

# Сравнение свойств молибдат-фосфатов натрия-РЗЭ и калия-РЗЭ $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ( $M^I=Na, K$ ; $M^{III}=Gd, Dy, Y$ )

Пухкая В.В.<sup>1</sup>, Рюмин М.А.<sup>2</sup>, Комиссарова Л.Н.<sup>2</sup>  
студентка; к.х.н.; в.н.с., профессор

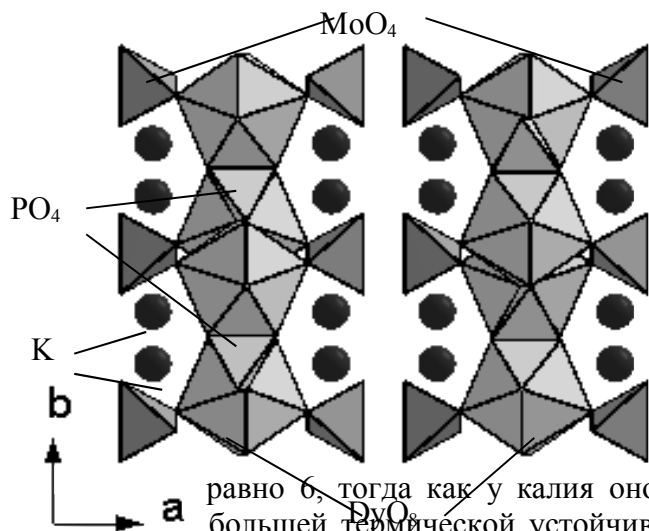
Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>1</sup>Факультет Наук о Материалах

<sup>2</sup>Химический Факультет

E-mail: [lechkaa@mail.ru](mailto:lechkaa@mail.ru)

Сегодня весьма перспективны сложные фосфаты редкоземельных элементов. К настоящему моменту известны фосфаты  $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ , где  $M^I=Na-Rb$ ,  $M^{III}=Nd-Lu$ . При усложнении состава простых ортофосфатов РЗЭ( $M^{III}PO_4$ ), в случае двойных фосфатов и молибдат-фосфатов, происходит смена типа структуры с каркасного на слоистый. Основными структурными компонентами являются тетраэдры  $PO_4$  и  $MoO_4$ , а также  $M^{III}O_8$ -полиэдрами. Щелочной элемент располагается в межслоевом пространстве (рис.). Все полученные соединения кристаллизуются в ромбической сингонии и изоструктурны, кроме  $\beta-Na_2Gd(MoO_4)(PO_4)$ , структура которого не охарактеризована. Сложный молибдат-фосфат натрия-гадолиния диморфен. Фазовый переход наблюдается при  $700^\circ C$ . Высокотемпературная модификация аналогична вышеуказанным молибдат-фосфатам.



Нами было установлено, что замена натрия на щелочной элемент с большим ионным радиусом влечет за собой увеличение расстояния между слоями полиэдров  $M^{III}O_8$  и изменение ряда свойств, в частности, термической устойчивости и ионной проводимости.

Действительно, в структурах натриевых производных параметр  $a$ , характеризующий межслоевое расстояние, меньше, чем в структурах аналогичных соединений калия. Кроме того, координационное число натрия равно 6, тогда как у калия оно равно 8. Это может быть одной из причин большей термической устойчивости калиевых производных, по сравнению с натриевыми соединениями: температура плавления  $K_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$  выше  $1000^\circ C$ , а  $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$  не превышает  $870^\circ C$ . Существенно различается и ионная проводимость. Ее значение для натрийсодержащих молибдат-фосфатов позволяет отнести их к полупроводникам. Калийсодержащие молибдат-фосфаты по величине ионной проводимости близки к диэлектрикам.

С целью выявления соотношения натрия и калия в  $M^I_2Gd(MoO_4)(PO_4)$ , при котором происходит смена структурного типа, была построена субсолидусная часть фазовой диаграммы  $Na_2Gd(MoO_4)(PO_4) - K_2Gd(MoO_4)(PO_4)$  в интервале температур  $600-900^\circ C$ . Установлено, что в системе существуют области твердых растворов на основе калиевого и натриевого производных и двухфазные области. Твердые растворы на основе калиевого производного при  $600^\circ C$  имеют широкую область гомогенности, до 50 мол.%  $K_2Gd(MoO_4)(PO_4)$ . Она намного больше по сравнению с твердыми растворами на основе

соединения натрия (~ 2.5 мол.%  $\text{K}_2\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ). Определен состав эвтектики (~5 мол.%  $\text{K}_2\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ).