

УДК 546.77+546.03

## ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТАХ $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}^1$

© 2023 г. Е. Д. Балдин<sup>а, \*</sup>, Т. А. Сорокин<sup>б</sup>, Е. И. Орлова<sup>с, \*\*</sup>, Н. В. Горшков<sup>д</sup>, Е. П. Харитонова<sup>с</sup>, Н. В. Лысков<sup>е</sup>, В. Г. Гоффман<sup>д</sup>, В. И. Воронкова<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>с</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

<sup>д</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

<sup>е</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru

\*\*e-mail: agarova@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Методом твердофазного синтеза на воздухе получены фторсодержащие флюоритоподобные соединения состава  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ , Ln = La, Pr, Nd, и исследованы их термомеханические и проводящие свойства, а также гигроскопичность. Подтверждено, что полученные образцы изоструктурны кубическим соединениям  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  с флюоритоподобной структурой. Показано, что в температурном интервале 20–600°C образцы  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (Ln = La, Pr, Nd) расширяются линейно, а их коэффициенты термического расширения  $(13–14) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  близки по значениям коэффициентам стандартных электролитов ТОТЭ, например YSZ. Методом термогравиметрии было показано, что потеря массы исследуемых образцов в диапазоне от 30 до 700°C вызвана их гигроскопичностью. Измерения электрофизических свойств методом импедансной спектроскопии во влажной атмосфере выявили у соединений протонную составляющую проводимости.

**Ключевые слова:** редкоземельные молибдаты, фторсодержащие молибдаты, кислородная проводимость, протонная проводимость, гигроскопичность, коэффициент термического расширения, твердооксидные топливные элементы

DOI: 10.31857/S0424857023010164, EDN: JXBNXH

### ВВЕДЕНИЕ

Флюоритоподобные соединения состава  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (Ln = La–Gd), где Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), существующие в двойных системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{–MoO}_3$ , представляют интерес как потенциальные новые анодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Эти материалы обладают высокой смешанной кислород–электронной проводимостью, достигающей  $10^{-2} \text{ См/см}$  при 700°C [1–4].

Кубическая флюоритоподобная структура [5–7] соединений  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (пр. гр.  $Pn\text{-}3n$ ) построена из изолированных искаженных тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и  $\text{LnO}_8$  кубов, причем все позиции Ln,

Мо и кислорода в структуре оказываются занятыми. Предпочтительная для Мо тетраэдрическая координация приводит к деформации кислородной подрешетки, вызывая образование обширных октаэдрических полостей, смежных с тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ .

В работе [1] впервые были исследованы электрические свойства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd). Было обнаружено, что эти соединения обладают переменным содержанием кислорода, и в общем виде формула может быть записана как  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , где  $\delta = 0–0.5$  в зависимости от внешних условий (атмосферы, температуры, давления). Появляющиеся при этом дополнительные атомы кислорода ( $0 < \delta \leq 0.5$ ) размещаются в полостях структуры вследствие занятости основных позиций и ответственны за кислородную проводимость соединений. Авторы [2, 3] подтвердили смешанный кислород-ионный и элект-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

тронный характер проводимости соединений  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), проведя исследования зависимости электрического транспорта образцов от парциального давления кислорода.

Флюоритоподобная структура соединений типа  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  является весьма устойчивой к различным гетеровалентным замещениям. В частности, при частичной замене одного редкоземельного элемента ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) щелочными катионами  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  и кислорода фтором синтезируются соединения  $\text{MeLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  [8–10], структура которых остается неизменной, флюоритоподобной, изоструктурной  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . В работе [10] было впервые обнаружено, что совместное катион-анионное допирование соединений  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  литием и фтором приводит к появлению у данных материалов гигроскопичности и протонпроводящих свойств. Авторы предположили, что за счет такого гетеровалентного замещения полости структуры оксифторидов становятся свободными от кислорода и могут быть заполнены водой. Предположения о способности к диссоциативному поглощению воды соединением  $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  были сделаны также в работе [9]. Представляет интерес продолжить исследования в данном направлении и изучить соединения семейства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , совместно допированных натрием и фтором ( $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), с точки зрения гигроскопичности и возможных протон-проводящих свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы соединений  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ , были получены методом твердофазного синтеза на воздухе из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и щелочного фторида  $\text{NaF}$  (99.9%). Перед взвешиванием оксиды редкоземельных элементов предварительно отжигались при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение суток, а фторид натрия – при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов с целью удаления воды и углекислого газа. В соответствии с приведенным составом реактивы взвешивали на весах Sartorius E1200S с точностью  $\pm 0.001$  г. Затем реактивы перемешивали в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки при помощи гидравлического пресса с нагрузкой до 0.1 ГПа. Полученные образцы обжигали в печи, максимальная температура обжига составила  $700^\circ\text{C}$ . Скорость охлаждения образцов составляла 5 К/мин. Выбор температуры синтеза фторированных соединений был обусловлен данными работы [9], где было показано, что при температурах выше  $800^\circ\text{C}$  происходит испарение фтора из образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku Miniflex

