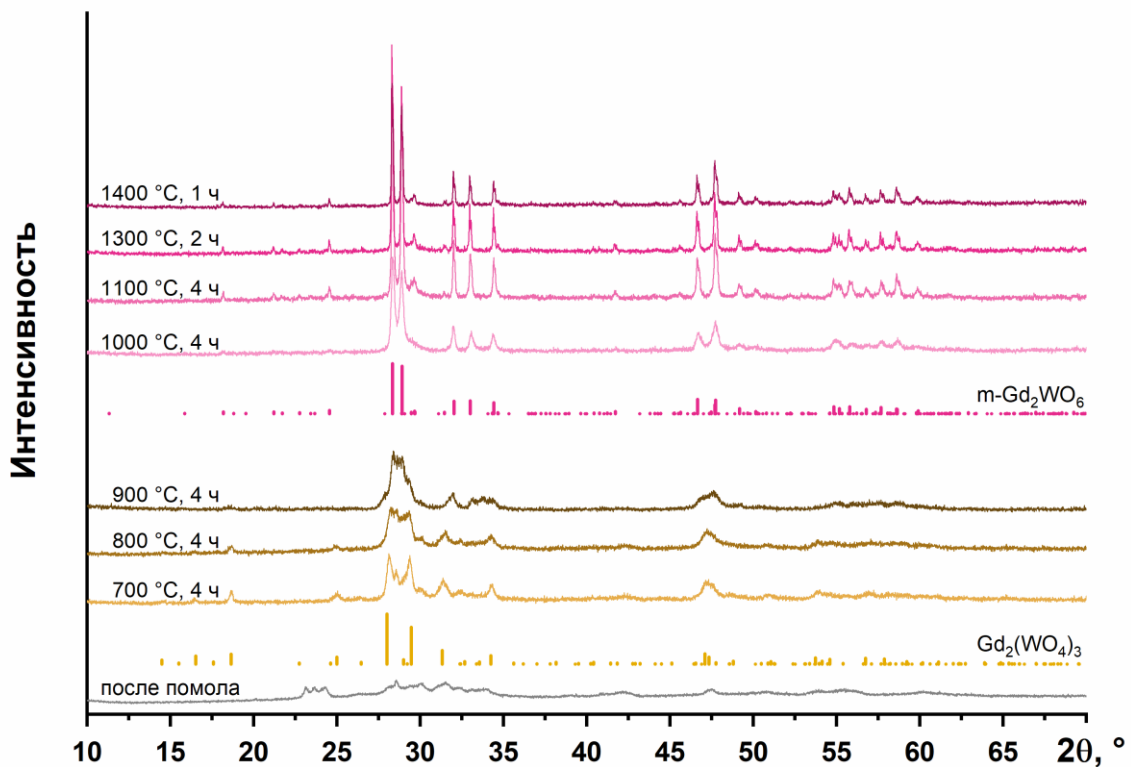


Рисунок 57 — Дифрактограммы керамик Gd_2WO_6 , синтезированные при различных температурах. Слева указаны условия получения

стеме, демонстрирует более высокую степень кристалличности. При повышении температуры отжига на дифрактограммах появляются рефлексы моноклинной фазы Gd_2WO_6 . После отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и выше формируется чистая моноклинная модификация. Как и в системе с европием, других полиморфных модификаций вольфрамата гадолиния получено не было.

В системе с тербием эффективность МА оказалась наименьшей. На дифрактограмме активированной смеси сохраняются интенсивные рефлексы кубических оксидов тербия (Tb_2O_3 , $TbO_{1.81}$) и WO_3 (см. рисунок 58). Отжиг при $800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию $Tb_2(WO_4)_3$. При $900\text{ }^\circ\text{C}$ формируется α - Tb_2WO_6 , изоструктурный α - Sm_2WO_6 . Сдвиг рефлексов в область больших углов по сравнению с самариевым аналогом согласуется с меньшим ионным радиусом Tb^{3+} и, как следствие, уменьшением межплоскостных расстояний. При $1000\text{ }^\circ\text{C}$ начинается образование моноклинной модификации. Однако уже при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограммах появляется примесь TbO_2 . Это свидетельствует о

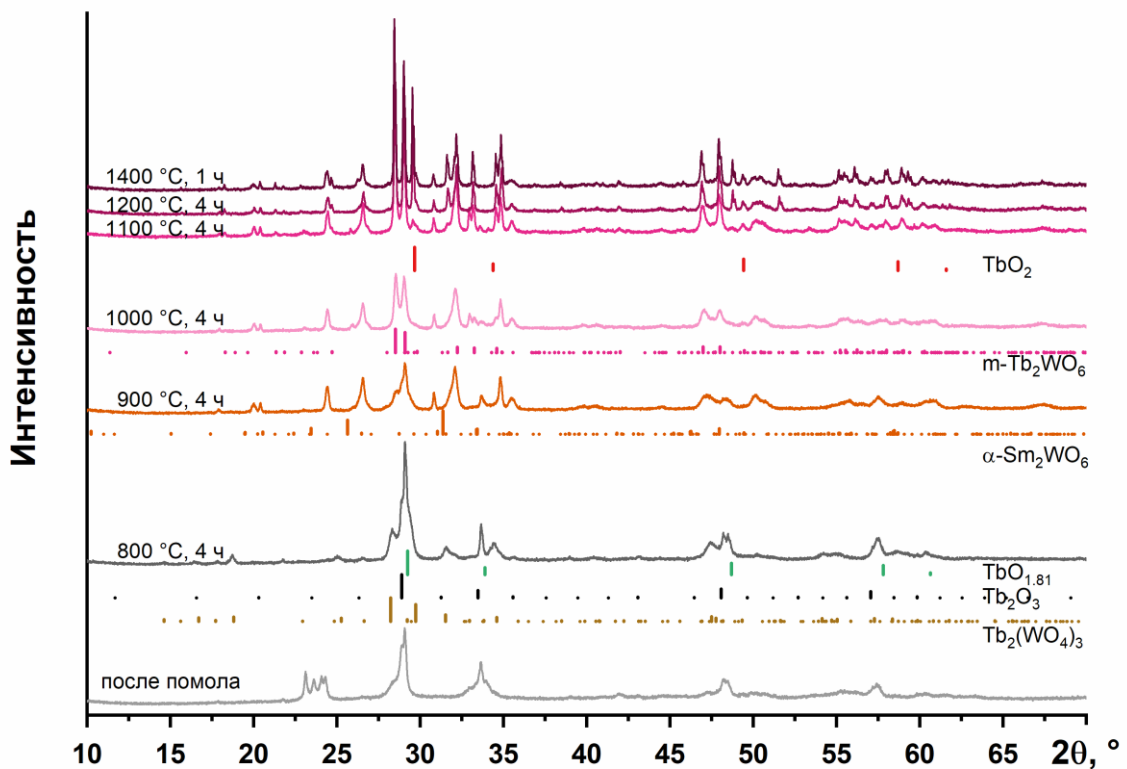


Рисунок 58 — Дифрактограммы керамик Tb_2WO_6 , синтезированные при различных температурах. Слева указаны условия получения

том, что склонность тербия к окислению до Tb^{4+} препятствует получению стехиометрического вольфрамата в условиях синтеза на воздухе. Следует отметить, что $\alpha-Tb_2WO_6$ не подвергается полному превращению и сохраняется вплоть до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, сосуществуя с моноклинной фазой.

В отличие от систем с Eu, Gd и Tb, смесь оксидов диспрозия и вольфрама демонстрирует наилучшую способность к аморфизации в данной серии (см. рисунок 59). МА приводит к полной рентгеноаморфности образца. После отжига при 700 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ дифракционная картина аналогичная наблюдаемой в европиевой системе при $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. Идентификация фаз также затруднена из-за низкой кристалличности и значительного уширения рефлексов. При $900\text{ }^\circ\text{C}$ формируется двухфазная система, состоящая из $\alpha-Dy_2WO_6$ и неидентифицированной фазы (примерно в равных долях). После отжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение четырех часов основной фазой является $\alpha-Dy_2WO_6$ (пр. гр. $Rm2_1n$, №31 $\approx 85\%$) с примесью $\delta-Dy_2WO_6$ ($\approx 15\%$) и $m-Dy_2WO_6$ (следы). Отжиг при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение четырех часов приводит к образованию трехфазной си-

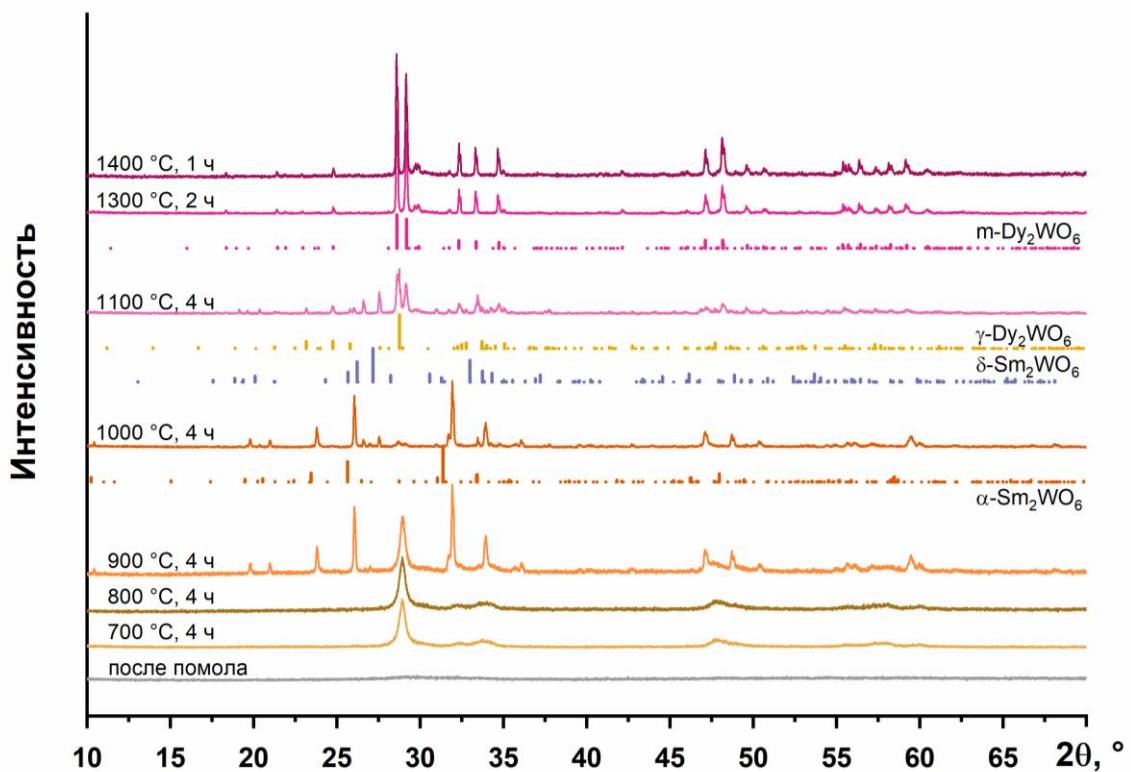


Рисунок 59 — Дифрактограммы керамик Dy_2WO_6 , синтезированные при различных температурах. Слева указаны условия получения

