

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Научный руководитель: **Шляхтина Анна Викторовна**
доктор химических наук
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Патракеев Михаил Валентинович**
доктор химических наук
Институт физики твердого тела
им. Ю.А. Осипяна РАН
главный научный сотрудник

Егорышева Анна Владимировна
доктор химических наук
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
главный научный сотрудник

Ведущая организация Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Защита состоится 21 октября 2026 года в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Автореферат разослан 21 августа 2026 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 17 июня 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 обеих 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 вольфрамов. 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 решетки 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 ионика 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения,

выносимые на защиту, приведена информация о публикациях и личном вкладе автора, указан объем и структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы по направлению, к которому относятся объекты и задачи исследования данной диссертации. В первом разделе приведены требования к материалам ТОТЭ и ТОЭ. Показано, что электролит должен обладать высокой ионной проводимостью, газоплотностью, химической и структурной стабильностью в окислительной и восстановительной средах, а также термомеханической совместимостью с электродами. Отмечено, что широкому промышленному внедрению этих устройств препятствует отсутствие материалов, сочетающих указанные свойства. Во втором разделе дано описание известных семейств вольфраматов РЗЭ в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. У соединений типа $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (3:1) с крупными РЗЭ отмечена протонная проводимость, тогда как у семейства $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (1:3) проводимость более умеренная. Соединения $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (7:4) существуют для Ln от Nd до Lu, однако кристаллическая структура остается дискуссионной: ромбоэдрическое описание (R3m) не учитывает расщепление рефлексов для крупных катионов, а транспортные свойства ранее систематически не изучались. В семействе Ln_2WO_6 (1:1) отмечен богатый полиморфизм (известно до семи различных модификаций), однако сведения о стабильности противоречивы, условия синтеза метастабильных фаз в виде керамики не разработаны, а систематические исследования проводимости в зависимости от ионного радиуса отсутствуют. В третьем разделе показано, что МА является подходящим методом для синтеза рассматриваемых вольфраматов. Традиционный твердофазный синтез требует высоких температур (1400–1600 °C) и может приводить к испарению WO_3 . В то же время МА позволяет накапливать избыточную энергию в виде дефектов, снижать температуру отжига, минимизировать потерю вольфрама и получать метастабильные фазы. В литературе описано успешное применение МА для получения вольфраматов РЗЭ, что подтверждает перспективность метода для синтеза $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 .

Во **второй главе** описаны использованные методы синтеза и исследования вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 . Для получения порошковых и керамических материалов стехиометрические смеси оксидов Ln_2O_3 и WO_3 подвергались МА в высокоэнергетической мельнице конструкции Аронова и в шаровой мельнице SPEX 8000M; энергонапряженность мельницы Аронова оказалась в 16 раз выше. Активированные смеси прессовались в таблетки и отжигались в широком интервале температур 600–1600 °С. Для аттестации материалов использовались РФА (включая синхротронное излучение с $\lambda = 0,75 \text{ \AA}$, станция «Белок/РСА» Курчатовского источника) с уточнением структуры по Ритвельду, РЭМ, КР-спектроскопия, а также ДСК и ТГ. Транспортные свойства исследовались четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале 500–900 °С в различных газовых средах (сухой/влажный воздух, влажный азот, влажный водород) и в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2} от 10^{-18} до 0,21), а также методом электрохимической импедансной спектроскопии в сухом и влажном воздухе.

Третья глава посвящена синтезу, структуре и проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Соединения получены однофазными твердофазным методом с предварительной МА в мельнице SPEX 8000M и однократным отжигом в интервале температур 1450–1600 °С. Анализ дифрактограмм показал, что для крупных катионов ($\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) основные рефлексы расщеплены, что указывает на искажение ромбоэдрической симметрии, приписывавшейся этим фазам ранее. С уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} все рефлексы сдвигаются в область больших углов, а степень расщепления уменьшается. С использованием синхротронного излучения проведено уточнение структуры по методу Ритвельда (см. рисунок 1). Установлено, что кристаллическая структура $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ описывается моноклинной объемно-центрированной моделью (пр. гр. $I2/m$, №12), производной от флюорита (см. рисунок 2а). Параметры элементарной ячейки линейно зависят от ионного радиуса Ln^{3+} (см. рисунок 2б).

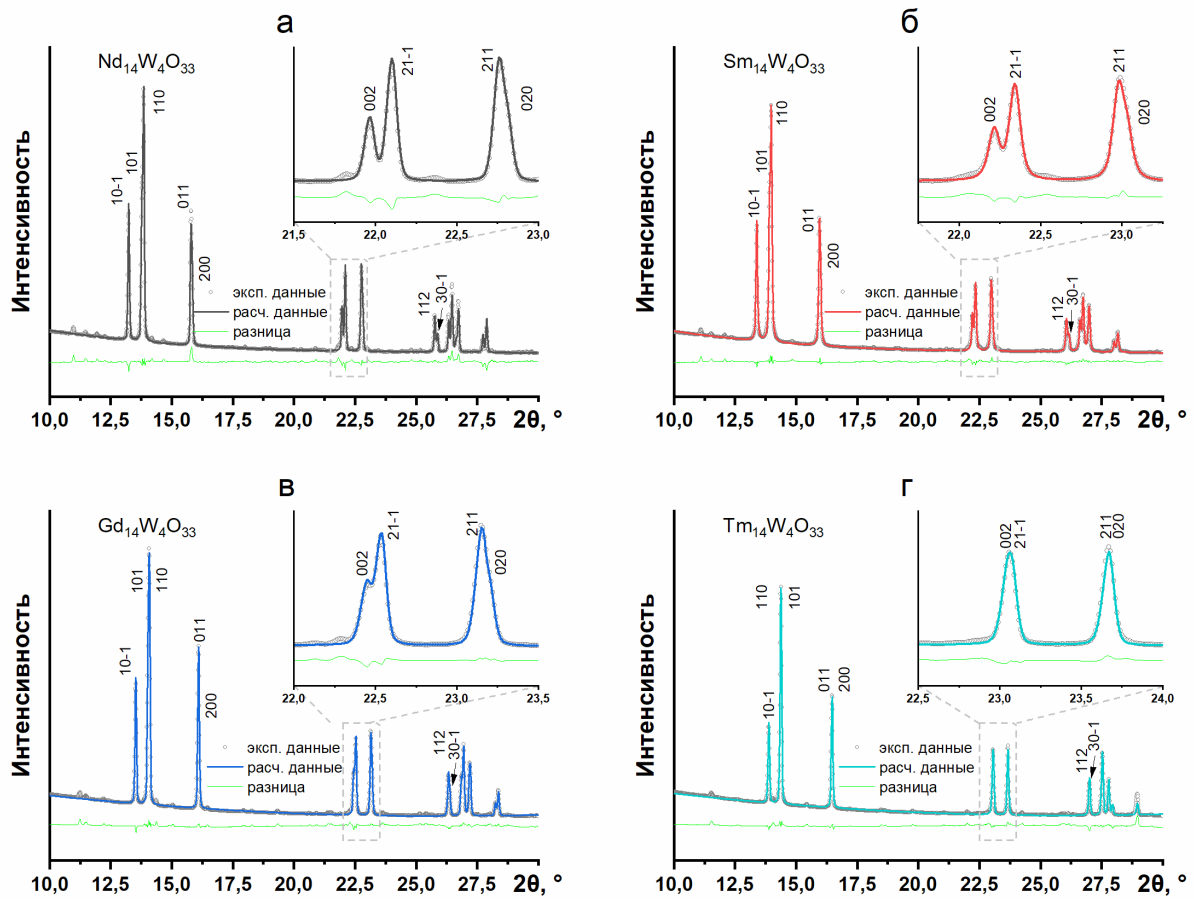


Рисунок 1 — Результаты уточнения дифракционных профилей вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ по методу Ритвельда: а — $\text{Ln} = \text{Nd}$; б — Sm ; в — Gd , г — Tm