$600$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием в качестве внутреннего стандарта  $\text{SiO}_2$ .

Термогравиметрия (ТГ) образцов проводилась с использованием оборудования NETZSCH STA 499C при линейном нагревании/охлаждении со скоростью 10 К/мин от  $20^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере. Начальная масса исследуемых образцов составляла 30–50 мг.

Термомеханический анализ проводился с использованием механического анализатора Netzsch TMA 202 в интервале температур 30– $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева 5 К/мин и нагрузке 5 сН на воздухе.

Для измерения проводимости на образцы предварительно наносили платиновые электроды путем вжигания платиновой пасты при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение часа, скорость нагрева и охлаждения печи составляла 5 К/мин. Измерения проводили двухконтактным методом с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha AN в интервале температур 200– $700^\circ\text{C}$  в частотном диапазоне 0.01 Гц–1 МГц в сухом (влажность 25–30%) и влажном (влажность ~75%) воздухе. Амплитуда прикладываемого синусоидального напряжения составила 0.1 В. Кроме того, для проведения импедансной спектроскопии использовался Р-5Х потенциостат/гальваностат (“Electrochemical Instruments” Ltd) в частотном диапазоне 0.1 Гц–500 кГц в интервале температур 400– $700^\circ\text{C}$  в сухой и влажной атмосферах. Сухая атмосфера создавалась при прохождении воздушного потока через КОН, а влажная – при прохождении воздушного потока через увлажнитель воздуха. Скорость воздушного потока в обоих случаях составляла 130 мл/мин. Амплитуда сигнала составляла 150 мВ. Обработка спектров импеданса проводилась с помощью программы ZView Version 3.2b.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы полученных соединений  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) представлены на рис. 1. Образцы оказались изоструктурными соответствующим нефторированным соединениям  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . По данным рентгеновской дифракции были рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 1).

Результаты термомеханического анализа приведены на рис. 2. В диапазоне температур от 100 до  $600^\circ\text{C}$  происходит линейное расширение образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Коэффициент термического расширения (КТР) слабо зависит от радиуса редкоземельного катиона (табл. 1) и хорошо согласуется с данными, представленными в работе [2] для нефторированных

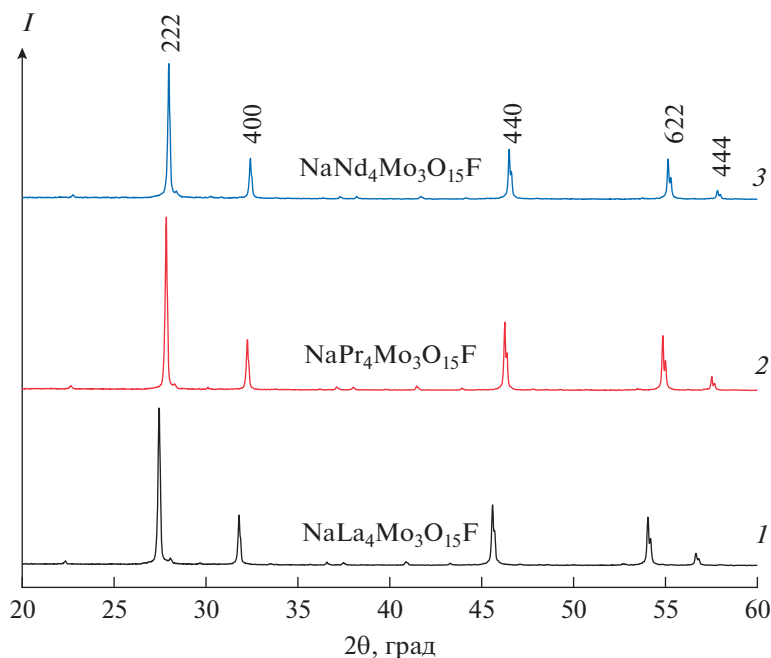


Рис. 1. Дифрактограммы соединений  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ : Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3).