стемы, содержащей моноклинную ($C2/c$, № 15, 53%), δ - ($P2_12_12_1$, № 19, 28%) и γ -модификации ($Pbca$, № 61, 19%) Dy_2WO_6 . Обозначение γ - Dy_2WO_6 используется в соответствии с изоструктурным соединением γ - Er_2WO_6 , описанным в работе [87]. Примечательно, что идентифицированные фазы значительно различаются по степени кристалличности: рефлексы моноклинной фазы существенно уширены, что свидетельствует о ее нанокристаллическом характере, тогда как рефлексы γ -модификации обладают значительно меньшим уширением, позволяющим разрешить дублет $K\alpha_1/K\alpha_2$ даже в области малых углов. После отжига при 1300–1400 °С, как и в других системах (за исключением La и Tb), стабилизируется чистая моноклинная модификация.

Проведенное исследование демонстрирует прямую корреляцию между степенью аморфизации реагентов в процессе МА и разнообразием образующихся полиморфных модификаций Ln_2WO_6 . В случаях, когда активация не приводит к полной аморфизации (Eu, Gd, Tb), на дифрактограммах сохраняются рефлексы исходных оксидов, синтез протекает через стадию образования промежуточного соединения $Ln_2(WO_4)_3$ с последующим формированием лишь одной (моноклинной) или двух (α - и моноклинной) модификаций. Данный механизм аналогичен наблюдаемому при синтезе Sm_2WO_6 из смеси, активированной в мельнице SPEX 8000M. Напротив, достижение полной аморфизации в системе с Dy обеспечивает реализацию разнообразного полиморфизма, включая α -, δ -, γ - и моноклинную модификации.

Следует отметить, что ни в одной из исследованных в данном разделе систем (Eu–Dy) не удалось получить β -модификацию Ln_2WO_6 ($P2_12_12_1$, № 19). Литературные данные [22] сообщают о существовании данной полиморфной формы только для La и Ce, однако настоящая работа демонстрирует, что эта модификация реализуется и для других катионов с большим ионным радиусом — Nd и Sm. Полученные результаты позволяют предположить, что с уменьшением ионного радиуса РЗЭ формирование структуры β -типа становится энергетически невыгодным.

На рисунке 60 представлены РЭМ-изображения поверхностей керамик, отобранных для исследования физико-химических свойств. Анализ микроструктуры показывает, что поверхность $m\text{-Eu}_2\text{WO}_6$ состоит из смеси крупных зерен (>10 мкм) и мелких частиц микронного размера, тогда как распределение частиц в $m\text{-Gd}_2\text{WO}_6$ и $m\text{-Dy}_2\text{WO}_6$ более однородно. Схожая морфология с округлыми зернами наблюдалась ранее в керамике моноклинного вольфрамата самария. Размер частиц $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$ существенно меньше, чем у $m\text{-Dy}_2\text{WO}_6$, что объясняется более низкой температурой синтеза (1000 °С против 1400 °С для моноклинных образцов).

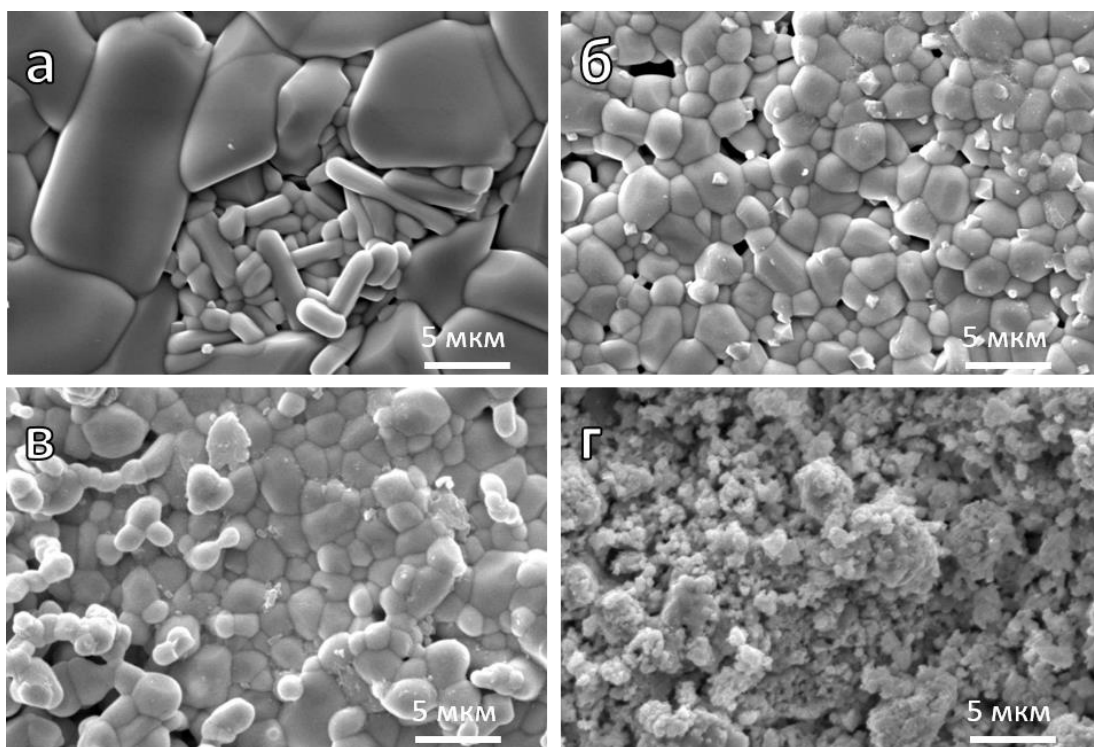


Рисунок 60 — РЭМ-микрофотографии поверхности керамик Ln_2WO_6 , синтезированных при различных температурах $T_{\text{син}}$: а — $\text{Ln} = \text{Eu}$, $T_{\text{син}} = 1400$ °С; б — $\text{Ln} = \text{Gd}$, $T_{\text{син}} = 1400$ °С; в — $\text{Ln} = \text{Dy}$, $T_{\text{син}} = 1400$ °С; г — $\text{Ln} = \text{Dy}$, $T_{\text{син}} = 1000$ °С

6 Электропроводность вольфраматов Ln_2WO_6

В лантановой системе для исследования проводящих свойств были отобраны соединения, полученные отжигами МА смеси оксидов La_2O_3 и WO_3 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$) и при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$) в течение шести часов. Для $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ наблюдается увеличение проводимости во влажном воздухе по сравнению с сухим при температурах до $700\text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует о протонном вкладе в перенос заряда. Энергия активации проводимости в этих условиях составляет $1,13\text{ эВ}$ (сухой воздух) и $1,03\text{ эВ}$ (влажный воздух) (см. рисунок 61а).

Сравнение с литературными данными выявляет как количественное согласие, так и концептуальные расхождения в интерпретации свойств $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$. Так, в работе [63] проводимость $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ составила $\sim 10^{-6}\text{ См/см}$, что близко к значениям, полученным в настоящем исследовании. Однако авторы

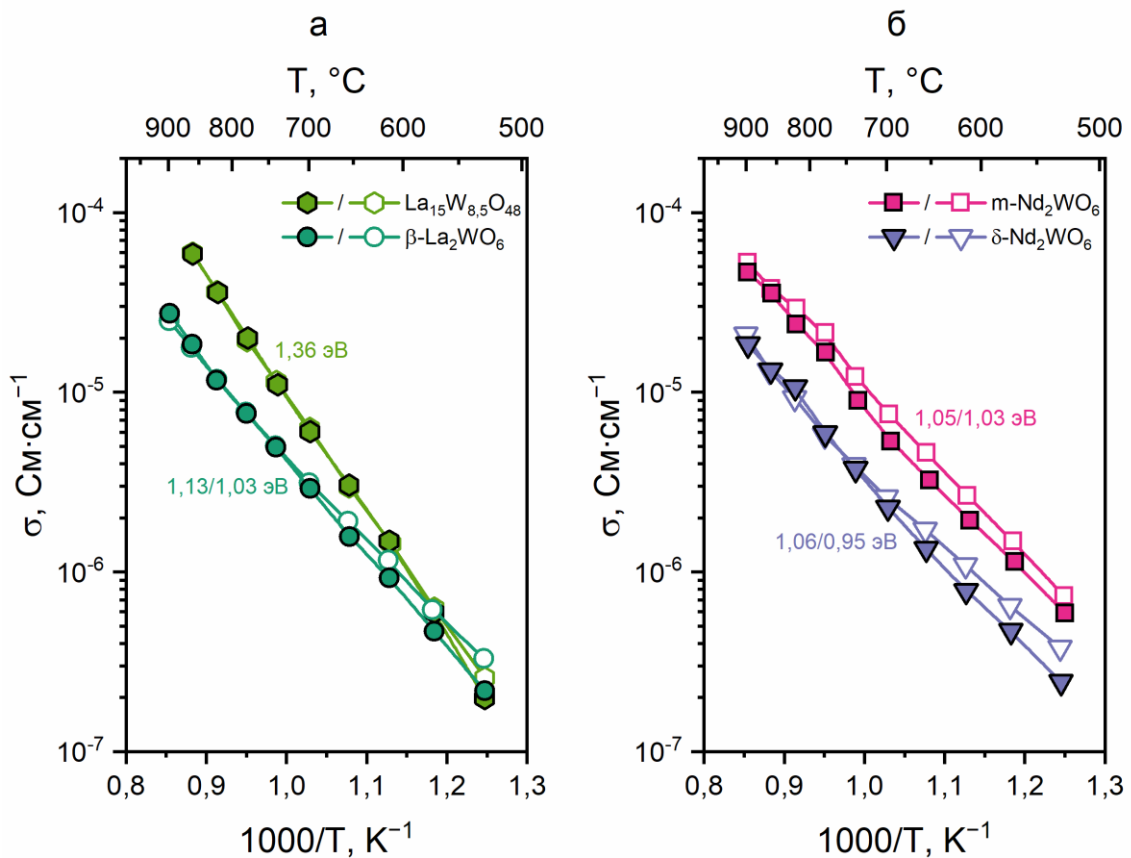


Рисунок 61 — Проводимость соединений, полученных из МА смеси оксидов Ln_2O_3 и WO_3 в сухом (закрашенные символы) и влажном (полые символы) воздухе: а — $\text{Ln} = \text{La}$ [147]; б — Nd [153]

