

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.776'33'36'63+544.62

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ НАТРИЯ В ТРОЙНОМ МОЛИБДАТЕ $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$

© 2022 г. Я. В. Бакланова^{а, *}, А. Л. Бузлуков^б, Д. С. Федоров^а, Т. А. Денисова^а, А. П. Тютюнник^а,
А. А. Савина^{с, d}, Е. Г. Хайкина^{d, e}, И. Ю. Арапова^б

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137 Россия

^сСколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

^dБайкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

^eБурятский государственный университет им. Д. Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

*e-mail: baklanovay@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Представлены результаты исследования катионного транспорта в тройном молибдате $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ с аллюодитоподобной структурой. По данным ЯМР на ядрах ^{23}Na установлено, что частота ионных перескоков достигает значений $\tau_d^{-1} \sim 10^4\text{--}10^5 \text{ с}^{-1}$ при $T = 550\text{--}600 \text{ К}$, а величина энергии активации для диффузии натрия составляет $E_a \sim 0.9 \text{ эВ}$. Подвижность ионов Na^+ в целом более медленная, чем в двойном молибдате $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, что обусловлено структурными особенностями. В соединении $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ часть позиций натрия замещена ионами Cs^+ , препятствующими диффузии натрия по каналу вдоль оси c . В результате 2D-механизм транспорта ионов Na^+ , типичный для семейства аллюодитов $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$, не реализуется. Наиболее вероятным механизмом диффузии натрия в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ являются последовательные атомные перескоки по зигзагообразному пути в плоскости ab .

Ключевые слова: аллюодит, ядерный магнитный резонанс, диффузия натрия

DOI: 10.31857/S0044457X22060034

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы сложные молибдаты натрия, содержащие двух- и трехзарядные катионы, широко исследуются в связи с их многообещающими функциональными свойствами и различным практическим применением (сегнетоэлектрики [1], фотокатализаторы [2, 3], люминофоры [4], лазеры [5] и др.). Особое внимание уделяется использованию этих соединений в качестве катодных материалов, а также твердых электролитов для натрий-ионных аккумуляторов [6–16]. Одними из представителей данного класса фаз являются аллюодитоподобные молибдаты $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) и $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$), демонстрирующие высокие проводящие характеристики [6, 8, 10–12, 17].

Согласно [11, 17], кристаллическая структура $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ представляет собой трехмерный каркас, образованный октаэдрами натрия и/или атома R и тетраэдрами молибдена, в пустотах ко-

торого расположены катионы натрия (рис. 1а, 1б). Взаимное расположение позиций натрия с учетом их частичной и смешанной заселенности позволяет предположить наличие не только одномерных каналов проводимости ионов натрия вдоль оси c , но и промежуточных каналов в плоскости bc . Подход, основанный на сочетании рентгеноструктурного анализа, ядерной магнитной спектроскопии и первопринципных расчетов, показал, что аллюодитоподобные молибдаты демонстрируют двумерную диффузию [11, 17, 18], в отличие от фосфатов и сульфатов натрия, в которых диффузия натрия является одномерной. Более того, энергетические барьеры для двух отдельных одномерных каналов вдоль оси c могут быть выше, чем для перехода между этими каналами через промежуточную позицию натрия.

Тройные молибдаты $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$) аллюодитоподобного типа при температурах выше 770 К также демонстрируют довольно высокие транспортные характеристики.

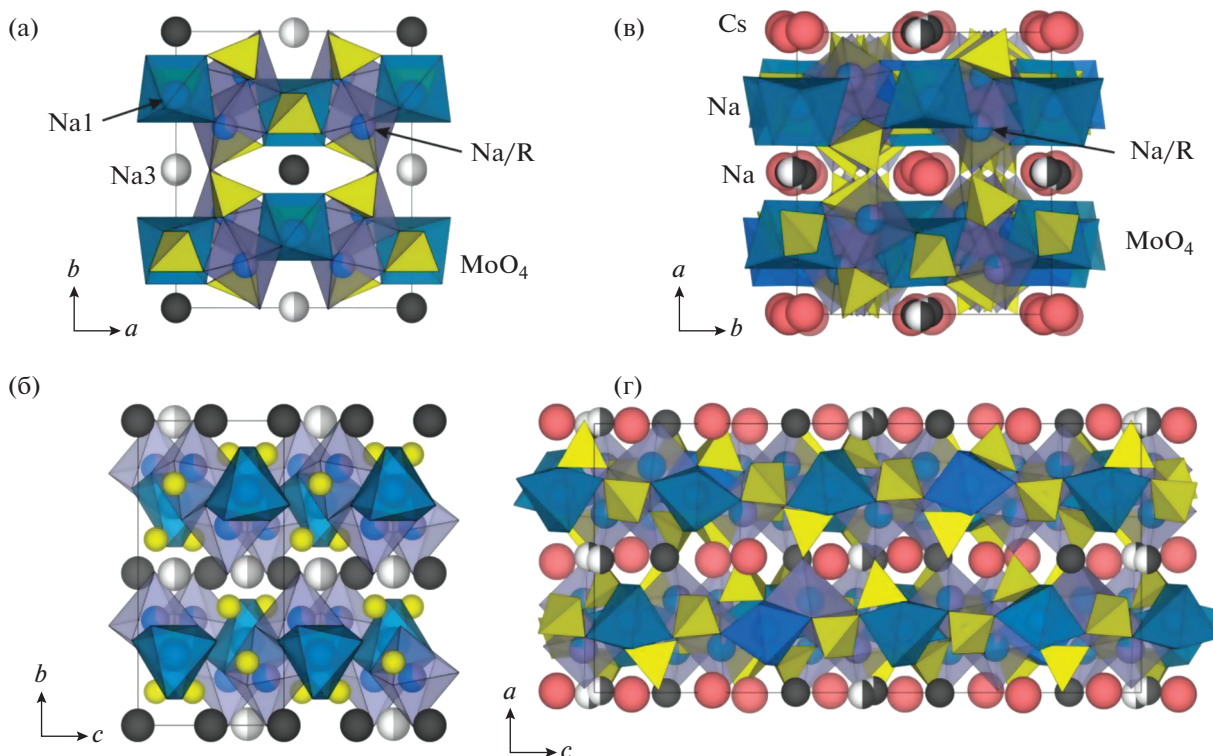


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ (а, б) [11, 17] и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}$) (в, г) [20].

Значения ионной проводимости достигают величин 10^{-2} – 10^{-3} См/см, сравнимых с таковыми для соединений типа NaSICON, что позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных материалов для различных электрохимических устройств [19, 20]. Молибдаты $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$) относятся к группе соединений с псевдоорторомбической аллюодитоподобной структурой. Кристаллическая решетка тройных молибдатов, так же как и соединений $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$, образована сочлененными по ребрам парами октаэдров Na/RO_6 , соединенными вершинами с тетраэдрами MoO_4 . Такие слои объединены между собой мостиковыми тетраэдрами MoO_4 (рис. 1в, 1г). Однако в структуре $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$, в отличие от $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$, широкие одномерные каналы вдоль оси c помимо ионов натрия заняты частично ионами цезия, которые препятствуют диффузии натрия по 1D-каналу вдоль оси c . Таким образом, 2D-механизм транспорта ионов Na^+ , типичный для семейства аллюодитов $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$, не может быть реализован в соединениях $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$). Хотя кристаллическая структура последних включает множество неэквивалентных позиций натрия и укладка полиэдрических слоев отличается от наблюдаемой в структуре $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$, структурные элементы $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ и

