

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^{а, *}, Т. А. Сорокин^б, Е. И. Орлова^{с, **}, Н. В. Горшков^д, Е. П. Харитонова^с, Н. В. Лысков^е, В. Г. Гоффман^д, В. И. Воронкова^с

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

^дСаратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

^еИнститут 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} См/см при 700°C [1–4].

Кубическая флюоритоподобная структура [5–7] соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (пр. гр. $Pn-3n$) построена из изолированных искаженных тетраэдров MoO_4 и 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 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-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники 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 La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , MoO_3 и щелочного фторида NaF (99.9%). Перед взвешиванием оксиды редкоземельных элементов предварительно отжигались при температуре 1000°C в течение суток, а фторид натрия – при температуре 300°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 ± 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°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°C происходит испарение фтора из образцов.

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

600 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.02° . Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием в качестве внутреннего стандарта SiO_2 .

Термогравиметрия (ТГ) образцов проводилась с использованием оборудования NETZSCH STA 499C при линейном нагревании/охлаждении со скоростью 10 К/мин от 20°C до 800°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°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°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°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°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°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

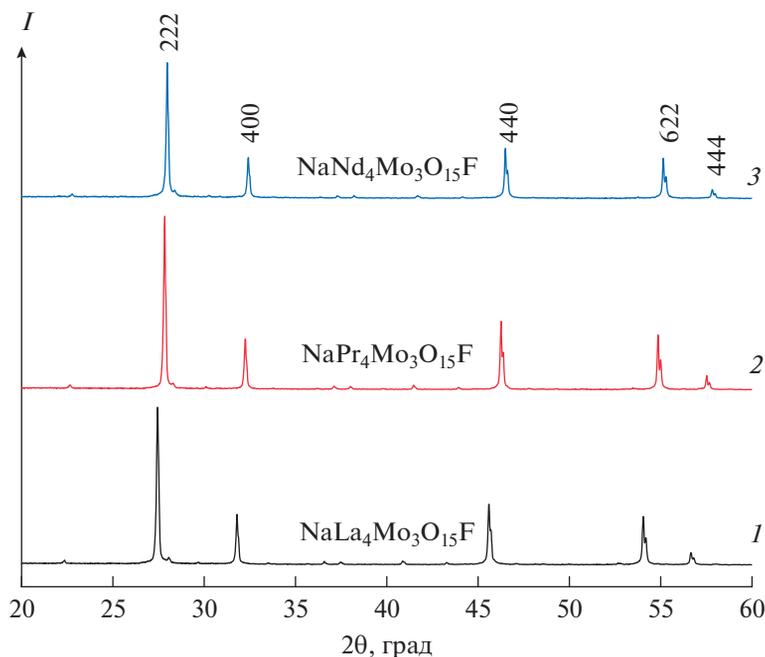


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$: Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3).

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 $(10-15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [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 30–800°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 (100–300°C) и из зерен кристаллитов (выше 300°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°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 отдельных зерен образца. Данные импеданса были проанализированы с использованием эквивалентной схемы (рис. 4), состоящей из параллельно соединенных сопротивлений ($R1$) и элемента постоянной фазы (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 ($0 \leq \text{CPE}-P \leq 1$), ω – 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 (α) для соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, Ln = La, Pr, Nd