соединений состава  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (Ln = Pr, Nd). Следует отметить, что полученные КТР близки по значениям коэффициентам стандартных электролитов ТОТЭ  $(10\text{--}15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11].

Гигроскопичность фторированных молибдатов натрия исследовали методом термогравиметрии. Перед термогравиметрическими измерениями образцы  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (Ln = La, Pr, Nd) были предварительно выдержаны в дистиллированной воде в течение 14 суток, а затем просушены при комнатной температуре на воздухе в течение суток с целью удаления воды с поверхности керамики. Далее проводили по два последовательных нагрева каждого образца в камере термовесов в интервале температур  $30\text{--}800^\circ\text{C}$ . Полученные кривые термогравиметрии приведены на рис. 3. При первом нагреве для всех образцов видна отчетливая потеря веса, связанная с испарением воды предположительно из пор керамики ( $100\text{--}300^\circ\text{C}$ ) и из зерен кристаллитов (выше  $300^\circ\text{C}$ ). Подобные процессы испарения воды из керамики ранее были описаны, например, в работе [12]. При повторном нагреве испарение воды уже не наблюдается. Следует отметить, что процессы гидратации и дегидратации образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  можно проводить многократно, без деградации кристаллической структуры образцов.

Учитывая заметную гигроскопичность образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ , можно предположить существование в них доли протонной проводимости. Типичные годографы импеданса, измеренные при температуре  $400^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 4 для

образца  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  и имеют форму полукруга, отвечающей объемному сопротивлению отдельным зернам образца. Данные импеданса были проанализированы с использованием эквивалентной схемы (рис. 4), состоящей из параллельно соединенных сопротивлений ( $R1$ ) и элемента постоянной фазы ( $\text{CPE1}$ ). Импеданс элемента постоянной фазы можно выразить формулой  $Z_{\text{CPE}} = 1/T(i\omega)^P$ , где  $T$  – фактор пропорциональности,  $P$  – экспоненциальный показатель, отображающий фазовое отклонение ( $0 \leq \text{CPE}-P \leq 1$ ),  $\omega$  – круговая частота,  $i$  – мнимая единица. При  $P = 1$  элемент постоянной фазы эквивалентен конденсатору,  $\text{CPE}-T$  – его емкость [Ф], а при  $P = 0$  – резистору,  $\text{CPE}-T$  – его сопротивление [Ом]. Параметры эквивалентной схемы при моделировании импеданса приведены в табл. 2. Для всех трех образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (Ln = La, Pr, Nd) годографы импеданса, измеренные во влажной среде, были смещены влево относительно измеренных в сухой атмосфере годографов, что яв-

Таблица 1. Параметры кубической элементарной ячейки ( $a$ ) и коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) для соединений  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ , Ln = La, Pr, Nd

Состав	$a$ , Å	$\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$
$\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	$11.246 \pm 0.001$	$13.0 \pm 1.2$
$\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	$11.094 \pm 0.002$	$14.4 \pm 0.3$
$\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	$11.041 \pm 0.001$	$14.1 \pm 0.4$

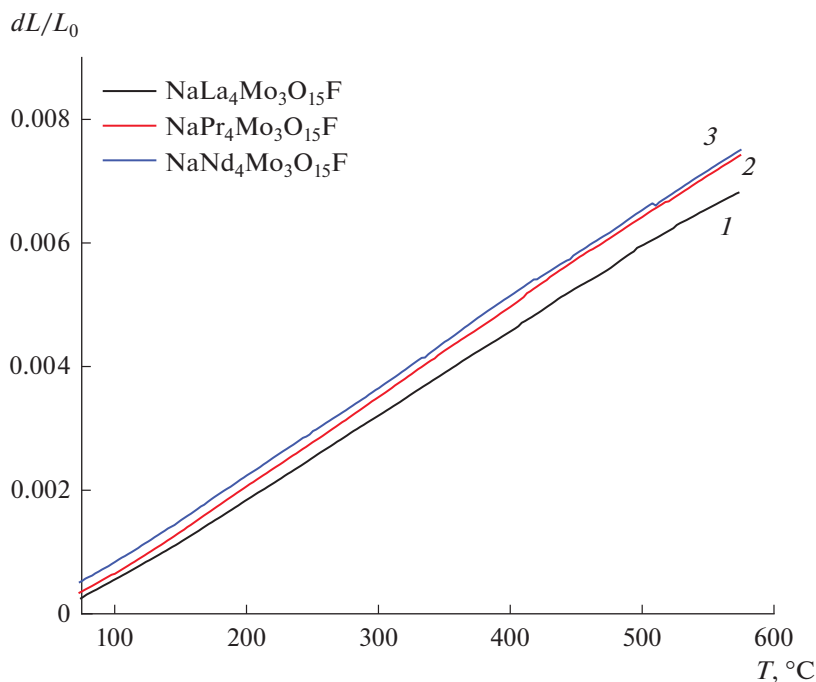


Рис. 2. Дилатометрические кривые образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ : Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3).