$\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ имеют близкие черты. Схожесть структурных мотивов этих соединений позволяет провести детальный анализ данных ЯМР с соотношением наблюдаемых сигналов к определенным структурным позициям в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ и установить путь диффузии ионов натрия. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В поликристаллическом однофазном состоянии тройной молибдат состава $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ синтезировали по керамической технологии отжигом на воздухе стехиометрических смесей Na_2MoO_4 , Cs_2MoO_4 и $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ (723 К, 10 ч + 743 К, 10 ч + 773 К, 45 ч) с промежуточной гомогенизацией через каждые 15 ч. Безводный Na_2MoO_4 получали прокаливанием соответствующего дигидрата при 823–873 К, Cs_2MoO_4 – из Cs_2CO_3 и MoO_3 отжигом при 673–723 К в течение 25–40 ч и при 823 К в течение 60 ч. Средний молибдат скандия синтезировали по реакции:



Рентгенограммы получали на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенном линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемку проводили в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении в интервале углов 2θ 5°–120° с шагом 0.02°. В качестве внешнего

стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных PDF2 (ICDD, 2016). Уточнение строения поликристаллического тройного молибдата $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвельда (программный пакет GSAS) [21, 22]. В качестве исходной модели использовали результаты PCA, полученные при определении строения этого соединения по монокристалльным данным [20].

Температурные рентгенографические исследования проводили с использованием высокотемпературной приставки STOE для капилляров (диапазон температур 298–773 К, геометрия Дебая–Шеррера, интервал углов 2θ 10° – 90° , шаг 0.02°).

Спектры ЯМР с вращением образца под магическим углом (MAS – Magic Angle Spinning) на ядрах ^{23}Na записывали с использованием стандартного зонда Agilent 4.0 mm MAS Probehead (спектрометр AGILENT VNMR 400WB, 9.4 Т, ^{23}Na , ларморовская частота 105.82 МГц) в температурном диапазоне 300–445 К при скорости вращения 10 кГц. Температуру образца устанавливали изменением температуры газа-носителя, величины химических сдвигов определяли относительно 0.1 М NaCl.

Статические ЯМР-спектры на ядрах ^{23}Na получены на спектрометре Avance III 500WB (Bruker) в температурном диапазоне 300–740 К во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7$ Тл (ларморовская частота $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц). Для нагревания образца в статической воздушной атмосфере использовали коммерческий высокотемпературный широкополосный зонд (Bruker Biospin GmbH), включающий РЧ-катушку с платиновым проводом, немагнитный нагреватель и термопару Е-типа (точность стабилизации температуры ± 5 К). Образец был плотно упакован внутрь незапаянной кварцевой ампулы. ЯМР-спектры были получены путем преобразования сигнала Фурье свободной прецессии: $p_\tau - acq$. Длительность возбуждающего импульса составляла $p_\tau = 2$ мкс, что соответствует углу поворота вектора ядерной намагниченности $\theta \sim 60^\circ$. Для обработки спектров использовали программу DMFit [23]. Времена спин-решеточной релаксации (T_1) на ядрах ^{23}Na измерены методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности: $2p_\tau - t_{inv} - p_\tau - acq$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Семейство тройных молибдатов состава $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ относится к группе соединений с псевдоромбической аллюодитоподобной структурой [20]. $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ кристаллизу-