работы [63] на основании низкой абсолютной величины проводимости заключили, что это соединение не является ионным проводником. Наблюдаемое в данном исследовании увеличение проводимости во влажном воздухе, напротив, служит прямым доказательством ионного характера проводимости, проявляющегося в форме протонного транспорта, который неразрывно связан с кислород-ионной подвижностью в кристаллической решетке. Таким образом, полученные результаты позволяют классифицировать $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ как ионный проводник, хотя и с низкими значениями общей проводимости.

Проводимость гексагонального вольфрамата $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$ не зависит от влажности атмосферы, что указывает на отсутствие значительного протонного транспорта. Его проводимость превышает значения для $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ во всем исследованном температурном интервале. При $700\text{ }^\circ\text{C}$ проводимость $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$ составляет $1,10 \cdot 10^{-5}$ См/см, что в 3,8 раза выше проводимости $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ($2,90 \cdot 10^{-6}$ См/см) при той же температуре. Более высокая энергия активации (1,36 эВ) в сочетании с отсутствием зависимости от влажности позволяют предположить иной механизм проводимости.

В работе [148] авторы изучали свойства $\text{La}_2\text{W}_{1,25}\text{O}_{6,75}$, который относится к 6Н политипу. Было показано, что это соединение при нормальных давлениях кислорода является смешанным электронно-ионным проводником, в котором, однако, доминирует кислород-ионная проводимость (число переноса кислород-ионов $t_{\text{O}} > 0,9$). Энергия активации проводимости этого образца составила 1,09 эВ. Для керамики состава $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0,11$) энергия активации проводимости составила 1,08 эВ в сухом воздухе, тогда как энергия активации проводимости монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0,22$) заметно менялась при достижении $600\text{ }^\circ\text{C}$, что сопровождалось скачком энергии активации с 0,89 эВ до 2,17 эВ [157]. Авторы этой работы предположили, что такое изменение в поведении монокристалла было вызвано сложной структурой монокристалла, в котором сосуществуют два политипа 5Н и 6Н с разными типами проводимости.

Ключевым фактором, объясняющим более высокую энергию активации в образце $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$ (5Н-политип) является его наноразмерность. Данные РФА и РЭМ (см. рисунки 44 и 45) показывают, что данный образец состоит из плотных агломератов частиц размером менее 100 нм. При таких размерах зерен их поверхность существенно дефектная, с большим количеством кислородных вакансий, при этом для компенсации заряда образуются электроны, локализованные на атомах вольфрама. Подобный процесс происходил в вольфраматах типа $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в восстановительных условиях и описывался уравнением (13). В случае $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$ появление электронного вклада в проводимость обусловлено не внешними восстановительными условиями, а присущей наноструктуре образца высокой концентрацией поверхностных дефектов. Таким образом, $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$ является смешанным ионно-электронным проводником, с доминирующей электронной проводимостью.

В неодимовой системе для исследования транспортных свойств были отобраны соединения, полученные отжигами МА смеси оксидов Nd_2O_3 и WO_3 при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ($\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$) и при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ($m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$) в течение одного часа. Как видно из рисунка 61б, обе полиморфные модификации демонстрируют признаки протонной проводимости, проявляющиеся в увеличении электропроводности во влажном воздухе по сравнению с сухим. Однако характер этого вклада различен: для $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ протонная составляющая сохраняется во всем исследованном температурном интервале, постепенно уменьшаясь с ростом температуры, тогда как для $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ она полностью исчезает выше $750\text{ }^\circ\text{C}$.

В сухом воздухе энергии активации $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ практически идентичны (1,05 и 1,06 эВ соответственно), что свидетельствует о доминировании кислород-ионного механизма проводимости в обеих модификациях. При этом абсолютная проводимость δ -фазы примерно в 2,5 раза ниже, чем у моноклинной фазы во всем исследованном интервале температур. Например, при $700\text{ }^\circ\text{C}$ проводимость в сухом воздухе составляет $2,28 \cdot 10^{-6}$ См/см для $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ против $5,33 \cdot 10^{-6}$ См/см для $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

В работе [158] проведен анализ структурных особенностей 33 гипотетических структур молибдатов Ln_2MoO_6 , относящихся к 9 различным пространственным группам. Авторы показали, что в соединениях с пр. гр. $\text{P}2_12_12_1$, № 19, к которой принадлежит $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, геометрические размеры пустот и миграционных каналов меньше, чем в структурах с пр. гр. $\text{C}2/c$, № 15, характерной для $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$. Это различие в структуре объясняет более низкую проводимость δ -фазы по сравнению с m -фазой. Более узкие миграционные каналы в структуре δ -фазы создают геометрические ограничения для диффузии ионов, что снижает частоту успешных скачков и, соответственно, величину предэкспоненциального фактора.

На рисунке 62а представлены температурные зависимости проводимости трех полиморфных модификаций вольфрамата самария: $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ и $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ синтезированных при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

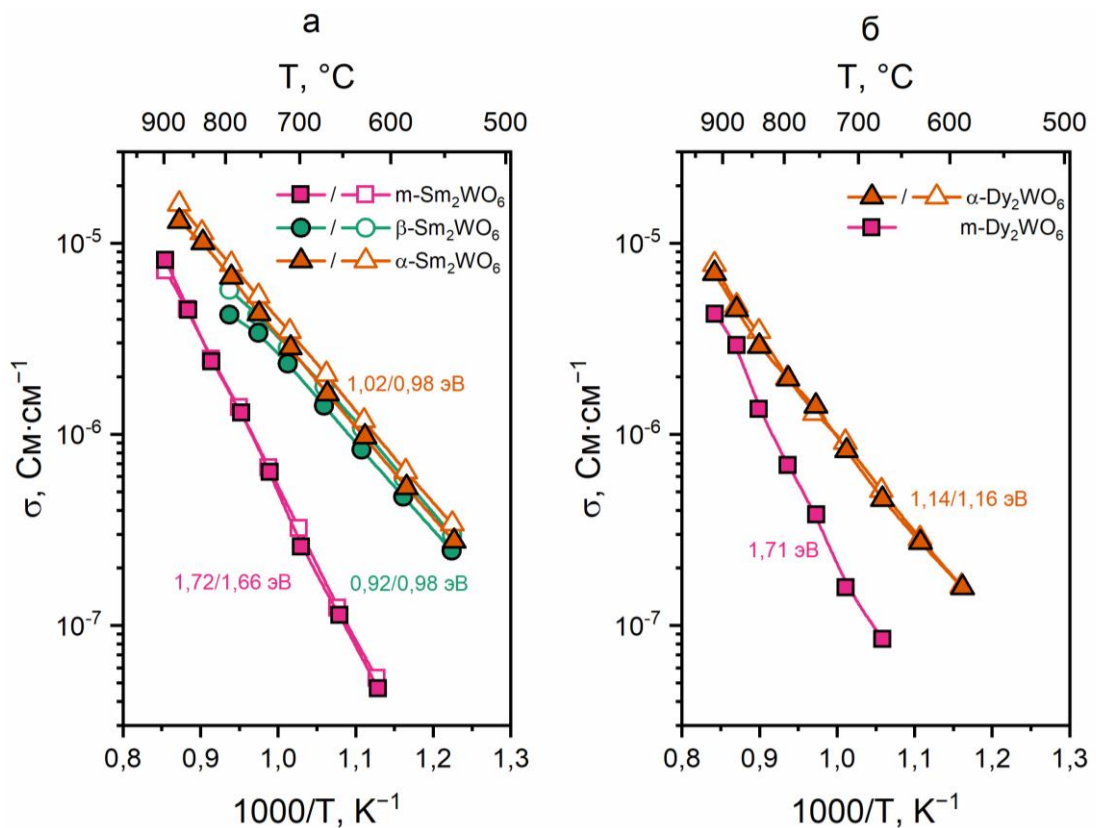


Рисунок 62 — Проводимости различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 в сухом (закрашенные символы) и влажном (полые символы) воздухе: а — $\text{Ln} = \text{Sm}$; б — Dy

Получить фазу δ - Sm_2WO_6 в чистом виде не удалось; во всех синтезированных образцах она сосуществовала с другими полиморфными модификациями, поэтому ее транспортные свойства отдельно не исследовались.

Наибольшей электропроводностью среди полиморфов Sm_2WO_6 обладает α -модификация. Проводимость β - Sm_2WO_6 лишь незначительно уступает значению для α -фазы. Энергия активации проводимости этих низкотемпературных полиморфов близка к 1 эВ, что является характерным признаком кислород-ионного механизма переноса заряда. Подтверждением этому служит небольшое, но систематическое увеличение проводимости для α - и β - Sm_2WO_6 в условиях влажного воздуха по сравнению с сухой атмосферой, что может указывать на дополнительный протонный вклад.

Проводимость моноклинной модификации (m - Sm_2WO_6) значительно ниже: при 700 °С ее значение практически на порядок меньше, чем у α -фазы. Энергия активации проводимости m - Sm_2WO_6 заметно выше и составляет 1,72 эВ. Такое различие в величине энергии активации, а также практически полное отсутствие зависимости проводимости от влажности атмосферы указывают на изменение доминирующего механизма проводимости по сравнению с низкотемпературными полиморфами.