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

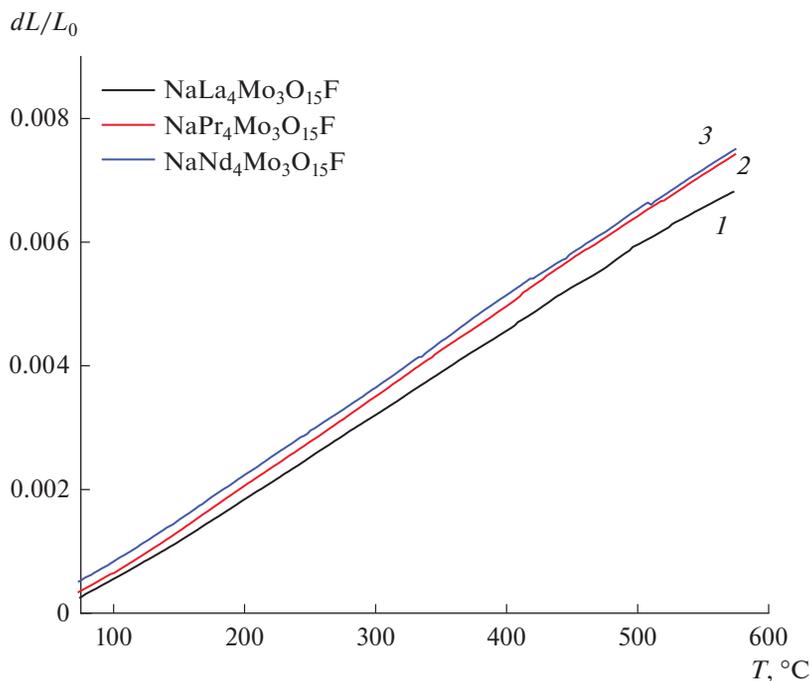


Рис. 2. Дилатометрические кривые образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$: Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3).

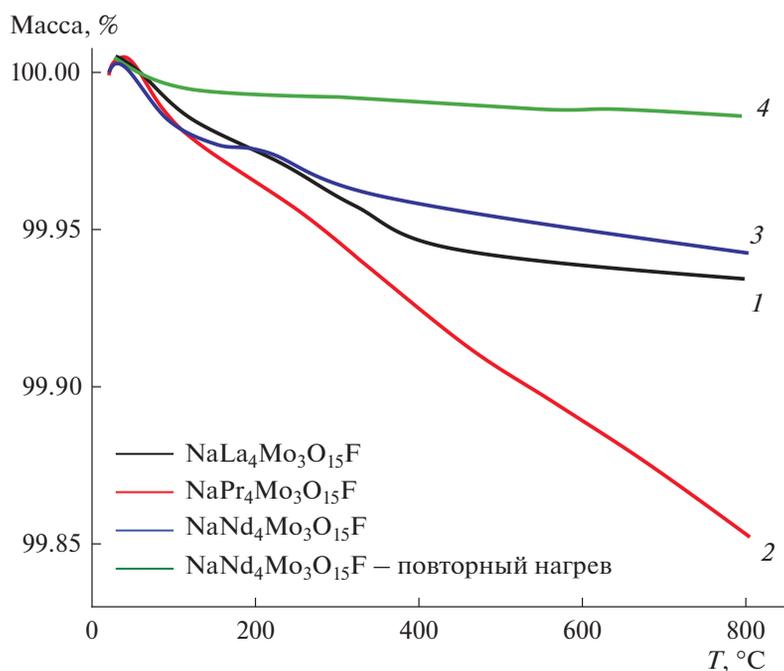


Рис. 3. Кривые ТГ для гидратированных образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$: Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3); кривая ТГ образца $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ при повторном нагреве (4).