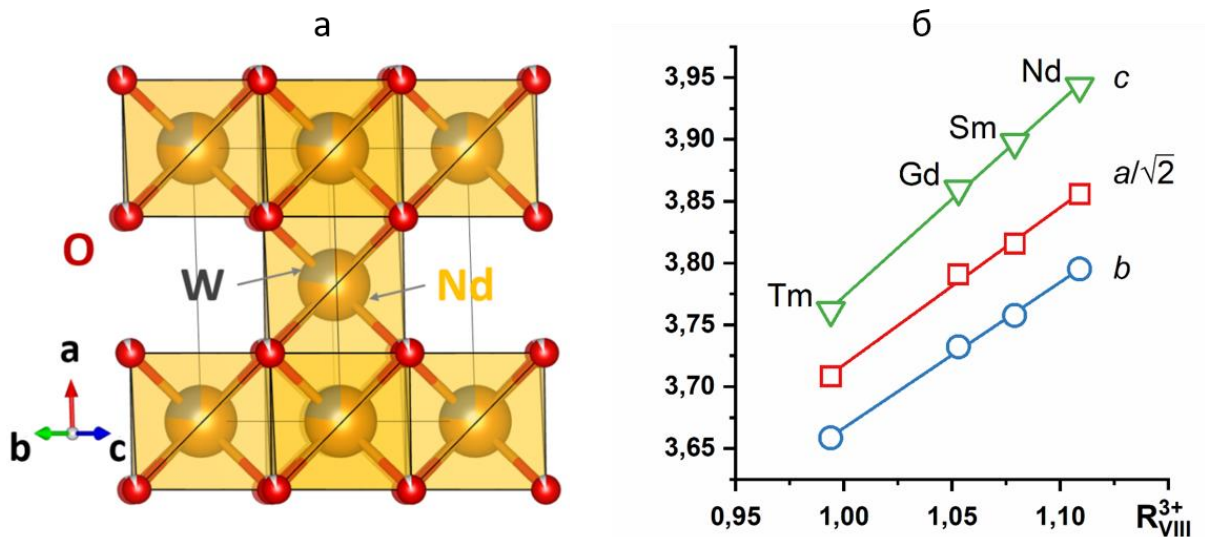


Рисунок 2 — Структурные характеристики семейства $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$: а — проекция моноклинной кристаллической структуры $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ на плоскость $[011]$; б — зависимость параметров a , b и c моноклинной элементарной ячейки $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ от ионного радиуса РЗЭ R_{VII}^{3+} , входящего в состав. Все величины указаны в Å

При переходе от Nd (радиус 1,109 Å) к Tm (0,994 Å) угол моноклинного искажения β уменьшается с $92,39^\circ$ до $92,05^\circ$, что на дифрактограммах проявляется в сближении расщепленных пиков вплоть до их слияния для $Tm_{14}W_4O_{33}$. По данным РЭМ все полученные образцы представляли собой газоплотные керамики с размером зерен до 10–15 мкм.

КР-спектроскопия подтвердила изоструктурность всего ряда. Полосы в области $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей W–O–W, в интервале $350\text{--}450\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям терминальных связей W=O, низкочастотные полосы ($100\text{--}350\text{ см}^{-1}$) — колебаниям $\nu(\text{Ln-O})$. При этом с уменьшением ионного радиуса РЗЭ наблюдается высокочастотный сдвиг наиболее интенсивной полосы с 843 см^{-1} (Sm) до 864 см^{-1} (Yb), что указывает на укорочение связей W–O при общем сжатии решетки.

Электропроводность керамических образцов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ исследована четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ в различных газовых средах (см. рисунок 3) и в зависимости от парциального давления кислорода. В сухом воздухе (окислительные условия) проводимость

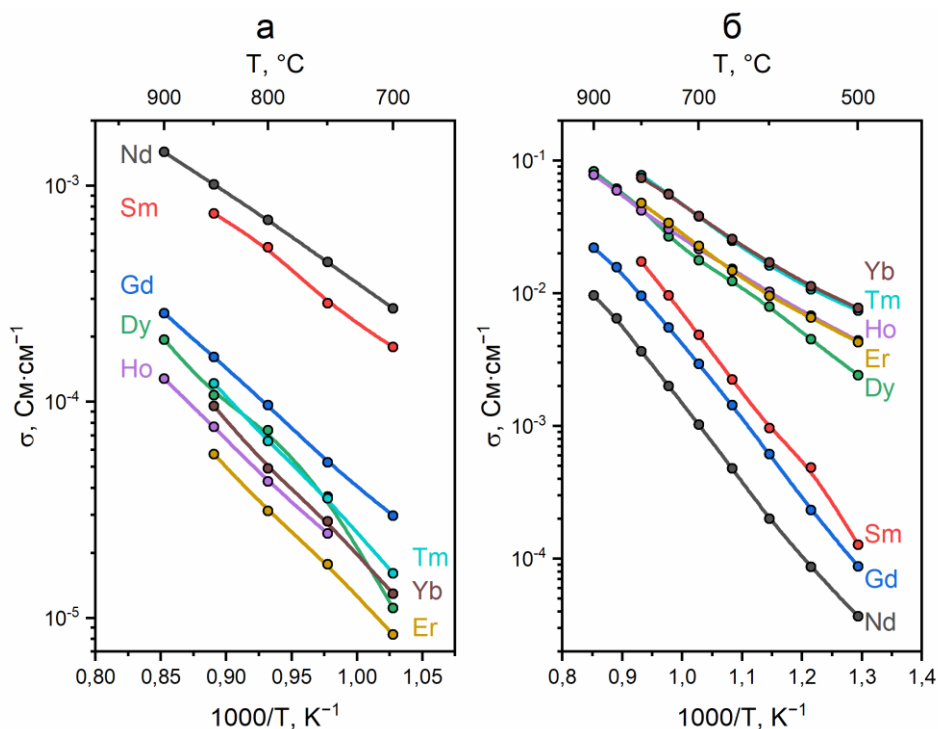


Рисунок 3 — Температурные зависимости проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в различных газовых средах: а — сухой воздух; б — влажный водород

имеет кислород-ионную природу и снижается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} . Наибольшая проводимость при $700\text{ }^\circ\text{C}$ зафиксирована у $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\sigma = 2,7 \cdot 10^{-4}\text{ См/см}$), а наименьшая для $\text{Er}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\sigma = 8,3 \cdot 10^{-6}\text{ См/см}$), а у $\text{Tm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Yb}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ наблюдается небольшой рост. Энергия активации в сухом воздухе возрастает от $0,87\text{ эВ}$ (Nd) до $1,24\text{--}1,26\text{ эВ}$ (Yb, Tm), что коррелирует с уменьшением свободного объема кристаллической решетки. Различие проводимости в сухом и влажном воздухе незначительно, вклад протонов в проводимость отсутствует.