Анализ зависимости проводимости m - Sm_2WO_6 от парциального давления кислорода (см. рисунок 63), измеренной на постоянном токе, позволяет выявить природу носителей заряда. В окислительной области (высокие значения $p\text{O}_2$) наклон зависимости в логарифмических координатах является положительным, что характерно для дырочного (р-типа) вклада в проводимость. В восстановительной области (низкие $p\text{O}_2$) наклон близок к нулевому, однако имеет слабо выраженную отрицательную составляющую, что может указывать на появление незначительного электронного (n-типа) вклада. Таким образом, в условиях измерений на воздухе ($\log p\text{O}_2 \approx -0,64$) моноклинный вольфрамат самария является смешанным проводником с конкурирующими вкладами кислород-ионной и дырочной проводимости. Данный вывод, основанный на

измерениях на постоянном токе, хорошо согласуется с высокой энергией активации (1,72 эВ), определенной методом импедансной спектроскопии в той же среде.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для системы диспрозия (см. рисунок 62б). Проводимость α - Dy_2WO_6 также существенно превышает проводимость его моноклинного аналога m - Dy_2WO_6 . В случае α - Dy_2WO_6 увеличение проводимости во влажном воздухе выражено менее значительно, чем для самариевого соединения. Проведенное сравнение выявляет четкое влияние ионного радиуса РЗЭ на абсолютную величину проводимости: при сопоставимой температуре (≈ 700 °С) значения как для α -, так и для m -модификаций вольфрамата диспрозия ниже, чем у соответствующих фаз самария. Например, проводимость α -фаз составляет $8,20 \cdot 10^{-7}$ См/см для Dy и $2,82 \cdot 10^{-6}$ См/см для Sm, а для m -фаз — $1,57 \cdot 10^{-7}$ См/см (Dy) против $2,57 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ (Sm). Более систематическое исследование влияния природы лантаноида на транспортные свойства выполнено на примере серии моноклинных вольфраматов Ln_2WO_6 (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy).

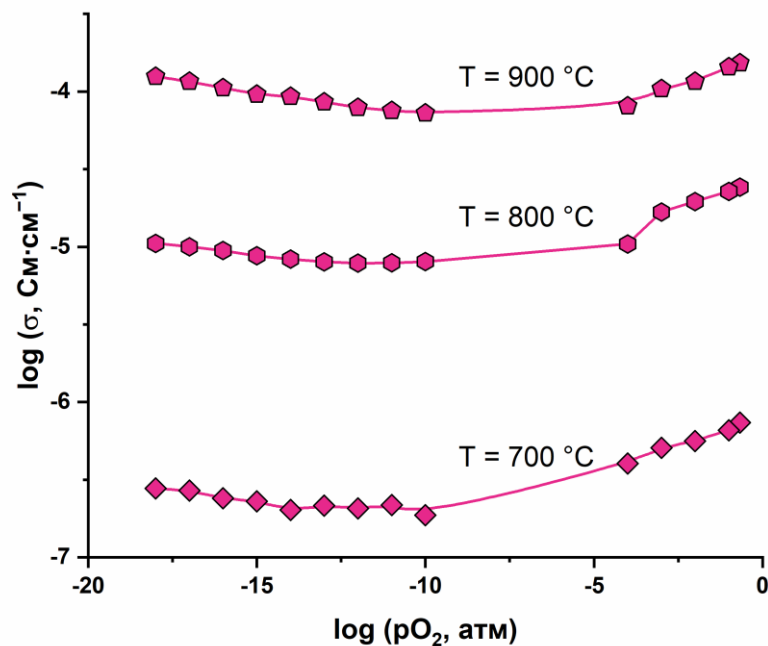


Рисунок 63 — Зависимость общей проводимости m - Sm_2WO_6 от парциального давления кислорода

На рисунке 64 представлены данные по электропроводности моноклинных вольфраматов $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$). Анализ зависимостей показывает, что наибольшей проводимостью в этой серии обладает Nd_2WO_6 , а наименьшей — Dy_2WO_6 . Общая проводимость монотонно снижается с уменьшением ионного радиуса лантаноида и, соответственно, с уменьшением объема элементарной ячейки. Энергия активации проводимости при этом резко увеличивается с 1,05 эВ для Nd_2WO_6 до приблизительно 1,70 эВ для $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) (см. таблицу 11).

Учитывая, что для $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ было выявлено наличие вклада дырок в проводимость, логично предположить, что и другие исследованные моноклинные вольфраматы с сопоставимо высокой энергией активации ($m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) также являются смешанными проводниками. Таким образом, в ряду $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ при переходе от неодима к более мелким (тяжелым)

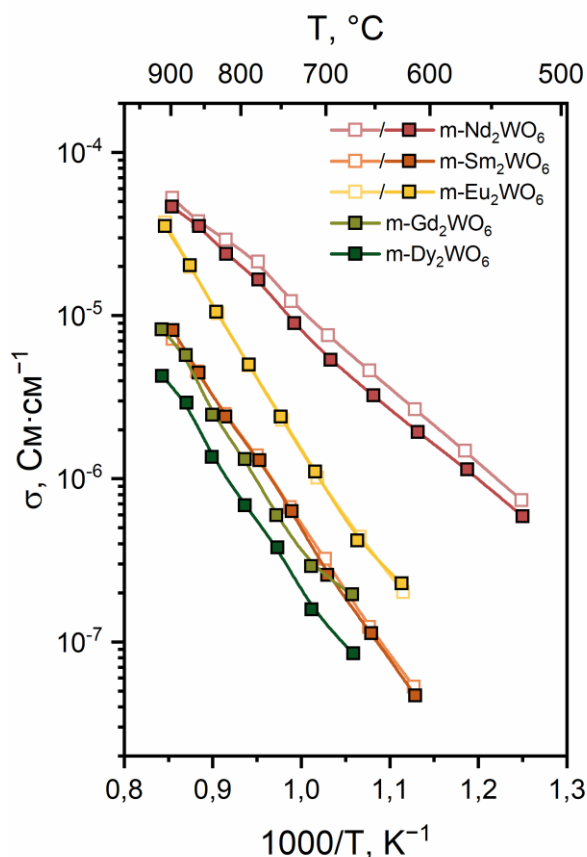


Рисунок 64 — Проводимость моноклинных вольфраматов $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) в сухом (закрашенные символы) и влажном (полые символы) воздухе

РЗЭ происходит смена доминирующего механизма проводимости: от преимущественно кислород-ионного к дырочному. Это явление можно объяснить в рамках концепции основности оксидной матрицы. Неодим, обладая наибольшим ионным радиусом, является самым основным катионом в ряду, что способствует стабильности кислородных вакансий в его структуре. Для вольфрамов Sm, Eu, Gd, Dy основность снижается, что делает кислородные вакансии менее стабильными: они заполняются кислородом из газовой фазы в соответствии с уравнением (15), приводя к образованию дырочных носителей заряда.

Стоит отметить, что снижение проводимости с уменьшением радиуса катиона ранее наблюдалось и в ряду $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (см. раздел 3.2). Однако в том случае основным носителем заряда в окислительных условиях оставались ионы кислорода даже для наименьшего катиона Yb^{3+} . В отличие от этого, в ряду $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ изменение радиуса приводит не только к количественному изменению проводимости, но и к качественному изменению типа преобладающих носителей. Различия в проводимости во влажном и сухом воздухе также наиболее выражены для $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, тогда как для $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ и $m\text{-Eu}_2\text{WO}_6$ проводимость от влажности практически не зависит. Отсутствие заметного протонного вклада в последних может быть следствием снижения

Таблица 11 — Связь природы лантаноидов и характеристик моноклинных вольфрамов $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$

| Ln | Ионный радиус R^{3+}_{VIII} , Å | Объем ячейки V, Å ³ | Энергия активации E_a , эВ | Проводимость σ при 700 °С, См/см |
|----|--|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| Nd | 1,109 | 997,547 | 1,05 | $1,4 \cdot 10^{-5}$ |
| Sm | 1,079 | 968,998 | 1,72 | $1,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Eu | 1,066 | 956,039 | 1,76 | $3,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Gd | 1,053 | 948,655 | 1,68 | $7,3 \cdot 10^{-7}$ |
| Dy | 1,027 | 922,429 | 1,71 | $4,4 \cdot 10^{-7}$ |

концентрации кислородных вакансий, которые необходимы для процесса гидратации по уравнению (16), что согласуется с предложенной моделью смены механизма проводимости.

В серии моноклинных вольфраматов $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) соединение на основе европия выпадает из общей тенденции снижения проводимости с уменьшением ионного радиуса. Несмотря на меньший радиус иона Eu^{3+} по сравнению с Sm^{3+} , проводимость $m\text{-Eu}_2\text{WO}_6$ оказывается выше, чем у $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ (см. таблицу 11). При этом $m\text{-Eu}_2\text{WO}_6$ обладает наибольшей энергией активации общей проводимости в данном ряду — 1,76 эВ. Наблюдаемое аномальное повышение проводимости обусловлено дополнительным дырочным (p-типа) вкладом, возникающим из-за склонности европия к изменению степени окисления ($3+ \leftrightarrow 2+$). Этот процесс может быть описан квазихимической реакцией



где Eu_{Eu}^x — Eu^{3+} в регулярной позиции, а Eu'_{Eu} — Eu^{2+} . Образование дырок по этой реакции и приводит к росту общей проводимости. Подобное поведение является характерной особенностью многих сложных оксидов европия, которые за счет дырочного вклада часто демонстрируют более высокую проводимость по сравнению со своими изоструктурными аналогами на основе самария. Например, в работе [159] показано, что общая проводимость гафната $\text{Eu}_2(\text{Hf}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{O}_{7-x/2}$ ($x=0,1$) в сухом и влажном воздухе существенно выше, чем у аналогичного соединения $\text{Sm}_2(\text{Hf}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{7-x/2}$ ($x=0,1$). Кроме того, последующее окисление этих материалов при 840 °C в течение 24 часов снижает их общую проводимость в 2,5–6,0 раз, что авторы связывают с уменьшением содержания ионов Ln^{2+} .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны и оптимизированы условия синтеза фазово-чистых вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) и различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) с использованием высокоэнергетической механической активации исходных оксидов. Установлено, что механическая активация позволяет получать плотную керамику $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в результате однократного отжига и является ключевым фактором синтеза метастабильных полиморфных модификаций $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$, недостижимых при обычном твердофазном синтезе.