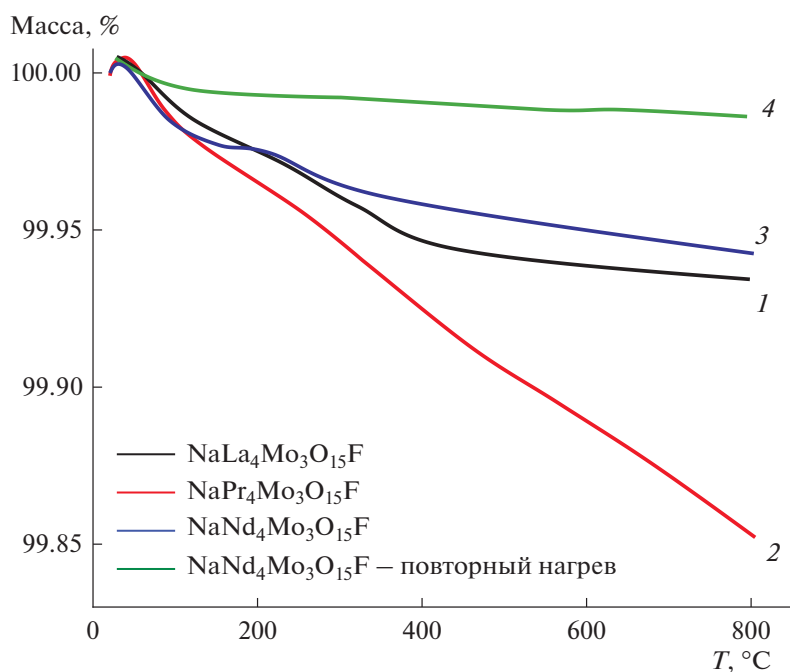


Рис. 3. Кривые ТГ для гидратированных образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ : Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3); кривая ТГ образца  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  при повторном нагреве (4).

ляется типичным признаком существования в них доли протонной проводимости [13].

Объемная проводимость образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (Ln = La, Pr, Nd) в сухой и влажной среде была рассчитана согласно стандартной формуле:  $\sigma =$

$d/(R1 \times S)$ , где  $d$  – толщина образца,  $S$  – площадь электродов,  $R1$  – объемное сопротивление материала (табл. 2).

Температурные зависимости объемной проводимости образцов  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (Ln = La, Pr,

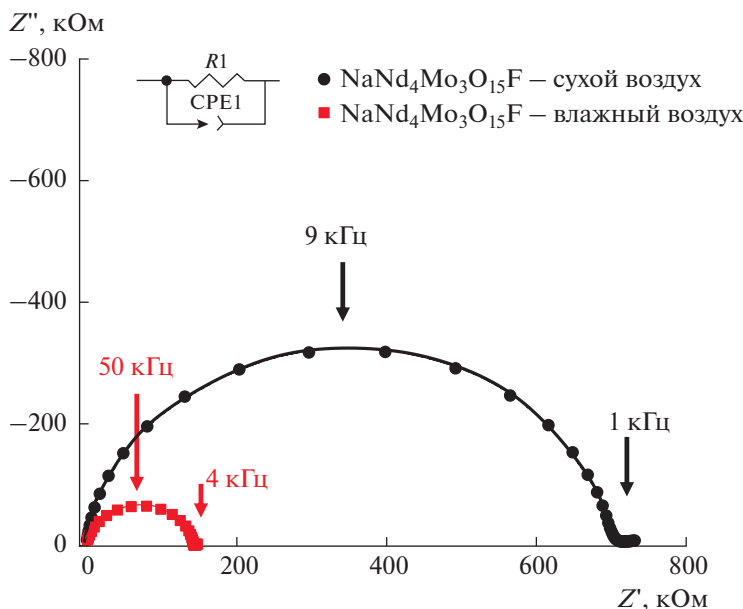


Рис. 4. Годографы импеданса для образца  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ , измеренные в сухом и влажном воздухе при  $400^\circ\text{C}$ .