В восстановительной атмосфере (влажный водород) наблюдается рост проводимости на $0,5\text{--}3,0$ порядка по сравнению с окислительной, причем этот эффект усиливается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} (см. рисунок 3б). Для $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ проводимость при $700\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$, а для $\text{Yb}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ достигает $3,8 \cdot 10^{-2}\text{ См/см}$. При этом энергия активации проводимости во влажном водороде для соединений с мелкими катионами (Dy–Yb) снижается до $0,55\text{--}0,69\text{ эВ}$ (см. рисунок 4), что указывает на появление электронного вклада n-типа, обусловленного частичным восстановлением вольфрама ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$). Этот процесс может быть описан

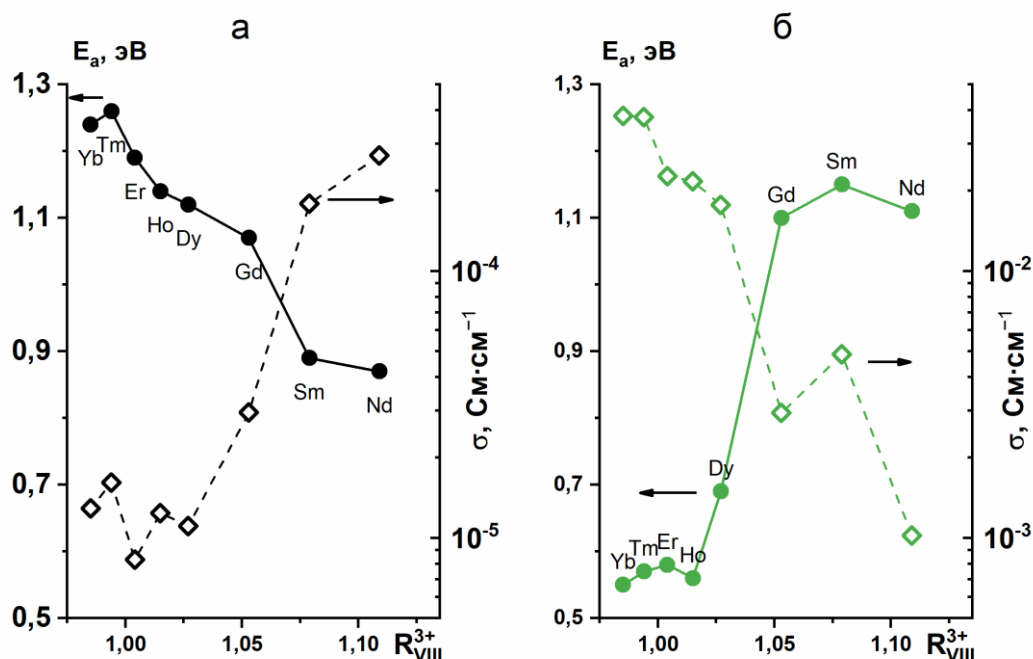
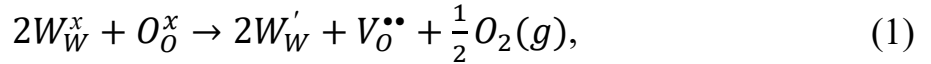


Рисунок 4 — Зависимость энергии активации E_a и проводимости σ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ от ионного радиуса РЗЭ R_{VIII}^{3+} , входящего в состав $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, в различных газовых средах: а — сухой воздух; б — влажный водород

следующим квазихимическим уравнением



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.

Измерения проводимости в зависимости от pO_2 показали, что для $Ln_{14}W_4O_{33}$ с крупными катионами (Nd, Sm) характерна широкая область ионной проводимости. Существует интервал парциальных давлений кислорода (от $\sim 10^{-15}$ атм до 0,21 атм), в котором электропроводность сохраняет постоянное значение. Для соединений с Gd, Dy, Ho восстановление протекает в две стадии, что проявляется в изменении наклона зависимостей $\sigma(pO_2)$. Для вольфрамовых мелких катионов (Er, Tm, Yb) порог восстановления смещен в область более высоких pO_2 ($\sim 10^{-5}$ атм), а скачок проводимости при восстановлении при 900 °C достигает 1,5 порядков.

Проведенное систематическое исследование показало, что наибольшей кислород-ионной проводимостью и устойчивостью к восстановлению среди вольфрамовых $Ln_{14}W_4O_{33}$ обладает $Nd_{14}W_4O_{33}$. Это обусловило выбор данного соединения в качестве базового для дальнейшего изучения влияния изо- и гетеровалентного замещения на его транспортные характеристики.

Четвертая глава посвящена влиянию допирования на проводящие свойства $Nd_{14}W_4O_{33}$. Исследовано два типа замещения: изовалентное (Nd на La) и гетеровалентное (Nd на Ca и Li). При изовалентном замещении неодима лантаном в системе $(Nd_{14-x}La_x)W_4O_{33}$ ($x = 0-14$) непрерывного ряда твердых растворов не образуется. При $x = 2$ формируется трехфазный композит, содержащий исходную моноклинную фазу $Nd_{14}W_4O_{33}$, а также фазы $Ln_{10}W_2O_{21}$ и $\gamma-Ln_6W_2O_{15}$, причем часть лантана все же входит в структуру $Nd_{14}W_4O_{33}$, увеличивая ее объем. Электропроводность этого композита примерно в пять раз ниже, чем у исходного $Nd_{14}W_4O_{33}$, но доминирующий кислород-ионный механизм переноса сохраняется. При $x = 4$ исходная структура полностью исчезает, образуется двухфазная система с минимальной проводимостью,

впервые становится значимым протонный вклад и наблюдается конкуренция между кислород-ионным и дырочным механизмами. При $x = 6-14$ проводимость возрастает за счет увеличения свободного объема в фазах $(La_{1-y}Nd_y)_{10}W_2O_{21}$ и $\gamma-(La_{1-z}Nd_z)_6W_2O_{15}$ по мере роста содержания лантана. Двухфазный композит $La_{10}W_2O_{21}/\gamma-La_6W_2O_{15}$ демонстрирует максимальный протонный вклад в серии: при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ его проводимость во влажном воздухе более чем в два раза выше, чем в сухом. Таким образом, введение лантана не улучшает свойства исходного $Nd_{14}W_4O_{33}$, но приводит к образованию системы со смешанным ионным (кислород-ионным и протонным) и дырочным механизмами переноса.

При гетеровалентном замещении неодима на кальций в системе $(Nd_{14-x}Ca_x)W_4O_{33-\delta}$ при $x \leq 0,7$ образуется твердый раствор, о чем свидетельствует уменьшение параметров элементарной ячейки, несмотря на чуть больший радиус Ca^{2+} . Это объясняется образованием кислородных вакансий для компенсации заряда. Однако проводимость падает примерно вдвое из-за ассоциации акцепторных центров с кислородными вакансиями, снижающей концентрацию подвижных носителей. При $x > 0,7$ появляется примесная фаза дефектного флюорита на основе $Nd_{6-y}WO_{12-\delta}$. Допирование литием, в отличие от кальция, не приводит к образованию твердого раствора с $Nd_{14}W_4O_{33}$. Уже при введении 1 % Li появляется фаза моноклинного Nd_2WO_6 , доля которой растет с увеличением содержания лития. Таким образом, литий селективно способствует образованию и росту фазы Nd_2WO_6 , не внедряясь в решетку $Nd_{14}W_4O_{33}$.

Пятая глава посвящена исследованию фазообразования и полиморфизма вольфраматов семейства Ln_2WO_6 ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$), синтезированных из МА смесей оксидов.

В системе $La_2O_3-WO_3$ стехиометрическая смесь оксидов La_2O_3 и WO_3 после МА в мельнице Аронова в течение 60 минут становится полностью рентгеноаморфной. Методом ДСК установлено, что кристаллизация из аморфного состояния начинается при $730\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается единственным

экзотермическим эффектом. Рентгенофазовый анализ продуктов, нагретых до 760 °С, показал образование гексагональной фазы, идентифицированной как 5Н-политип $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$. Изотермический отжиг при 800 °С в течение шести часов приводит к чистой гексагональной фазе (см. рисунок 5). При 900 °С на дифрактограмме появляется дополнительный рефлекс, соответствующий β - La_2WO_6 . При 1000 °С и выше начинает доминировать ромбическая β - La_2WO_6 , однако гексагональная фаза сохраняется вплоть до 1500 °С, что свидетельствует о ее значительной кинетической стабильности. Образование высокотемпературной α - La_2WO_6 в данных условиях не зафиксировано. Таким образом, в системе La_2WO_6 реализуется последовательность: аморфное состояние \rightarrow гексагональный политип $\text{La}_{15}\text{W}_{8,5}\text{O}_{48}$ \rightarrow β - La_2WO_6 . Рентгеноаморфное состояние прекурсора, достигаемое в высокоэнергетической мельнице Аронова, оказалось ключевым фактором, позволившим сместить начало кристаллизации в область более низких температур и реализовать описанный многостадийный механизм фазообразования.