2. Проведен комплексный структурный анализ синтезированных соединений методами РФА (включая синхротронное излучение), РЭМ и КР-спектроскопии. Показано, что кристаллическая структура $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ описывается моноклинной моделью (пр. гр. $I2/m$, №12), производной от флюорита, параметры которой линейно зависят от ионного радиуса Ln^{3+} . Последовательность полиморфных переходов в Ln_2WO_6 определяется размером катиона.

3. Четырехзондовым методом на постоянном токе и с помощью импедансной спектроскопии определена электропроводность полученных керамических образцов в широком температурном интервале и в различных газовых средах. Установлено, что в окислительных условиях проводимость $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ имеет кислород-ионную природу и снижается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} , а в восстановительной среде возрастает вклад электронной проводимости n-типа. Для моноклинных Ln_2WO_6 с уменьшением радиуса Ln^{3+} проводимость снижается, а доминирующий механизм переноса изменяется от кислород-ионного к дырочному, при этом у низкотемпературных полиморфов (α, β) значения проводимости выше, чем у соответствующих моноклинных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appenzeller T. Good morning, sunshine // *Science*. — 2025. — V. 390, № 6779. — P. 1208–1209.
2. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // *Успехи химии*. — 2021. — Т. 90, № 6. — С. 627–643.
3. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review // *Progress in Materials Science*. — 2015. — V. 72. — P. 141–337.
4. Kasyanova A.V., Zvonareva I.A., Tarasova N.A., Bi L., Medvedev D.A., Shao Z. Electrolyte materials for protonic ceramic electrochemical cells: Main limitations and potential solutions // *Materials Reports: Energy*. — 2022. — V. 2, № 4. — 100158: 1–17.
5. Zhu B., Albinsson I., Andersson C., Borsand K., Nilsson M., Mellander B.-E. Electrolysis studies based on ceria-based composites // *Electrochemistry Communications*. — 2006. — V. 8, № 3. — P. 495–498.
6. McCarthy G.J., Fischer R.D., Jonson G.G., Gooden C.E. Crystal chemistry and compound formation in the systems rare earth sesquioxide-WO₃ // *National Bureau of Standards Special Publication*. — 1972. — V. 364. — P. 397–410.
7. McCarthy G.J., Fischer R.D., Sanzgiri J. Crystal chemistry and subsolidus phase relations in the system Eu-W-O // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1972. — V. 5, № 2. — P. 200–206.
8. McCarthy G.J., Fischer R.D. Synthesis and x-ray study of fluorite related phases in the system Ho₂O₃-WO₃ // *Materials Research Bulletin*. — 1971. — V. 6, № 7. — P. 591–602.
9. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type L₂(MO₄)₃ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1965. — V. 26, № 12. — P. 1805–1816.

10. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. High temperature phase equilibria in the systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-W-WO}_3$ // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1966. — V. 28, № 5. — P. 1179–1184.
11. Chang L.L.Y., Phillips B. Samarium and Lanthanum Tungstates of the $3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ Type // *Inorganic Chemistry*. — 1964. — V. 3, № 12. — P. 1792–1794.
12. Ефремов В.А., Тюлин А.В., Трунов В.К. Структура новой модификации Nd_2WO_6 // *Кристаллография*. — 1984. — Т. 29, № 4. — С. 673–676.
13. Ефремов В.А., Тюлин А.В., Трунов В.К., Кудин О.В., Яновский В.К., Воронкова В.И. Кристаллическая структура моноклинных Y_2WO_6 и Yb_2WO_6 // *Кристаллография*. — 1984. — Т. 29, № 5. — С. 904–909.
14. Тюлин А.В., Ефремов В.А., Трунов В.К. Полиморфизм оксिवольфрамов TR_2WO_6 . Структура тетрагонального $\text{Nd}_{1,2}\text{Lu}_{0,8}\text{WO}_6$ // *Кристаллография*. — 1989. — Т. 34, № 1. — С. 81–86.
15. Покровский А.Н., Рыбаков В.К., Трунов В.К. Рентгенографическое исследование оксिवольфрамов и оксимолибдатов лантанидов и оксिवольфрамата иттрия // *Журнал неорганической химии*. — 1969. — Т. 14, № 9. — С. 2344–2347.
16. Роде Е.Я., Карпов В.Н. Фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ // *Неорганические материалы*. — 1968. — Т. 2, № 4. — С. 683–687.
17. Yoshimura M., Rouanet A. High temperature phase relation in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ // *Materials Research Bulletin*. — 1976. — V. 11, № 2. — P. 151–158.
18. Yoshimura M., Morikawa H., Miyake M. Preparation and cell parameters of new rare-earth tungstates $\text{R}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd) // *Materials Research Bulletin*. — 1975. — V. 10, № 11. — P. 1221–1224.
19. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M. Identification of binary compounds in the system $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1976. — V. 16, № 3–4. — P. 219–232.

20. Yoshimura M. X-Ray characterization and thermal properties of $3R_2O_3 \cdot 2WO_3$ compounds (R = La, Ce, Pr, and Nd) // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1977. — V. 60, № 1–2. — P. 77–78.

21. Chang L.L.Y. Phases and phase relations in the binary oxide systems containing WO_3 // *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics. Proceedings of a Workshop*. — Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1978. — P. 165–225.

22. Ефремов В.А. Особенности кристаллохимии молибдатов и вольфраматов РЗЭ // *Успехи химии*. — 1990. — Т. 59, № 7. — С. 1085–1110.

23. Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures // *Solid State Ionics*. — 2001. — V. 143, № 1. — P. 117–123.

24. Haugrud R. Defects and transport properties in Ln_6WO_{12} (Ln=La, Nd, Gd, Er) // *Solid State Ionics*. — 2007. — V. 178, № 7–10. — P. 555–560.

25. Escolástico S., Vert V.B., Serra J.M. Preparation and characterization of nanocrystalline mixed proton–electronic conducting materials based on the system Ln_6WO_{12} // *Chemistry of Materials*. — 2009. — V. 21, № 14. — P. 3079–3089.

26. Haugrud R., Kjølseth C. Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of La_6WO_{12} // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2008. — V. 69, № 7. — P. 1758–1765.

27. Magrasó A., Polfus J.M., Frontera C., Canales-Vázquez J., Kalland L.-E., Hervoches C.H., Erdal S., Hancke R., Islam M.S., Norby T., Haugrud R. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — V. 22, № 5. — P. 1762–1764.

28. Kalland L.-E., Magrasó A., Mancini A., Tealdi C., Malavasi L. Local structure of proton-conducting lanthanum tungstate $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+\delta}$: a combined density functional theory and pair distribution function study // *Chemistry of Materials*. — 2013. — V. 25, № 11. — P. 2378–2384.

29. Erdal S., Kalland L.-E., Hancke R., Polfus J., Haugrud R., Norby T., Magrasó A. Defect structure and its nomenclature for mixed conducting lanthanum tungstates $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$ // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2012. — V. 37, № 9. — P. 8051–8055.

30. Magrasó A., Haugrud R. Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$. A review // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2014. — V. 2, № 32. — P. 12630–12641.

31. Партин Г.С., Корона Д.В., Нейман А.Я., Белова К.Г. Электропроводность и гидратация флюоритоподобных фаз $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$ ($x=0,4; 0,6; 0,8; 1$) // *Электрохимия*. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 444–454.

32. Amsif M., Magrasó A., Marrero-López D., Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Núñez P. Mo-substituted lanthanum tungstate $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$: a competitive mixed electron–proton conductor for gas separation membrane applications // *Chemistry of Materials*. — 2012. — V. 24, № 20. — P. 3868–3877.

33. Cheng H. Rare earth tungstate: one competitive proton conducting material used for hydrogen separation: a review // *Separations*. — 2023. — V. 10, № 5. — 317: 1–17.

34. Nassau K., Shiever J.W., Keve E.T. Structural and phase relationships among trivalent tungstates and molybdates // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1971. — V. 3, № 3. — P. 411–419.

35. Sumithra S., Umarji A.M. Role of crystal structure on the thermal expansion of $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}$ and Yb) // *Solid State Sciences*. — 2004. — V. 6, № 12. — P. 1313–1319.

36. Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., Yastrebtssev A.A., Gaynanov B.R., Rudakov S.G., Ivanov A.A., Dubyago F.E., Svetogorov R.D., Khramov E.V., Tsarenko N.A., Ognevskaya N.V., Shchetinin I.V. Features of the phase preferences, long- and short-range order in $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$)

with their relation to hydration behavior // *Crystals*. — 2022. — V. 12, № 7. — 892: 1–20.

37. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A., Rudakov S.G., Ivanov A.A., Gaynanov B.R., Svetogorov R.D., Khramov E.V., Zubavichus Y.V., Molokova A.Yu., Tsarenko N.A., Ognevskaya N.V., Seregina O.N., Rachenok I.G., Shchetinin I.V., Ponkratov K.V. Multiscale study on the formation and evolution of the crystal and local structures in lanthanide tungstates $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2022. — V. 910. — 164922: 1–13.

38. Pestereva N., Guseva A., Vyatkin I., Lopatin D. Electrotransport in tungstates $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *Solid State Ionics*. — 2017. — V. 301. — P. 72–77.

39. Tubandt C., Lorenz E. Molekularzustand und elektrisches Leitvermögen kristallisierter Salze // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1914. — V. 87U, № 1. — P. 513–542.

40. Jayalekshmy N.L., John A., Thomas J.K., Solomon S. Structure and electrical properties of $\text{Ln}_2(\text{MO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Sm ; $\text{M} = \text{W}$ or Mo) nanoceramics // *Journal of the Australian Ceramic Society*. — 2023. — V. 59, № 4. — P. 1123–1136.

41. Пестерева Н.А., Лопатин Д.А., Гусева А.Ф., Востротина Е.Л., Корона Д.В., Нохрин С.С. Электроперенос в вольфраматах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) // *Электрохимия*. — 2017. — Т. 53, № 7. — С. 838–845.