Nd), полученные в сухом и влажном воздухе, приведены на рис. 5. В области высоких температур проводимость соединений превышает  $10^{-3}$  См/см. При температурах  $550\text{--}650^\circ\text{C}$  для всех образцов происходит снижение энергии активации, от  $0.9\text{--}1.1$  до  $0.5\text{--}0.7$  эВ, возможно связанное с обратимым фазовым переходом, который проявляется также на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве и охлаждении (рис. 5, вставка) в этом же температурном диапазоне. Следует отметить, что подобный переход ранее наблюдался в работе [10] при исследовании оксифторидов, легированных литием, но, в отличие от натрийсодержащих соединений, изменение проводимости в образцах  $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) при фазовом переходе происходило скачком. Различие в температурном поведении проводимости литий- и натрийсодержащих образцов возможно связано с тем, что разница между ионными радиусами редкоземельных катионов ( $R_{\text{La}^{3+}} = 1.16 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Pr}^{3+}} = 1.13 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Nd}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$ ) и катиона натрия ( $R_{\text{Na}^+} = 1.18 \text{ \AA}$ ) [14] меньше, чем

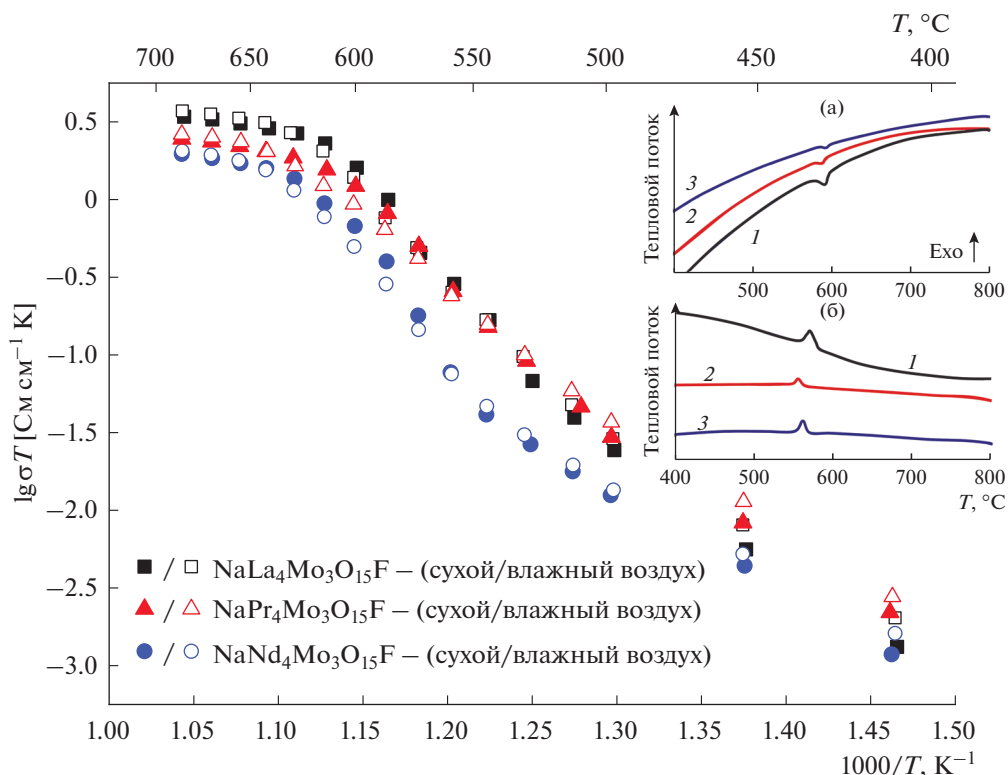
между ионными радиусами РЗЭ элементов и катиона  $\text{Li}^+$  ( $R_{\text{Li}^+} = 0.92 \text{ \AA}$ ), что приводит к меньшему искажению структуры оксифторидов при легировании их  $\text{Na}^+$ . Предполагается провести прецизионное исследование атомной структуры литий- и натрийдопированных соединений методом РСА на монокристалльных образцах для определения природы возникновения в них фазового перехода и механизма увеличения электрического транспорта.

Повышение влажности воздуха приводит к возрастанию проводимости соединений  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  в области температур  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  (рис. 5), что свидетельствует о наличии в проводимости доли протонного транспорта.