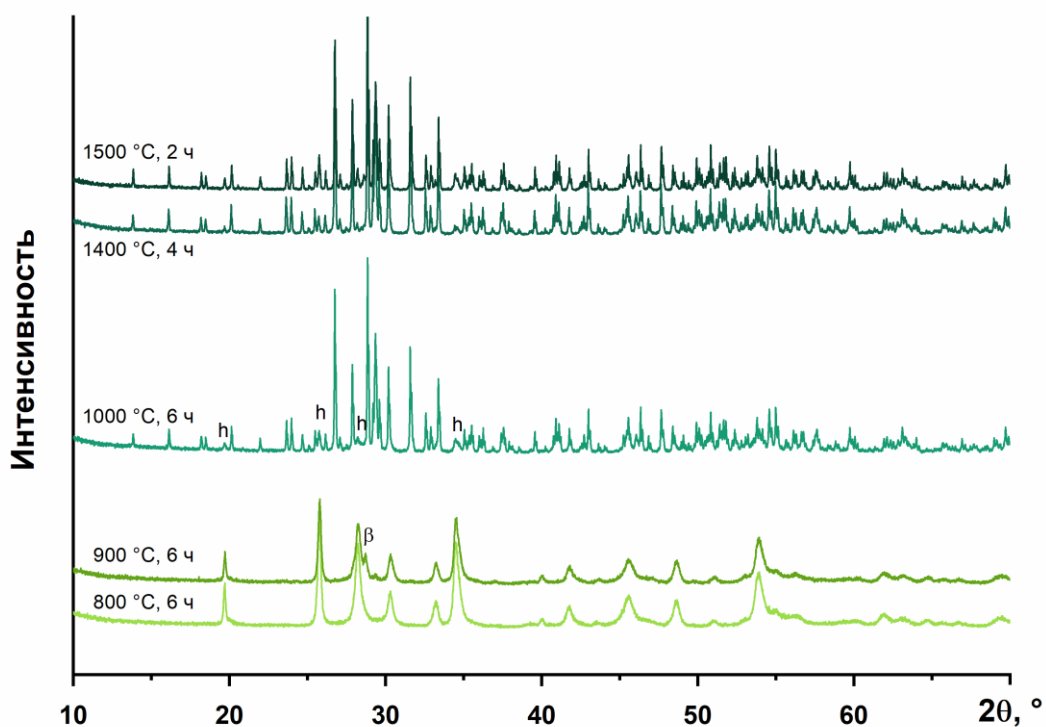


Рисунок 5 — Дифрактограммы керамик La_2WO_6 , синтезированные при различных температурах

В системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ механическая активация стехиометрической смеси оксидов в мельнице Аронова также приводит к полной аморфизации. Отжиги при 440 и 600 °С не вызывают кристаллизации образец остается рентгеноаморфным (см. рисунок 6). Формирование кристаллических фаз начинается при 700–900 °С с образованием фазы $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, изоструктурной $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$. Появление этой модификации в системе с неодимом в данной работе показано впервые. При 1200–1500 °С формируется стабильная моноклинная модификация $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$. Короткий отжиг при 1600 °С приводит к кристаллизации $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, которая ранее считалась существующей только в узком интервале 1430–1450 °С. При дополнительном отжиге при 1500 °С этот образец полностью превратился в моноклинную модификацию, что указывает на его метастабильность. Однако длительная выдержка при 900 °С в течение ста часов позволила получить чистую $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ без примеси других фаз. Эта полиморфная модификация ранее была получена только в виде мелких

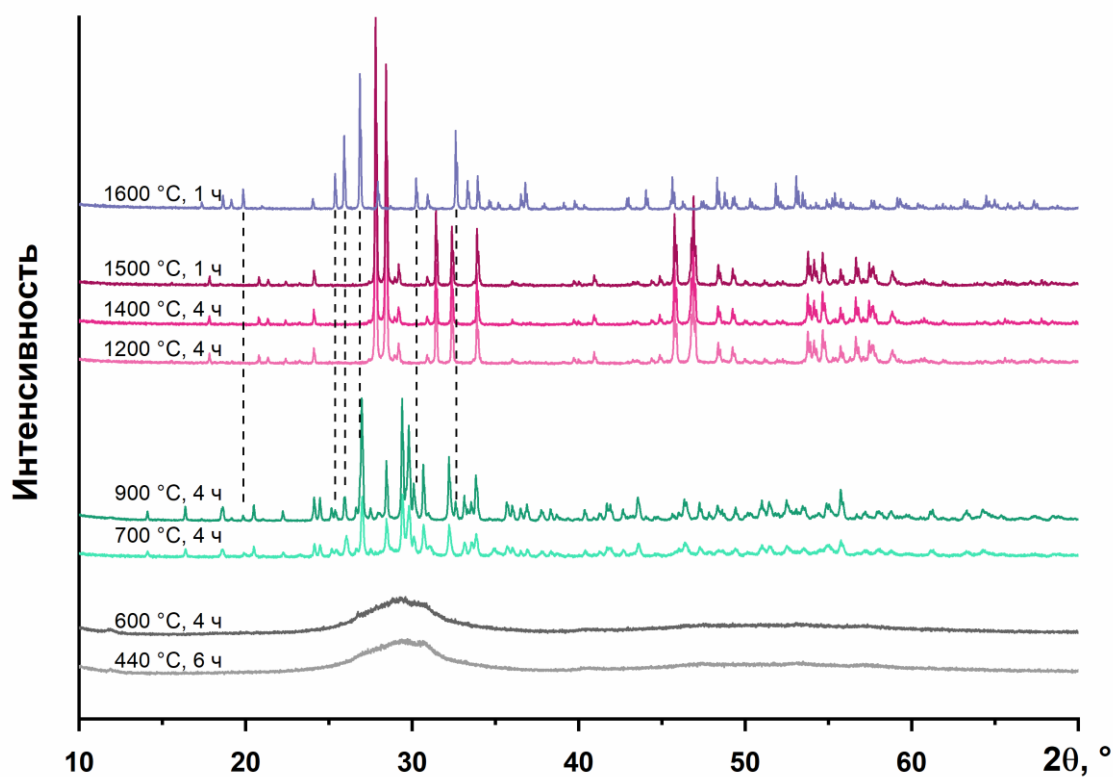


Рисунок 6 — Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , синтезированные при различных температурах. Пунктирными линиями соединены рефлексы, присутствующие в обоих образцах

монокристаллов, а ее свойства не были изучены. Таким образом, $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, синтезированная при высоких температурах, является метастабильной, тогда как ее истинная область стабильности лежит ниже температурной границы существования моноклинного полиморфа. Установлена последовательность необратимых фазовых превращений: аморфное состояние $\rightarrow \beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6 \rightarrow \delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6 \rightarrow m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

В системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ детально исследовано влияние режима МА на процесс фазообразования. Стехиометрические смеси оксидов активировались в течение 60 минут в высокоэнергетической мельнице конструкции Аронова и, для сравнения, в шаровой мельнице SPEX 8000M. После активации в мельнице Аронова смесь становится полностью рентгеноаморфной (см. рисунок 7): на дифрактограмме регистрируется только широкое гало, что свидетельствует о полной гомогенизации и накоплении дефектов до уровня потери дальнего порядка. В противоположность этому, активация в мельнице SPEX 8000M не