42. Пестерева Н.А., Гусева А.Ф., Василенко Н.А., Бекетов И.В., Селезнева Н.В. Транспортные свойства композитов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Электрохимия*. — 2023. — Т. 59, № 12. — С. 894–904.

43. Kuriakose S., H. H., Jose A., John M., Varghese T. Structural and optical characterization of lanthanum tungstate nanoparticles synthesized by chemical precipitation route and their photocatalytic activity // *Optical Materials*. — 2020. — V. 99. — 109571: 1–10.

44. Lahoz F., Sabalisk N.P., Cerdeiras E., Mestres L. Nano-to millisecond lifetime luminescence properties in $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}, \text{Tm}$ and Eu)

microcrystalline powders with different crystal structures // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — V. 649. — P. 1253–1259.

45. Grobelna B., Synak A., Bojarski P., Szczodrowski K., Kukliński B., Raut S., Gryczyński I. Synthesis and luminescence characteristics of Dy³⁺ ions in silica xerogels doped with Ln_{2-x}Dy_x(WO₄)₃ // *Optical Materials*. — 2013. — V. 35, № 3. — P. 456–461.

46. Grobelna B. Luminescence based on energy transfer in xerogels doped with Ln_{2-x}Tb_x(WO₄)₃ // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2007. — V. 440, № 1–2. — P. 265–269.

47. Kaczmarek A.M., Van Deun R. Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — V. 42, № 23. — P. 8835–8848.

48. Kodaira C.A., Brito H.F., Felinto M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu³⁺ ion in the RE₂(WO₄)₃ matrix (RE = La and Gd) produced using the Pechini method // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 171, № 1–2. — P. 401–407.

49. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R., Lalignat Y. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉ // *Nature*. — 2000. — V. 404, № 6780. — P. 856–858.

50. Marrero-López D., Canales-Vázquez J., Ruiz-Morales J.C., Irvine J.T.S., Núñez P. Electrical conductivity and redox stability of La₂Mo_{2-x}W_xO₉ materials // *Electrochimica Acta*. — 2005. — V. 50, № 22. — P. 4385–4395.

51. Marrero-López D., Peña-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Phase stability and ionic conductivity in substituted La₂W₂O₉ // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2008. — V. 181, № 2. — P. 253–262.

52. Marrero-López D., Canales-Vázquez J., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. High temperature properties of rare-earth tungstates RE₂W₂O₉ // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — V. 622. — P. 557–564.

53. Mazur S., Tomaszewicz E., Groń T., Duda H., Kukuła Z., Mydlarz T. Paramagnetic behaviour in $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ tungstates ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}$) // *Solid State Phenomena*. — 2012. — V. 194. — P. 112–115.

54. Kishida K., Watanabe T. Photocatalytic properties of lanthanide tungstates $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Gd}$) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2014. — V. 75, № 4. — P. 486–490.

55. Bae B. Studies on novel environmentally friendly yellow and orange inorganic pigments: PhD thesis. — Osaka University, 2018. — 127 p.

56. Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G. Selective crystallization of four tungstates ($\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$, and $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$) via hydrothermal reaction and comparative study of Eu^{3+} luminescence // *Inorganic Chemistry*. — 2018. — V. 57, № 11. — P. 6632–6640.

57. Grenthe C., Guagliardi A., Sundberg M., Werner P.-E. Structure of $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ from high-resolution electron microscopy and X-ray powder diffraction // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. — 2001. — V. 57, № 1. — P. 13–19.

58. Barker R.S., Evans I.R. Structural characterization of $\text{RE}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ rare-earth tungstates ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Nd}$) // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. — 2008. — V. 64, № 6. — P. 708–712.

59. Patout L., Jacob D., Arab M., Pereira De Souza C., Leroux C. Monoclinic superstructure in orthorhombic $\text{Ce}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ from transmission electron microscopy // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2014. — V. 70, № 2. — P. 268–274.

60. Пестерева Н.А., Гусева А.Ф., Тушкова А.А. Синтез и исследование электротранспортных свойств поливольфраматов РЗЭ $\text{M}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}$) // *Электрохимия*. — 2025. — Т. 61, № 3. — С. 180–186.

61. Guseva A., Pestereva N., Gardt V., Kuznetsov D. Novel oxygen-ion conductors $\text{Ln}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) // *Solid State Ionics*. — 2025. — V. 433. — 117072: 1–7.

62. Nilsson M., Grins J., Käll P.-O., Svensson G. Synthesis, structural characterisation and magnetic properties of $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33-x}\text{N}_y$ ($0 \leq x \leq 17 \pm 2$, $0 \leq y \leq 9 \pm 2$), a new fluorite-related oxynitride // *Journal of Alloys and Compounds*. — 1996. — V. 240, № 1–2. — P. 60–69.

63. Chambrier M.-H., Kodjikian S., Ibberson R.M., Goutenoire F. Ab-initio structure determination of $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2009. — V. 182, № 2. — P. 209–214.

64. Бандуркин Г.А., Чудинова Н.Н., Лысанова Г.В., Крутько В.А., Ковова М.Г. Наноструктурирование в процессе образования редкоземельных вольфраматов // *Журнал неорганической химии*. — 2006. — Т. 51, № 3. — С. 478–486.

65. Brixner L.H., Sleight A.W., Foris C.M. Refined cell parameters of the Ln_2WO_6 -type rare earth tungstates // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1973. — V. 7, № 4. — P. 418–421.

66. Li Q., Thangadurai V. Novel Nd_2WO_6 -type $\text{Sm}_{2-x}\text{A}_x\text{M}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{6-\delta}$ (A=Ca, Sr; M=Mo, W; B=Ce, Ni) mixed conductors // *Journal of Power Sources*. — 2011. — V. 196, № 1. — P. 169–178.

67. Jayalekshmy N.L., Thomas J.K., Solomon S. Preparation, characterization and properties of LnSmWO_6 (Ln = Nd and Dy) nanofunctional ceramics // *Bulletin of Materials Science*. — 2019. — V. 42, № 4. — 178: 1–11.

68. Ishigaki T., Matsushita N., Yoshimura M., Uematsu K., Toda K., Sato M. Melt synthesis of oxide red phosphors $\text{La}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ // *Physics Procedia*. — 2009. — V. 2, № 2. — P. 587–601.

69. Llanos J., Olivares D., Manríquez V., Espinoza D., Brito I. Synthesis and luminescent properties of two different $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphor phases // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — V. 628. — P. 352–356.

70. Urbanowicz P., Tomaszewicz E., Groń T., Duda H., Pacyna A.W., Mydlarz T. Magnetic properties of R_2WO_6 (where R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy and Ho) // *Physica B: Condensed Matter*. — 2009. — V. 404, № 16. — P. 2213–2217.

71. Groń T., Tomaszewicz E., Urbanowicz P., Duda H., Mydlarz T. Superparamagnetic-like behaviour in RE₂WO₆ tungstates (where RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Er) // *Acta Physica Polonica A*. — 2011. — V. 119, № 5. — P. 708–710.

72. Hao Z., Wang X., Zhu G., Liu Y., Zhong T., Zhang L., Yuan C., Xiao L., Liu H., Zhang J., Qiu J. Investigation of the structure, magnetic properties, and magnetocaloric effect of Gd₂WO₆ compound // *Journal of Applied Physics*. — 2025. — V. 138, № 21. — 213902: 1–7.

73. Li Z., Xu J., Liu Z., Liu X., Xu S., Ma Y., Li Q., Shang Y. Construction of p–n heterojunctions by Co₉S₈ modified rare-earth metal Sm-tungstates for photocatalytic hydrogen evolution // *Catalysis Letters*. — 2024. — V. 154, № 3. — P. 1322–1335.

74. Munawar T., Shahid Nadeem M., Mukhtar F., Manzoor S., Naeem Ashiq M., Batool S., Hasan M., Iqbal F. Multifunctional dual Z-scheme heterostructured Sm₂O₃-WO₃-La₂O₃ nanocomposite: enhanced electrochemical, photocatalytic, and antibacterial properties // *Advanced Powder Technology*. — 2023. — V. 34, № 7. — 104061: 1–17.

75. Senthilkumar D., You J.-L., Kuo C.-Y., Govindasamy M. Nanoparticles of neodymium tungstate on reduced graphene oxide for highly sensitive electrochemical detection of morin in food // *ACS Applied Nano Materials*. — 2025. — V. 8, № 37. — P. 18136–18146.

76. Li Z., Xu J., Ma Y., Ma Y., Liu Z. Flower ball MoS₂ embedded in sheet-like Sm₂WO₆ to construct p–n heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2024. — V. 35, № 6. — 423: 1–13.

77. Arunpandian M., Selvakumar K., Raja A., Thirupathi M., Rajasekaran P., Rameshkumar P., Nagarajan E.R., Arunachalam S. Development of novel Nd₂WO₆/ZnO incorporated on GO nanocomposite for the photocatalytic

degradation of organic pollutants and biological studies // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2019. — V. 30, № 20. — P. 18557–18574.

78. Narayanamurthy K., Uthiravel V., Raja V., Anandhabasker S., Nagappan R., Kuppusamy K. Green Synthesis of rGO/Gd₂WO₆ nanocomposite using *phyllanthus amarus* leaf extract for enhanced photocatalytic and antimicrobial applications // ChemistrySelect. — 2025. — V. 10, № 32. — e02932: 1–18.

79. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M. Polymorphism of R₂O₃-WO₃ (R=rare earth) compounds at high temperatures // Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires. — 1975. — V. 12, № 3. — P. 215–219.

80. Allix M., Chambrier M.-H., Véron E., Porcher F., Suchomel M., Goutenoire F. Synthesis and structure determination of the high temperature form of La₂WO₆ // Crystal Growth & Design. — 2011. — V. 11, № 11. — P. 5105–5112.

81. Carlier T., Chambrier M.-H., Ferri A., Estradé S., Blach J.-F., Martín G., Meziane B., Peiró F., Roussel P., Ponchel F., Rèmesiens D., Cornet A., Desfeux R. Lead-free α -La₂WO₆ ferroelectric thin films // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2015. — V. 7, № 44. — P. 24409–24418.

