

ПЕРЕНОС ИОНОВ НАТРИЯ В ДВОЙНЫХ ВАНАДАТАХ $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$,

ГДЕ $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$

Двойные ванадаты $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$ относятся к семейству сложных оксидов $\text{M}_3\text{MeX}_2\text{O}_8$ (М – щелочной металл, $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Bi}, \text{Sc}, \text{Y}$, редкоземельный элемент, $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) с глазеритоподобной структурой как у природного минерала $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. Глазеритоподобные оксиды $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$, содержащие ионы редкоземельных элементов, вызывают интерес как оптические материалы [1]. Также наличие в структуре изолированных друг от друга ванадиевых тетраэдров VO_4 , между которыми размещаются катионы R^{3+} и Na^+ , и наличие междоузельных позиций между позициями, занятыми натрием, способствуют образованию непрерывных путей для миграции ионов натрия.

Ванадаты $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$, где $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$, полученные методом твердофазного синтеза, имеют моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки для $a = 5,497 \text{ \AA}$, $b = 9,795 \text{ \AA}$, $c = 7,231 \text{ \AA}$ и $\beta = 92,84^\circ$ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ и $a = 5,492 \text{ \AA}$, $b = 9,696 \text{ \AA}$, $c = 7,209 \text{ \AA}$ и $\beta = 93,25^\circ$ для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$.

Рентгенографическую аттестацию проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучением. Структурные параметры рассчитывали методом Ритвельда с помощью программного пакета FULLPROF. Электропроводность измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием анализатора Solatron 1260 в интервале частот $1\text{--}10^6$ Гц. Термическое расширение образцов исследовали на дилатометре LINESIS L75V в интервале $30\text{--}1150^\circ\text{C}$. Термический анализ проводили на воздухе с использованием термоанализатора Setaram.

Температурные зависимости электропроводности ванадатов $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ имеют активационный характер. Резкое повышение электропроводности около 770 °С для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ и 915 °С для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ обусловлено фазовым переходом из моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$) в тригональную (пр. гр. $P-3m$) структуру типа глазерита [1]. Энергия активации электропроводности до и после фазового перехода примерно одинакова и составляет 1,0 эВ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ и 0,8 эВ для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$. Фазовый переход является причиной скачков на температурных зависимостях относительного удлинения и коэффициента термического расширения. Так как полиэдры NaO_n в моноклинной структуре связаны между собой обширными междоузлиями, становится возможным перенос ионов Na^+ по междоузельному механизму. В структуре глазерита натриевые полиэдры соединены между собой прямоугольными гранями, поэтому электропроводность в результате фазового перехода и расширения решетки увеличивается примерно в два раза. Наличие низкочастотного хвоста на годографах импеданса указывает на ионную природу проводимости при использовании ионно-блокирующих электродов [2]. Методом Тубандта установлен униполярный перенос заряда в $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ катионами Na^+ . Ионные числа переноса составили $t_i \sim 1$.

Список литературы

1. Леонидова О. Н., Леонидов И. А., Патракеев М. В., Самигуллина Р. Ф. Натрий-ионный транспорт и фазовый переход в ванадате $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ с глазеритоподобной структурой // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 693–697. doi: 10.31857/S0044457X22060137.
2. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J. T. S. Irvine, et al. // Advanced Materials. – 1990. – Vol. 2. – P. 132–138. doi: 10.1002/ADMA.19900020304.