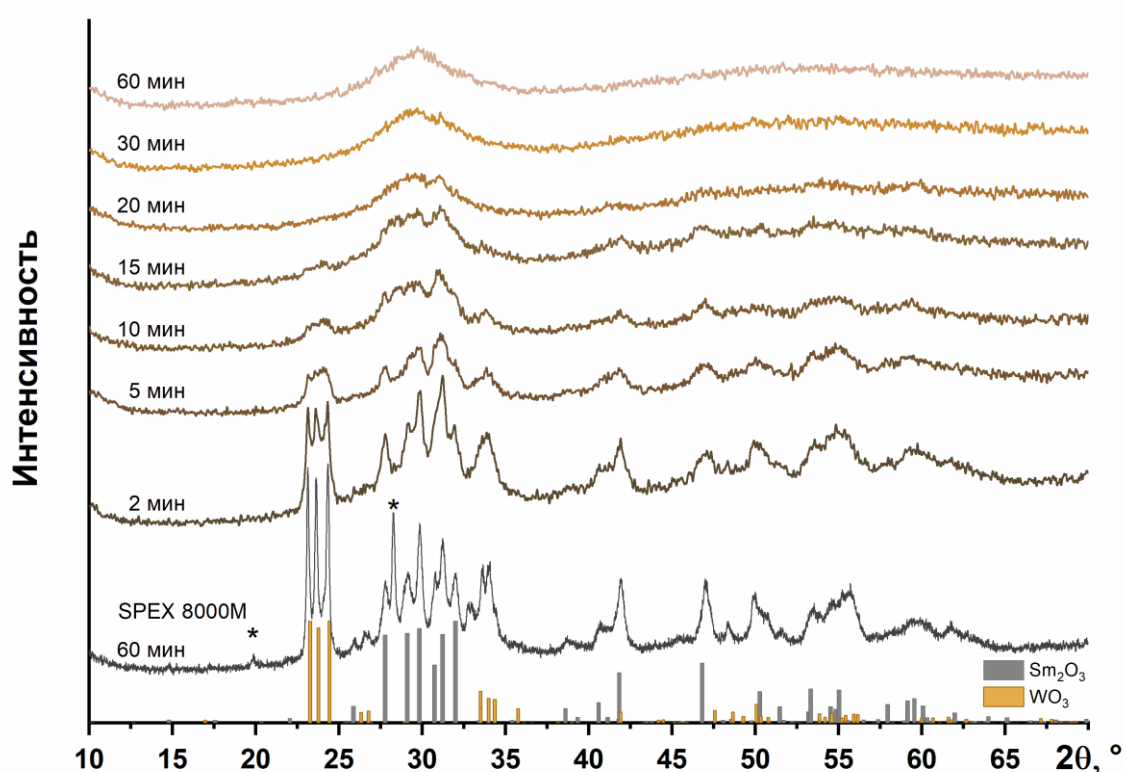


Рисунок 7 — Дифрактограммы МА смесей $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{WO}_3$ в зависимости от времени помола. В нижней части изображены паттерны моноклинного $\text{V-Sm}_2\text{O}_3$ (COD: 1530724) и моноклинного WO_3 (COD: 1528915). Звездочкой отмечены некоторые пики кубического Sm_2O_3

приводит к полной аморфизации: на дифрактограмме сохраняются рефлексы исходных оксидов ($B-Sm_2O_3$ и WO_3), хотя и заметно уширенные, а также появляются пики, соответствующие кубической модификации Sm_2O_3 . Размер кристаллита, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 50 нм.

Для двух МА смесей (после обработки в мельнице Аронова и в SPEX 8000M) проведен анализ ДСК-ТГ в кислородной среде до 1200 °С (см. рисунок 8). На кривой ДСК образца, активированного в мельнице Аронова, наблюдается экзотермический эффект при 760 °С, за которым следуют менее интенсивные эффекты при 960 °С и 1070 °С. Для смеси из SPEX 8000M картина иная: серия экзоэффектов фиксируется при 590 °С, 710 °С и 835 °С, а эффект при 1070 °С отсутствует. Отсутствие термических эффектов на кривых охлаждения подтверждает необратимый характер наблюдаемых процессов.

Для идентификации процессов, ответственных за эти эффекты, проведен ex-situ эксперимент: образцы нагревались в камере ДСК до температур,

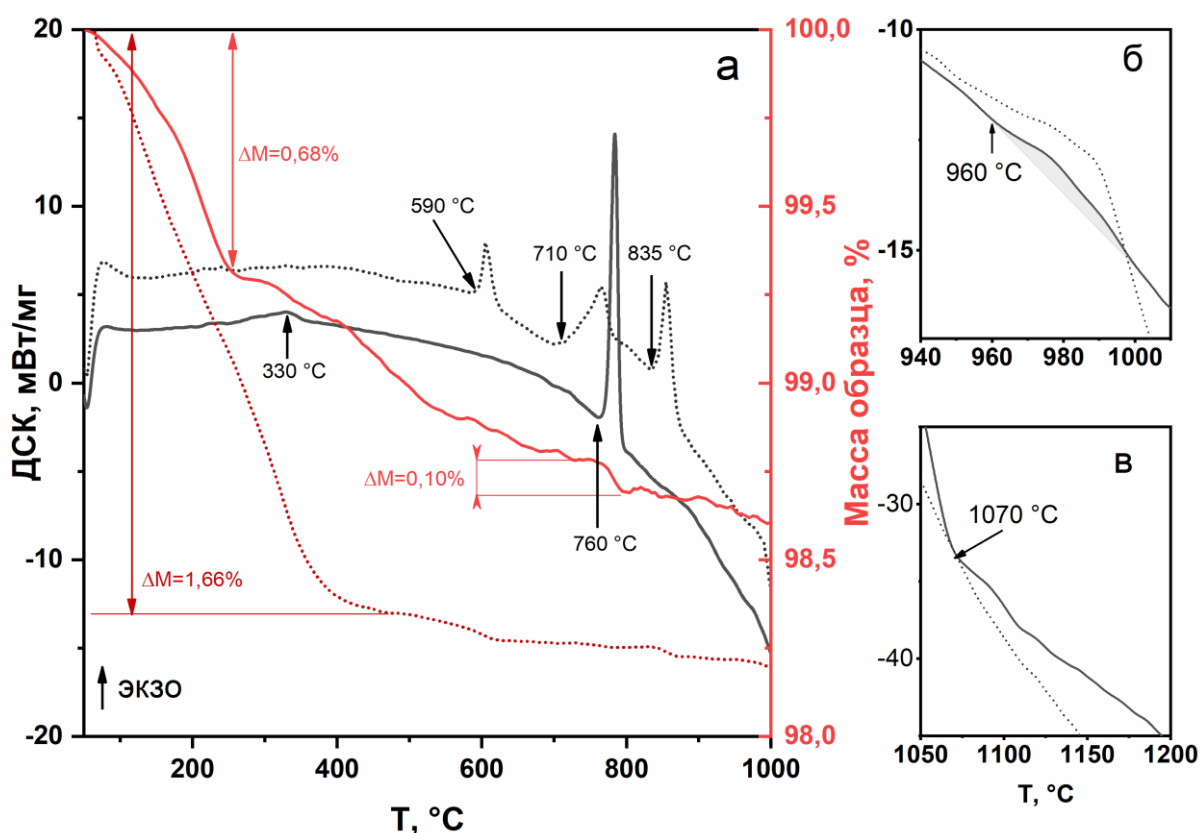


Рисунок 8 — Данные ДСК и ТГ для МА смесей $Sm_2O_3+WO_3$, полученных в мельнице Аронова (сплошная) и SPEX 8000M (пунктирная)