82. Lheureux M., Chambrier M.-H., Francesca K.D., Vargas B., Yedra L., Da Costa A., Carlier T., Blanchard F., Estradé S., Peiro F., Roussel P., Blach J.-F., Ferri A., Desfeux R. Thin-film stabilization of a ferroelectric orthorhombic α -Pr₂WO₆ polymorph // ACS Applied Electronic Materials. — 2022. — V. 4, № 11. — P. 5234–5245.

83. Carlier T., Chambrier M.-H., Da Costa A., Blanchard F., Denneulin T., Létiche M., Roussel P., Desfeux R., Ferri A. Ferroelectric state in an α -Nd₂WO₆ polymorph stabilized in a thin film // Chemistry of Materials. — 2020. — V. 32, № 17. — P. 7188–7196.

84. Vigen C.K., Pan J., Haugsrud R. Defects and transport in acceptor doped La₂WO₆ and Nd_{1.2}Lu_{0.8}WO₆ // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2013. — V. 2, № 12. — P. N243–N248.

85. Тюлин А.В., Ефремов В.А. Полиморфизм оксивольфраматов TR_2WO_6 . Анализ структурного типа II (Gd_2WO_6 и Gd_2MoO_6). Механизм структурной перестройки при фазовом переходе $\text{II} \leftrightarrow \text{V}$ // Кристаллография. — 1987. — Т. 32, № 2. — С. 371–377.

86. Beaury O., Faucher M., Teste de Sagey G. The structure of yttrium tungstate $\epsilon\text{-Y}_2\text{WO}_6$ // Acta Crystallographica Section B. — 1981. — V. 37, № 6. — P. 1166–1170.

87. Тюлин А.В., Ефремов В.А., Трунов В.К. Кристаллическая структура ромбического Er_2WO_6 // Кристаллография. — 1984. — Т. 29, № 4. — С. 692–696.

88. Millner T., Neugebauer J. Volatility of the oxides of tungsten and molybdenum in the presence of water vapour // Nature. — 1949. — V. 163, № 4146. — P. 601–602.

89. Hong K., Xie M., Hu R., Wu H. Synthesizing tungsten oxide nanowires by a thermal evaporation method // Applied Physics Letters. — 2007. — V. 90, № 17. — 173121: 1–3.

90. Escolástico S., Somacescu S., Serra J.M. Tailoring mixed ionic–electronic conduction in H_2 permeable membranes based on the system $\text{Nd}_{5,5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11,25-\delta}$ // Journal of Materials Chemistry A. — 2015. — V. 3, № 2. — P. 719–731.

91. Escolástico S., Solís C., Serra J.M. Study of hydrogen permeation in $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$ membranes // Solid State Ionics. — 2012. — V. 216. — P. 31–35.

92. Magrasó A., Frontera C., Marrero-López D., Núñez P. New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate “ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ” prepared by freeze-drying synthesis // Dalton Transactions. — 2009. — № 46. — P. 10273–10283.

93. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В., Буянов Р.А., Волков В.В., Герасимов К.Б., Гусев А.А., Девяткина Е.Т., Жижаев А.М., Ильинчик Е.А., Итин В.И., Исупова Л.А., Каракчиев Л.Г., Кириллова Е.А., Констанчук И.Г., Косова Н.В., Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Лапшин О.В., Максимов

Ю.М., Магаева А.А., Медведева А.С., Молчанов В.В., Мызь С.А., Мякишев К.Г., Найден Е.П., Никитина И.А., Охлопкова А.А., Панкрушина Н.А., Петрова П.Н., Попов С.Н., Слепцова С.А., Смоляков В.К., Терехова О.Г., Шахтштейндер Т.П., Шумская Л.Г., Чайкина М.В., Черняк Е.И., Цибуля С.В., Юсупов Т.С. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий* / Под ред. Е.Г. Аввакумова. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. — 343 с.

94. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216.

95. Rojac T., Kosec M. Mechanochemical synthesis of complex ceramic oxides // *High-Energy Ball Milling* / Ed. by M. Sopicka-Lizer. — Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. — P. 113–148. — 422 p.

96. Wu H., Li Q. Application of mechanochemical synthesis of advanced materials // *Journal of Advanced Ceramics*. — 2012. — V. 1, № 2. — P. 130–137.

97. Baláž P. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. — 413 p.

98. Sato K., Chaichanawong J., Abe H., Naito M. Mechanochemical synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ fine powder assisted with water vapor // *Materials Letters*. — 2006. — V. 60, № 11. — P. 1399–1402.

99. Ohara S., Kondo A., Shimoda H., Sato K., Abe H., Naito M. Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles // *Materials Letters*. — 2008. — V. 62, № 17–18. — P. 2957–2959.

100. Sayagués M.J., Córdoba J.M., Gotor F.J. Room temperature mechanochemical synthesis of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) system and microstructural study // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2012. — V. 188. — P. 11–16.

101. Sayagués M.J., Gotor F.J., Pueyo M., Poyato R., Garcia-Garcia F.J. Mechanochemical synthesis of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ anodes for SOFCs: structure and electrical conductivity // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — V. 763. — P. 679–686.

102. Fabián M., Arias-Serrano B.I., Yaremchenko A.A., Kolev H., Kaňuchová M., Briančin J. Ionic and electronic transport in calcium-substituted LaAlO_3 perovskites prepared via mechanochemical route // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2019. — V. 39, № 16. — P. 5298–5308.

103. Gotor F.J., Sayagués M.J., Zamudio-García J., Marrero-López D., Garcia-Garcia F.J. Alloy exsolution in co-doped $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{TM}_x\text{O}_{5+\delta}$ (TM = Co and/or Ni) obtained by mechanochemistry // *Journal of Power Sources*. — 2024. — V. 623. — 235395: 1–10.

104. Cepeda-Sánchez N.M., Fuentes A.F., López-Cota F.A., Rodríguez-Reyes M., Díaz-Guillén J.A. Mechanochemical synthesis and electrical properties of $\text{Gd}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ solid electrolytes for their use in SOFC's // *Journal of Applied Electrochemistry*. — 2015. — V. 45, № 11. — P. 1231–1237.

105. López-Cota F.A., Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A., Dura O.J., López de la Torre M.A., Maczka M., Ptak M., Fuentes A.F. Electrical and thermo-physical properties of mechanochemically obtained lanthanide hafnates // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2017. — V. 100, № 5. — P. 1994–2004.

106. Contini V.C., Larralde A.L., López C.A., Suarez G., Lamas D.G. Enhanced ionic transport properties and cubic phase stability in Sm_2O_3 co-doped ScSZ ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2025. — V. 108, № 9. — e20603: 1–10.

107. Lacorre P., Retoux R. First direct synthesis by high energy ball milling of a new lanthanum molybdate // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1997. — V. 132, № 2. — P. 443–446.

108. Pavlova S., Bepalko Y., Krieger T., Sadykov V., Uvarov N. Genesis, structural, and transport properties of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ prepared via mechanochemical activation // *Ionics*. — 2017. — V. 23, № 4. — P. 877–887.

109. Tóthová E., Tarasenko R., Tkáč V., Orendáč M., Hegedüs M., Danková Z., Holub M., Baláž M., Matik M. Microcrystalline Gd_2MoO_6 prepared by combined

mechanochemical/thermal process and its magnetic properties // *Journal of Materials Science*. — 2019. — V. 54, № 8. — P. 6111–6121.

110. Shlyakhtina A.V., Kolbanov I.V., Degtyarev E.N., Lyskov N.V., Kar-yagina O.K., Chernyak S.A., Shcherbakova L.G. Kinetic aspects of the synthesis of $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho-Yb}; x = 0, 0.5$) rare-earth molybdates using mechanical activation of oxides // *Solid State Ionics*. — 2018. — V. 320. — P. 272–282.

111. Kolbanov I.V., Shlyakhtina A.V., Degtyarev E.N., Konysheva E.Yu., Lyskov N.V., Stolbov D.N., Streletskii A.N. Room-temperature mechanochemical synthesis of RE molybdates: impact of structural similarity and basicity of oxides // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2021. — V. 104, № 11. — P. 5698–5710.

112. Ereemeev N.F., Bepalko, Yu. N., Sadovskaya E.M., Skriabin P.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Sadykov V.A. Structural and transport properties of Nd tungstates and their composites with $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}$ obtained by mechanical activation // *Dalton Transactions*. — 2022. — V. 51, № 19. — P. 7705–7714.

113. Ereemeev N., Bepalko, Yu., Sadovskaya E., Krieger T., Cherepanova S., Suprun E., Ishchenko A.V., Mikhailenko M., Korobeynikov M., Sadykov V.A. Structural and transport properties of La tungstate and its composite with nickel (II) and copper (II) oxides // *Chimica Techno Acta*. — 2025. — V. 12, № 2. — 12205:1–13.

114. Пат. 113794 СССР. Лабораторная эксцентриковая вибрационная мельница для измельчения небольших порций материала / М.И. Аронов, Л.М. Моргулис; заявл. 15.07.1957; опубл. 01.01.1958.

115. Baldin E., Vorobieva G., Borunova A., Shatov A., Kharitonova E., Stolbov D., Shlyakhtina A. Rich polymorphism of Sm_2WO_6 using the mechanical activation method // *CrystEngComm*. — 2025. — V. 27, № 20. — P. 3267–3278.

116. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron

Radiation Source // *Crystal Research and Technology*. — 2020. — V. 55, № 5. — 1900184: 1–6.

117. Пат. 2018661452 РФ. Dionis – Diffraction Open Integration Software / Светогоров Р.Д.; заявл. 10.08.2018; опубли. 30.08.2018.

118. Shlyakhtina A., Lyskov N., Baldin E., Stolbov D., Kolbanov I., Shatov A., Kasyanova A., Medvedev D. Impact of Ln cation on the oxygen ion conductivity of $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) tungstates // *Ceramics International*. — 2024. — V. 50, № 1. — P. 704–713.

119. López-Vergara A., Vizcaíno-Anaya L., Porras-Vázquez J.M., Baldinozzi G., dos Santos-Gómez L., Canales-Vazquez J., Marrero-López D., Losilla E.R. Unravelling crystal superstructures and transformations in the $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($0,6 \leq x \leq 3,0$) series: a system with tailored ionic/electronic conductivity // *Chemistry of Materials*. — 2020. — V. 32, № 16. — P. 7052–7062.