Протонная составляющая проводимости в соединениях  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), как и в литийсодержащих их аналогах [10], обуславливается наличием в структуре октаэдрических полостей, которые могут быть заполнены либо кислородом, либо группами  $\text{OH}^-$ , в результате чего

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы при моделировании импеданса  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ , измеренного в сухом и влажном воздухе при  $400^\circ\text{C}$

Состав	$R1, \text{ Ом} \times 10^5$	$\text{CPE1-T1}, \times 10^{-11}$	$\text{CPE1-P1}$
$\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ сухой воздух	$7.01 \pm 0.05$	$3.65 \pm 0.02$	$0.95 \pm 0.05$
$\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ влажный воздух	$1.43 \pm 0.05$	$4.17 \pm 0.02$	$0.94 \pm 0.05$



**Рис. 5.** Температурные зависимости объемной проводимости  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), измеренные в сухом и влажном воздухе. (Вставка: кривые ДСК соединений  $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (1),  $\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (2) и  $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (3) в режиме нагрева (а) и охлаждения (б)).

соединения могут проявлять как кислородпроводящие, так и протонпроводящие свойства. Следует отметить, что беспримесные соединения  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , где полости структуры полностью заполнены кислородом, не проявляют гигроскопичности [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с данными РФА полученные молибдаты  $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) имеют структурно флюоритоподобным соединениям семейства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . Коэффициенты термического расширения образцов слабо зависят от редкоземельного элемента и близки по значениям коэффициентам стандартных электролитов ТОТЭ. Данные термогравиметрии свидетельствуют о способности этих материалов к поглощению воды. Максимальная величина проводимости для фторированных молибдатов натрия превышает  $10^{-3}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ . При низких температурах проводимость соединений, измеренная во влажной атмосфере, повышается по сравнению с проводимостью в сухой среде, что, с учетом гигроскопичности исследуемых материалов, свидетельствует о наличии в них протонного переноса.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части изучения особенностей фазообразования соединений.

Измерения проводимости выполнены в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai, M. and Greenblatt, M., Oxide ion conductivity in  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; x \sim 0.5$ ) with a fluorite-related structure, *Chem. Mater.*, 1989, vol. 1, p. 253.
2. Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeev, M.V., Leonidova, O.N., and

- Kozhevnikov, V.L., Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  and  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 615, p. 395.
- Istomin, S.Ya., Kotova, A.I., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V.,  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ : A new anode material for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 1291.
  - Biendicho, J.J., Playford, H.Y., Rahman, S.M.H., Norberg, S.T., Eriksson, S.G., and Hull, S., The fluorite-like phase  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16 \pm \delta}$  in the  $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  system: synthesis, crystal structure, and conducting properties, *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, p. 7025.
  - Hubert, P.-H., Michel, P., and Thozet, A., Structure du molybdate de neodyme  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1973, vol. 276, p. 1789.
  - Martinez-Lope, M.J., Alonso, J.A., Sheptyakov, D., and Pomyakushin, V., Preparation and structural study from neutron diffraction data of  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *J. Solid State Chem.*, 2010, vol. 183, p. 2974.
  - Alekseeva, O.A., Gagor, A.B., Pietraszko, A.P., Sorokina, N.I., Bolotina, N.B., Artemov, V.V., Kharitonova, E.P., and Voronkova, V.I., Crystal structure of the oxygen conducting compound  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *Z. für Krist.*, 2012, vol. 227, p. 869.
  - Faurie, J.-P., Preparation de nouvelles phases  $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{MLn}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$  de structure derive du type fluorine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 3865.
  - Voronkova, V., Kharitonova, E., Orlova, E., Kezionis, A., and Petrulionis, D., Effect of sodium and fluorine codoping on the properties of fluorite-like rare-earth molybdates of  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  type, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, p. 1250.
  - Voronkova, V., Kharitonova, E., Orlova, E., Baldin, E., Gorshkov, N., Goffman, V., and Chernyak, S., Fluorite-like  $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) compounds isostructural with  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 103, p. 6414.
  - Tietz, F., Thermal expansion of SOFC materials, *Ionics*, 1999, vol. 5, p. 129.
  - Colomban, Ph., Proton and protonic species: the hidden face of solid state chemistry. How to measure h-content in materials? *Fuel Cells*, 2013, vol. 13, p. 6.
  - Tarasova, N. and Animitsa, I., Novel proton-conducting oxyfluorides  $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$  with perovskite structure, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 264, p. 69.
  - Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, vol. A32, p. 751.