соответствующих началу и окончанию каждого эффекта, с последующим РФА при комнатной температуре (см. рисунок 9). Установлено, что для смеси, активированной в мельнице Аронова, экзоэффект при 760 °С соответствует кристаллизации β - Sm_2WO_6 из аморфной матрицы. До 750 °С образец сохраняет рентгеноаморфное состояние. При 1000 °С (после эффекта при 960 °С) β - Sm_2WO_6 переходит в α - Sm_2WO_6 , причем этот переход является необратимым, в отличие от обратимого перехода в лантановой системе. При нагреве до 1120 °С (после эффекта при 1070 °С) формируется двухфазная система, состоящая из δ - Sm_2WO_6 и моноклинного m - Sm_2WO_6 . Дальнейший нагрев до 1200 °С дает полностью моноклинную фазу. Таким образом, полная последовательность фазовых переходов при нагреве МА смеси в мельнице Аронова имеет вид: аморфное состояние \rightarrow β - Sm_2WO_6 \rightarrow α - Sm_2WO_6 \rightarrow \rightarrow δ - Sm_2WO_6 \rightarrow m - Sm_2WO_6 .

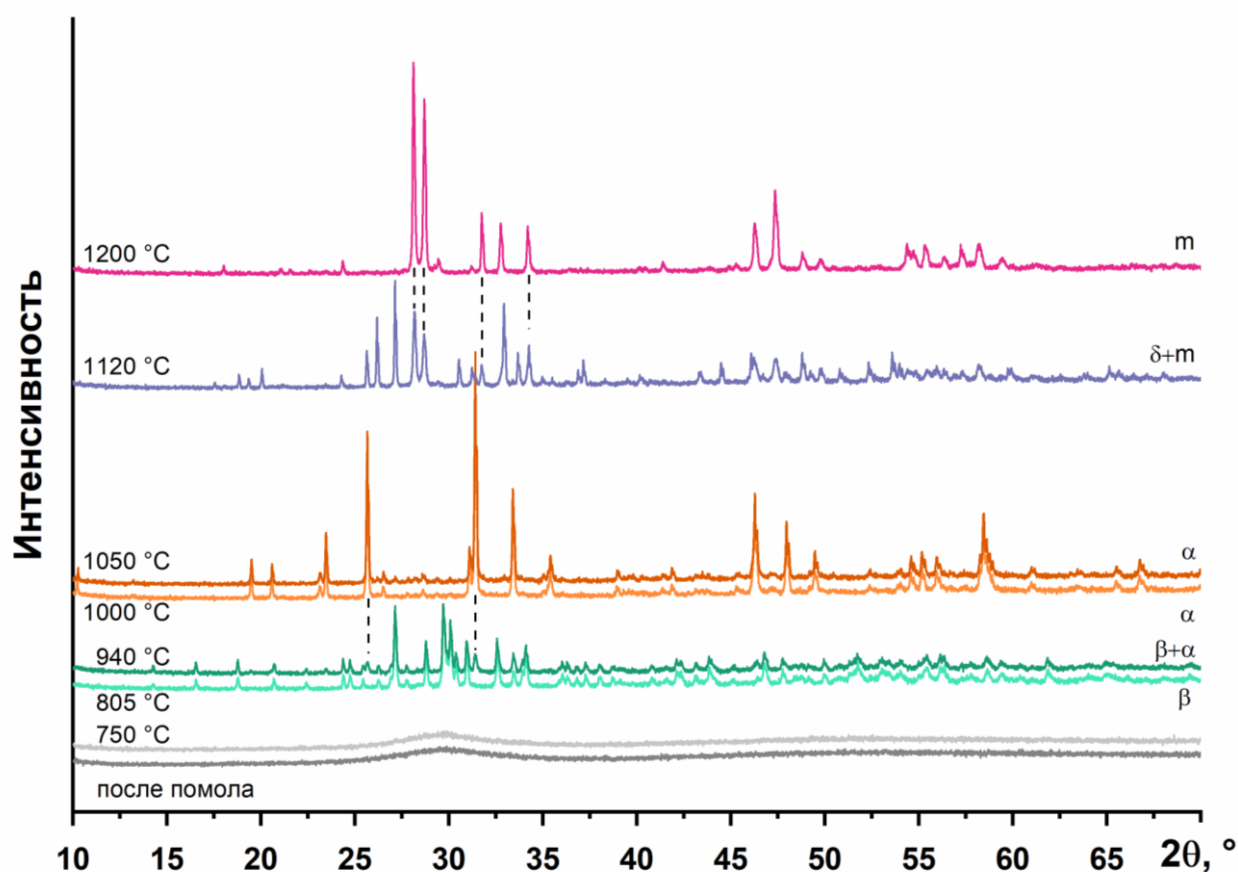


Рисунок 9 — Дифрактограммы МА смесей $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{WO}_3$ в мельнице Аронова, нагретых в камере ДСК в кислородной среде. Слева указаны температуры нагрева, справа буквами отмечен фазовый состав. Пунктирными линиями соединены рефлексы, присутствующие в обоих образцах

Для смеси, активированной в мельнице SPEX 8000M (где сохраняется нанокристаллическая структура исходных оксидов), механизм иной. Первый экзоэффект при 590 °С соответствует кристаллизации исходных оксидов из аморфной фазы, при 710 °С образуется двухфазная смесь Sm_2O_3 и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, при 835 °С формируется $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Конечным продуктом после нагрева до 1200 °С, как и в случае мельницы Аронова, является моноклинный $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, но без образования низкотемпературных β -, α - и δ -модификаций.

Изотермическими отжигами спрессованных таблеток из смеси, активированной в мельнице Аронова, удалось получить чистые $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ при 700–800 °С, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ при 900 °С, а при 950–1000 °С – смеси δ -фазы с α - или m -фазами. Чистую δ -модификацию выделить не удалось из-за узкого интервала ее температурной стабильности. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния подтверждены различия между полиморфами как в дальнем, так и в ближнем порядке. Таким образом, ключевым фактором синтеза метастабильных полиморфов (β , α , δ) является достижение полной рентгеноаморфности исходной смеси с помощью высокоэнергетической МА.

Для вольфрамата европия 30-минутная МА не привела к полной аморфизации: на дифрактограмме сохраняются уширенные рефлексы исходных реагентов. После отжига при 800 и 900 °С регистрируются сильно уширенные рефлексы, часть которых может быть отнесена к кубическому Eu_2O_3 и моноклинному $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. При температурах выше 1000 °С формируется стабильная моноклинная модификация $m\text{-Eu}_2\text{WO}_6$. Образование других полиморфных модификаций (β , α , δ) не наблюдается.

Для вольфрамата гадолиния активация также не дала полной аморфизации. Отжиг при 700 °С приводит к образованию $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, при повышении температуры появляются рефлексы моноклинного $m\text{-Gd}_2\text{WO}_6$, и после 1000 °С формируется чистая моноклинная фаза. Других полиморфов, как и в европиевой системе, не получено.

В системе с тербием эффективность активации наименьшая: на дифрактограмме смеси сохраняются интенсивные рефлексы кубических

оксидов тербия (Tb_2O_3 , $TbO_{1,81}$) и WO_3 . Отжиг при $800\text{ }^\circ\text{C}$ дает смесь оксидов тербия с $Tb_2(WO_4)_3$, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ появляется α - Tb_2WO_6 . При $1000\text{ }^\circ\text{C}$ начинается образование моноклинной модификации, но уже при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ появляется примесь TbO_2 из-за склонности тербия к окислению до Tb^{4+} , что препятствует получению однофазного материала на воздухе. α - Tb_2WO_6 сохраняется вплоть до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, сосуществуя с моноклинной фазой. Во всем исследованном интервале температур получались образцы, содержащие несколько фаз.