120. Yu J., Cui L., He H., Yan S., Hu Y., Wu H. Raman spectra of RE_2O_3 (RE=Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis // *Journal of Rare Earths*. — 2014. — V. 32, № 1. — P. 1–4.

121. Астраханцева А.В., Шавельев А.А., Кузнецов С.В., Николаев А.Г., Болдырев К.Н., Низамутдинов А.С., Семашко В.В. Оптическая спектроскопия ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{BaY}_{1,8}\text{Lu}_{0,2}\text{F}_8$ // *Оптика и спектроскопия*. — 2023. — V. 131, № 5. — P. 583–588.

122. Liu B., Song K.X. Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of two novel $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ (Ln = La, Sm) tungstate ceramics // *Materials Research Bulletin*. — 2021. — V. 133. — 111022: 1–5.

123. Frost R.L., Duong L., Weier M. Raman microscopy of selected tungstate minerals // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2004. — V. 60, № 8–9. — P. 1853–1859.

124. Poirier G., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Poulain M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2005. — V. 178, № 5. — P. 1533–1538.

125. Maczka M., Hanuza J., Paraguassu W., Gomes Souza Filho A., Tarso Cavalcante Freire P., Mendes Filho J. Phonons in ferroelectric Bi_2WO_6 : Raman and infrared spectra and lattice dynamics // *Applied Physics Letters*. — 2008. — V. 92, № 11. — P. 112911:1–3.
126. Liegeois-Duyckaerts M., Tarte P. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds—III. Ordered cubic perovskites $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$ // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — 1974. — V. 30, № 9. — P. 1771–1786.
127. Andrews R.L., Heyns A.M., Woodward P.M. Raman studies of A_2MWO_6 tungstate double perovskites // *Dalton Transactions*. — 2015. — V. 44, № 23. — P. 10700–10707.
128. Basiev T.T., Sobol A.A., Voronko Yu.K., Zverev P.G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers // *Optical Materials*. — 2000. — V. 15, № 3. — P. 205–216.
129. Hougen J.O., Reeves R.R., Mannella G.G. Reduction of tungsten oxides with hydrogen // *Industrial & Engineering Chemistry*. — 1956. — V. 48, № 2. — P. 318–320.
130. Wu X., Luo J., Lu B., Xie C., Pi Z., Hu M., Xu T., Wu G., Yu Z., Yi D. Crystal growth of tungsten during hydrogen reduction of tungsten oxide at high temperature // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2009. — V. 19. — P. s785–s789.
131. Odendaal G.J., Erasmus L.J.B., Kroon R.E., Swart H.C. Reduction methods for Sm^{3+} to Sm^{2+} in strontium borates for solar energy applications // *Physica B: Condensed Matter*. — 2023. — V. 669. — 415319: 1–6.
132. Ma Z., Tian S., Wu H., Zhang J., Li H. Self-reduction of Yb^{3+} to Yb^{2+} and red persistent luminescence of $\text{Na}_2\text{CaGe}_2\text{O}_6:\text{Yb}^{2+}$ phosphor // *Ceramics International*. — 2018. — V. 44, № 12. — P. 14582–14586.

133. Lu D.-Y., Wei X., Cai Q. Mixed valence states of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ in low-loss $(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Yb}_x)\text{O}_3$ dielectric ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — V. 884. — 161049: 1–9.

134. Shlyakhtina A.V., Baldin E.D., Vorobieva G.A., Kolbanev I.V., Stolbov D.N., Kasyanova A.V., Lyskov N.V. Proton/oxygen ion conductivity ratio of Nd containing $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}/\gamma\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ tungstates // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2023. — V. 48, № 59. — P. 22671–22684.

135. Scherb T. Strukturelle Charakterisierung von Wasserstoff trennenden Gasseparationsmembranen auf Lanthanoid-Wolframat-Basis: Dr. rer. nat. thesis. — Technische Universität Berlin, 2011. — 152 p.

136. Chambrier M.-H., Le Bail A., Giovannelli F., Redjaïmia A., Florian P., Massiot D., Suard E., Goutenoire F. $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$: an anion-deficient fluorite-related superstructure with oxide ion conduction // *Inorganic Chemistry*. — 2014. — V. 53, № 1. — P. 147–159.

137. Ivanova M.E., Seeger J., Serra J.M., Solis C., Meulenberg W.A., Roitsch S., Buchkremer H.P. Influence of the $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ phase on the properties and integrity of $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ -based membranes // *Chemistry and Materials Research*. — 2012. — V. 2, № 1. — P. 27–81.

138. Антонова Е.П., Ананьев М.В., Фарленков А.С., Тропин Е.С., Ходимчук А.В., Поротникова Н.М. Фазовые равновесия, растворение воды и особенности электропереноса в Са-допированном $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ // *Электрохимия*. — 2017. — Т. 53, № 6. — С. 731–738.

139. Omata T. Proton solubility for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions // *Solid State Ionics*. — 2004. — V. 167, № 3–4. — P. 389–397.

140. Omata T., Otsuka-Yao-Matsuo S. Electrical properties of proton-conducting Ca^{2+} -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a pyrochlore-type structure // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2001. — V. 148, № 6. — P. E252–E261.

141. Manjanna J., Jakati M.H., Momin N. Improved ionic conductivity of Ca-doped and Ca-La co-doped ceria electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2024. — V. 1005. — 176085: 1–13.

142. Momin N., Manjanna J., Kobayashi S., Aruna S.T., Senthil Kumar S., Nayaka G.P. Synthesis and ionic conductivity of calcium-doped ceria relevant to solid oxide fuel cell applications // *Materials Advances*. — 2022. — V. 3, № 23. — P. 8780–8791.

143. Sood K., Singh K., Basu S., Pandey O.P. Preferential occupancy of Ca^{2+} dopant in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.20$) perovskite: structural and electrical properties // *Ionics*. — 2015. — V. 21, № 10. — P. 2839–2850.

144. Орлова Е.И., Трухачева М.П., Сорокин Т.А., Кварталов В.Б., Антипин А.М., Лысков Н.В., Харитонов Е.П., Новикова Н.Е. Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Воронкова В.И. Структура и проводимость допированных литием флюоритоподобных молибдатов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *Кристаллография*. — 2024. — Т. 69, № 2. — С. 259–267.

145. Zahra R., Anis-ur-Rehman M. Effect of Li doping on the structural and electrical properties of MgFe_2O_4 synthesized by sol-gel method // *Ceramics International*. — 2023. — V. 49, № 9. — P. 14266–14273.

146. Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L. The effect of lithium doping on the ferroelectric properties of LST ceramics // *Ceramics International*. — 2020. — V. 46, № 10. — P. 14548–14557.

147. Baldin E., Lyskov N., Vorobieva G., Kolbanev I., Karyagina O., Stolbov D., Voronkova V., Shlyakhtina A. Synthesis of hexagonal nanophases in the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) systems // *Energies*. — 2023. — V. 16, № 15. — 5637:1–17.

148. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Naumovich E.N. Oxygen ion conductivity of hexagonal $\text{La}_2\text{W}_{1,25}\text{O}_{6,75}$ // *Materials Letters*. — 1999. — V. 38, № 4. — P. 300–304.

149. Chambrier M.-H., Le Bail A., Kodjikian S., Suard E., Goutenoire F. Structure Determination of $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ // *Inorganic Chemistry*. — 2009. — V. 48, № 14. — P. 6566–6572.

150. Яновский В.К., Воронкова В.И. Политипизм в кристаллах La_2WO_6 // *Кристаллография*. — 1981. — Т. 26, № 3. — С. 604–606.

151. Novikova N.E., Sorokin T.A., Antipin A.M., Bolotina N.B., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Voronkova V.I. Characteristic features of polytypism in compounds with the $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ -type structure // *Acta Crystallographica Section C*. — 2019. — V. 75, № 6. — P. 740–749.

152. Abeysinghe D., Smith M.D., Yeon J., Tran T.T., Paria Sena R., Hadermann J., Halasyamani P.S., Zur Loye H.-C. Crystal growth and structure analysis of $\text{Ce}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$: a complex oxide containing tungsten in an unusual trigonal prismatic coordination environment // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — V. 56, № 5. — P. 2566–2575.

153. Балдин Е.Д., Лысков Н.В., Рассулов В.А., Шляхтина А.В. Фазообразование, полиморфизм, оптические свойства и проводимость соединений и твердых растворов на основе Nd_2WO_6 // *Журнал физической химии*. — 2024. — Т. 98, № 11. — С. 99–107.

154. Шляхтина А.В., Воробьева Г.А., Щеголихин А.Н., Леонов А.В., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н. Фазообразование и поведение углеродсодержащих примесей в керамике, полученной из механически активированной смеси оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3+2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) // *Неорганические материалы*. — 2020. — Т. 56, № 5. — С. 555–570.

155. Балдин Е.Д., Воробьева Г.А., Колбанев И.В., Лысков Н.В., Шляхтина А.В. Механизм фазообразования Sm_2MoO_6 из механически активированной смеси оксидов // *Химическая физика*. — 2024. — Т. 43, № 1. — С. 84–91.

156. Bode J.H.G., Kuijt H.R., Lahey M.A.J.T., Blasse G. Vibrational spectra of compounds Ln_2MoO_6 and Ln_2WO_6 // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1973. — V. 8, № 2. — P. 114–119.

157. Шляхтина А.В., Лысков Н.В., Колбанев И.В., Воробьева Г.А., Щеголихин А.Н., Воронкова В.И. Особенности фазообразования и свойств соединений $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0; 0.11-0.22$) // Электрохимия. — 2023. — Т. 59, № 1. — С. 68–78.

158. Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A., Sorokin T.A., Egorova A.V., Gilev A.R., Kharitonova E.P., Lyskov N.V., Voronkova V.I., Kabanova N.A. Comprehensive study of conductivity in the series of monoclinic oxymolybdates: Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) // Solid State Ionics. — 2023. — V. 400. — 116337: 1–9.

159. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N., Kolbanev I.V., Chernyak S.A., Konysheva E.Y. Valence state of europium and samarium in $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) based oxygen ion conductors // Ceramics International. — 2021. — V. 47, № 19. — P. 26898–26906.