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,

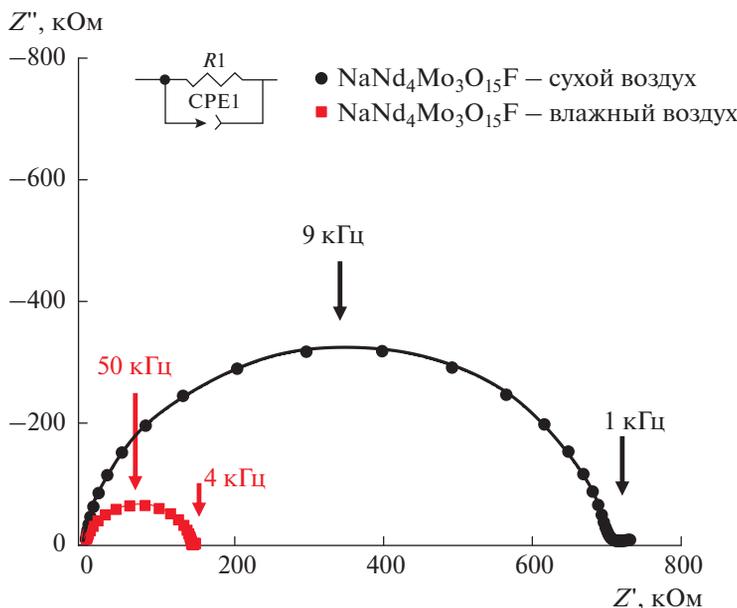


Рис. 4. Годографы импеданса для образца $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, измеренные в сухом и влажном воздухе при 400°C .

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 Li^+ ($R_{\text{Li}^+} = 0.92 \text{ \AA}$), что приводит к меньшему искажению структуры оксифторидов при легировании их 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 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°C

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

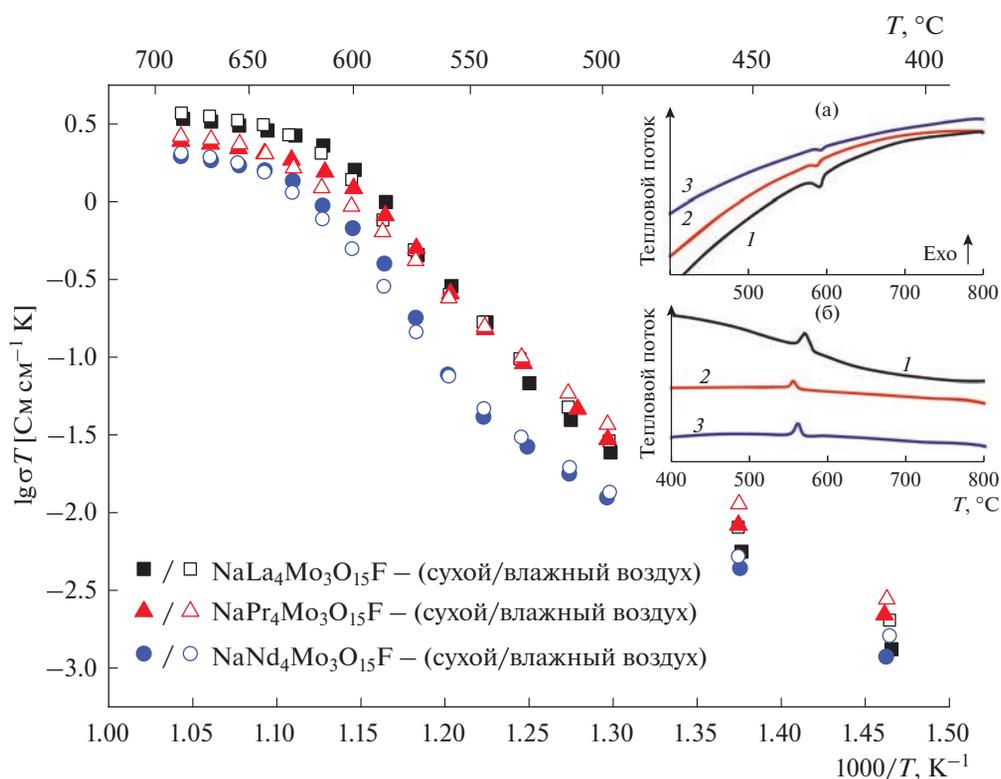


Рис. 5. Температурные зависимости объемной проводимости $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), измеренные в сухом и влажном воздухе. (Вставка: кривые ДСК соединений $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (1), $\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (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°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 MoO_3 - Nd_2O_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 molibdate 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., Kezision, 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.