В системе с диспрозием, напротив, активация приводит к полной рентгеноаморфности. При $900\text{ }^\circ\text{C}$ начинается образование α - Dy_2WO_6 . При $1000\text{ }^\circ\text{C}$ основной фазой является α - Dy_2WO_6 (около 85%) с примесью δ - Dy_2WO_6 (около 15%) и следами m - Dy_2WO_6 . При $1100\text{ }^\circ\text{C}$ образуется трехфазная система, содержащая m - (53%), δ - (28%) и γ -модификации (19%). После отжига при 1300 – $1400\text{ }^\circ\text{C}$, как и в других системах (кроме La и Tb), стабилизируется чистая моноклинная модификация.

Таким образом, выявлена прямая корреляция между степенью аморфизации реагентов при МА и разнообразием полиморфных модификаций Ln_2WO_6 . В случаях, когда активация не приводит к полной аморфизации (Eu, Gd, Tb), синтез идет через промежуточный $Ln_2(WO_4)_3$ и дает лишь моноклинную или α -модификацию. Достижение полной аморфизации (Dy) обеспечивает богатый полиморфизм (α , δ , γ , m). β -модификация реализуется для La, Nd и Sm, но с уменьшением ионного радиуса РЗЭ ее формирование становится энергетически невыгодным.

Шестая глава посвящена исследованию электропроводности полиморфных модификаций Ln_2WO_6 ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$).

В лантановой системе рассмотрены две фазы: гексагональная $La_{15}W_{8,5}O_{48}$ и ромбическая β - La_2WO_6 . Для β - La_2WO_6 зафиксировано увеличение проводимости во влажном воздухе при температурах до $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($E_a = 1,03\text{ эВ}$ против $1,13\text{ эВ}$ в сухом), что указывает на наличие протонного вклада (см. рисунок 10а). Проводимость гексагональной фазы $La_{15}W_{8,5}O_{48}$ от влажности не зависит и в 3–4 раза превышает значения для β -модификации (при $700\text{ }^\circ\text{C}$

$\sigma = 1,10 \cdot 10^{-5}$ См/см). Более высокая энергия активации (1,36 эВ) в сочетании с наноразмерностью образца свидетельствует о смешанном ионно-электронном характере проводимости с доминированием электронной составляющей.

В неодимовой системе сопоставлены δ - и m -модификации (см. рисунок 10б). Обе фазы проявляют признаки протонной проводимости, однако для δ - Nd_2WO_6 этот вклад исчезает выше 750 °С. Близкие значения энергий активации в сухом воздухе (1,05 и 1,06 эВ) указывают на кислород-ионный механизм переноса. Проводимость δ -фазы примерно в 2,5 раза ниже, чем у моноклинной (при 700 °С $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-6}$ и $5,3 \cdot 10^{-6}$ См/см соответственно), что обусловлено меньшими размерами миграционных каналов в ее структуре.

Среди полиморфов Sm_2WO_6 наибольшей проводимостью обладает α -модификация; β -фаза уступает ей незначительно (см. рисунок 11а). Энергии активации α - и β - Sm_2WO_6 близки к 1 эВ, и для них наблюдается небольшой

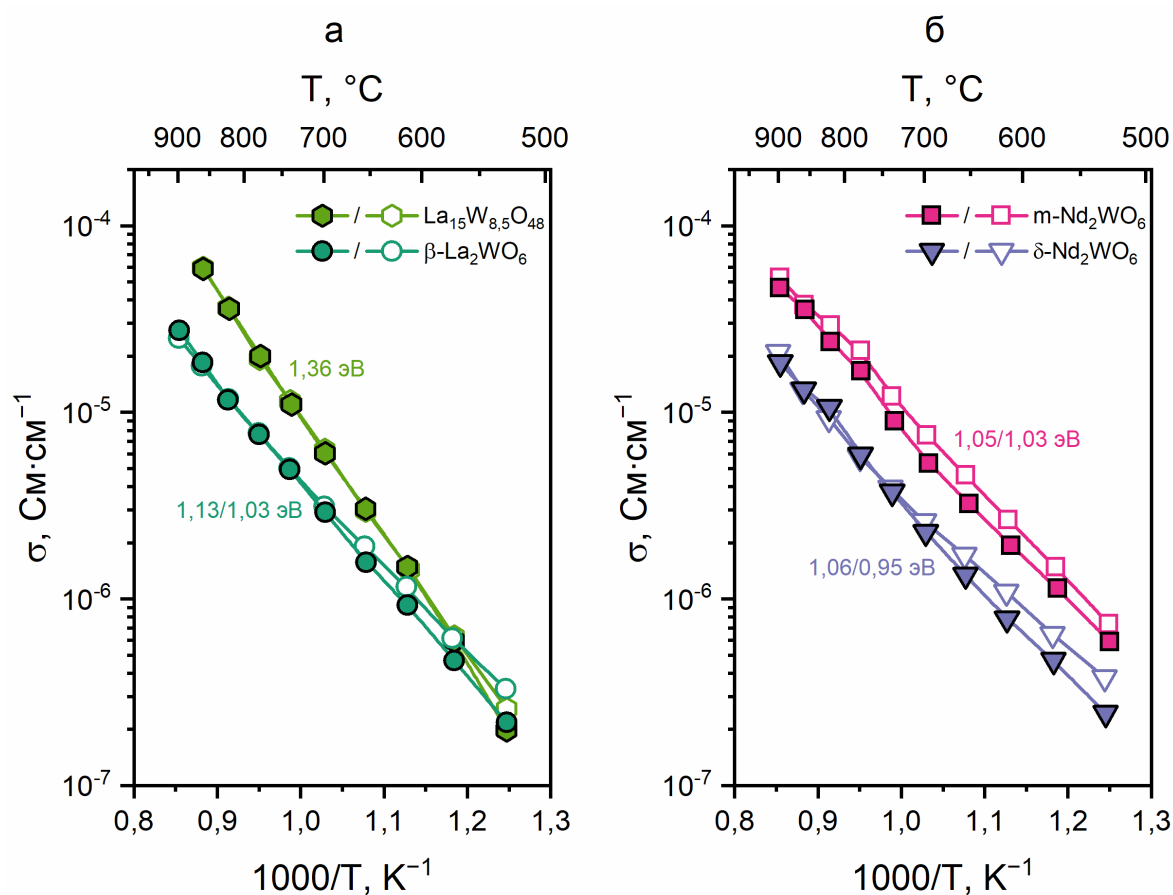


Рисунок 10 — Проводимость соединений, полученных из МА смеси оксидов Ln_2O_3 и WO_3 в сухом (закрашенные символы) и влажном (полые символы) воздухе: а — $\text{Ln} = \text{La}$; б — Nd

протонный вклад. Проводимость моноклинной фазы $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ на порядок ниже (при $700\text{ }^\circ\text{C}$ $\sigma = 2,6 \cdot 10^{-7}$ См/см), а энергия активации составляет 1,72 эВ.

Аналогичные закономерности выявлены для диспрозия: $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$ (E_a близка к 1 эВ) проводит лучше моноклинной фазы ($E_a = 1,71$ эВ) (см. рисунок 11б). При этом абсолютные значения проводимости ниже, чем для соответствующих самариевых аналогов, что отражает влияние ионного радиуса.

Для серии моноклинных вольфраматов $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) установлено, что проводимость снижается с уменьшением ионного радиуса лантаноида (см. рисунок 12а). Наибольшая проводимость при $700\text{ }^\circ\text{C}$ у Nd_2WO_6 ($1,4 \cdot 10^{-5}$ См/см), а наименьшая у Dy_2WO_6 ($4,4 \cdot 10^{-7}$ См/см). Энергия активации резко возрастает от 1,05 эВ (Nd) до 1,71–1,76 эВ (Sm–Dy). Это связано со сменой доминирующего механизма переноса: для Nd преобладает кислород-ионная проводимость, а для более тяжелых РЗЭ — дырочная.

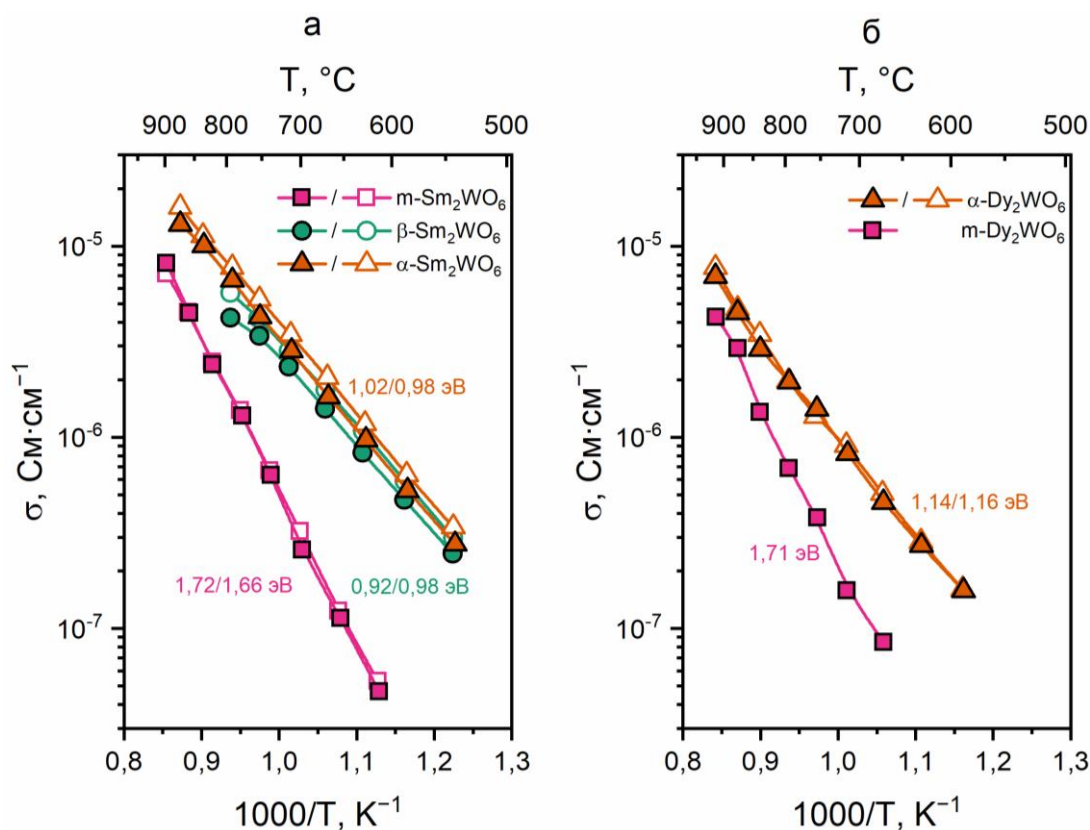


Рисунок 11 — Проводимости различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 в сухом (закрашенные символы) и влажном (полые символы) воздухе: а — $\text{Ln} = \text{Sm}$; б — Dy

Зависимость проводимости $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ от парциального давления кислорода показывает положительный наклон в окислительной области (см. рисунок 12б), что свидетельствует о дырочном (p-типа) вкладе. Соединение с европием выпадает из общей тенденции: его проводимость выше, чем у соединения с самарием, а энергия активации максимальна (1,76 эВ). Это объясняется дополнительным дырочным вкладом из-за склонности европия к изменению степени окисления ($\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$). Протонный вклад наиболее выражен для $m\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и постепенно исчезает по мере уменьшения радиуса.

Таким образом, для моноклинных Ln_2WO_6 с уменьшением радиуса Ln^{3+} проводимость снижается, доминирующий механизм изменяется от кислород-ионного к дырочному. При этом у низкотемпературных полиморфов (α , β) значения проводимости выше, чем у соответствующих моноклинных фаз.

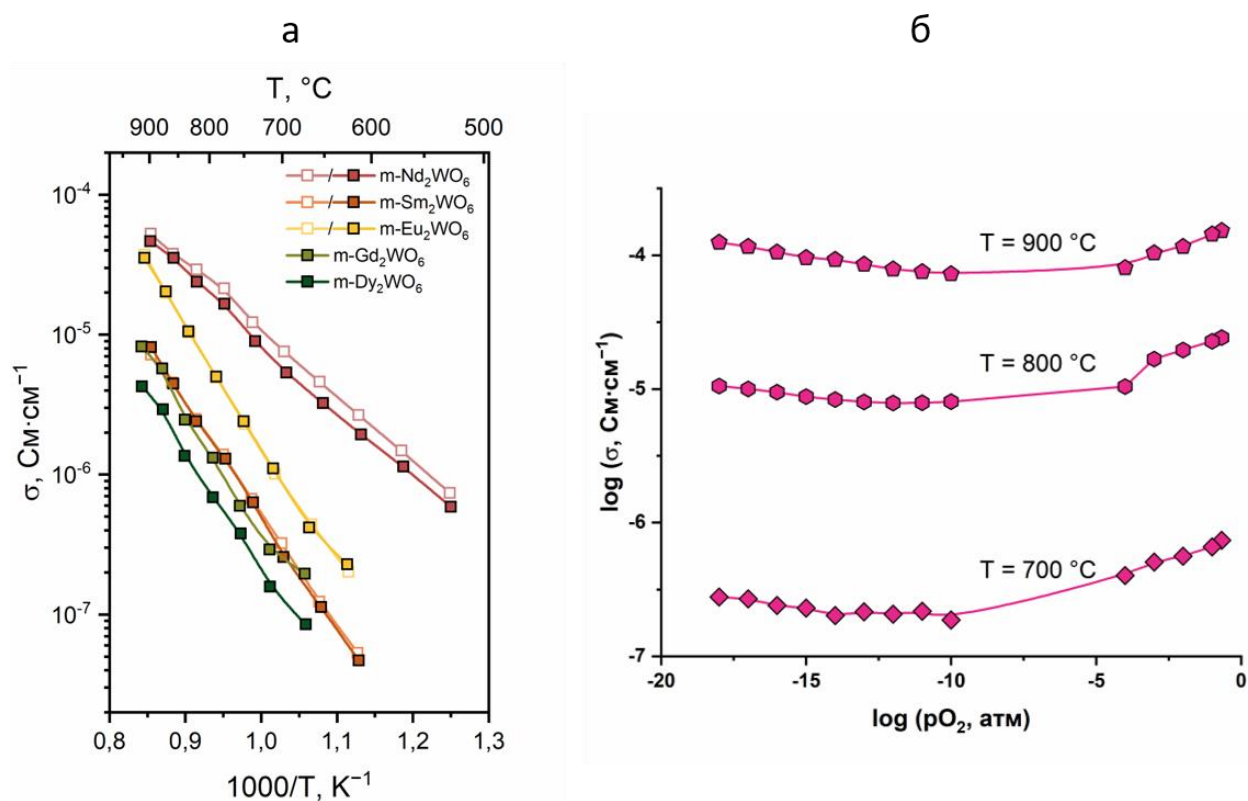


Рисунок 12 — Проводимость моноклинных вольфраматов $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$: а — измерения в сухом (закрашенные символы) и влажном (полые символы) воздухе для $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$; б — измерения для $m\text{-Sm}_2\text{WO}_6$ в зависимости от $p\text{O}_2$

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИИ**

1. 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.

2. 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.

3. 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.

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

5. 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.