ется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$) с близкими к $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ параметрами элементарной ячейки a , b и почти в четыре раза увеличенным параметром $c \sim 28.7$ Å (для $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ $c \sim 7.3$ Å [11]). Часть мостиковых тетраэдров MoO_4 и, соответственно, часть октаэдров Na/Sc внутри слоев решетки $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ развернуты по сравнению с $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, что приводит к расширению межслоевого пространства для внедрения крупных ионов цезия. Большая по размеру ячейка $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ по сравнению с кристаллической решеткой $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ предполагает наличие 16 неэквивалентных позиций натрия: атомы скандия и натрия занимают шесть октаэдрических позиций Sc/Na(1)–Na(6) с различным соотношением, атомы натрия в позициях Na7–Na10, Na12 и Na14 имеют искаженную октаэдрическую, Na11 и Na13 – квадратно-пирамидальную, Na15 и Na16 – тригонально-призматическую координацию [20]. Средние значения длин связей Sc/Na–O в октаэдрах Na1/ScO₆–Na6/ScO₆, Na7O₆–Na8O₆ составляют 2.3051 Å, а заселенность данных позиций в среднем равна 0.583 (табл. 1). Эти значения близки к таковым для октаэдра Na4/ScO₆ в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ (средние значения длин связей Sc/Na4–O и заселенность позиции Na4/Sc составляют 2.322 Å и 0.625 соответственно). Аналогичная картина наблюдается и для позиций Na9O₆, Na10O₆, Na12O₆ и Na14O₆ в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ и Na1 в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$: длины связей Na–O в этих октаэдрах имеют очень близкие значения, в среднем равные 2.525 Å. Остальные позиции натрия (Na11, Na13, Na15 и Na16) также могут быть объединены в одну группу, поскольку имеют аналогичную с позициями Na2 и Na3 в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ заселенность и близкие значения длин связей (2.513–2.621 Å). Таким образом, детальный анализ кристаллической структуры позволяет сгруппировать определенные позиции натрия в тройном молибдате $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ и соотнести их с узлами Na в двойном молибдате $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$: позиции Na9, Na10, Na12 и Na14 (синие октаэдры на рис. 1), Na11, Na13, Na15, Na16 (серые сферы), все позиции Na/Sc и Na7, Na8 (лиловые октаэдры) в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ подобны позициям Na1, Na2, Na3 и Na/Sc в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ (табл. 1).

Методом высокотемпературной дифракции в интервале температур 298–723 К изучено термическое расширение молибдата $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$. В указанном температурном интервале аномалий в изменении параметров и объемов элементарной ячейки не наблюдается (табл. 2): зафиксировано линейное возрастание указанных кристаллографических характеристик при нагревании. Тепловое расширение молибдата анизотропно, коэф-

Таблица 1. Средние длины связей Na–O (R , Å) и заселенности позиций ионов Na^+ в структурах $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ [11] и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ [20]

$\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$			$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$			
позиция	R , Å	заселенность	группы позиций	позиция	R , Å	заселенность
Na1	2.488	1.0	Na1'	Na9, Na10, Na12, Na14	2.525	1.0
Na2 + Na3	2.760	0.75	Na2' + Na3'	Na11, Na13, Na15, Na16	2.570	0.75
Na4/Sc	2.322	0.625	Na4'	Na1–6/Sc, Na7, Na8	2.304	0.583

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ и коэффициенты теплового расширения решетки (α) в интервале температур 298–723 К

T , К	298	473	673	773
a , Å	14.0253(7)	14.1013(7)	14.2433(10)	14.2993(9)
b , Å	12.6561(6)	12.7286(6)	12.8508(9)	12.8902(8)
c , Å	28.748(2)	28.827(2)	28.976(2)	29.039(2)
β , град	89.92(1)	89.93(1)	89.98(1)	90.01(1)
V , Å ³	5102.8(5)	5174.2(5)	5303.8(6)	5352.6(6)
α				
	$a \times 10^{-6}$, К ⁻¹		39.9(8)	
	$b \times 10^{-6}$, К ⁻¹		36.9(8)	
	$c \times 10^{-6}$, К ⁻¹		21.1(4)	
	$\beta \times 10^{-6}$, К ⁻¹		2.3(1)	
	$V \times 10^{-6}$, К ⁻¹		97.4(9)	

коэффициенты линейного теплового расширения (α) приведены в табл. 2.

На основании приведенного выше кристаллографического анализа симуляцию спектров ЯМР ^{23}Na проводили в модели, предполагающей наличие трех спектральных компонент, близких по своему виду к тем, что наблюдались нами ранее для аллюодита $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ [11].

Как видно из рис. 2, спектры ЯМР ^{23}Na в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ действительно близки по своему виду к тем, что регистрировали для родственного $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, и могут быть удовлетворительно описаны в модели, предполагающей доминирующее влияние квадрупольных эффектов второго порядка. Ядра со спином $I > 1/2$, имеющие несферическое распределение заряда, взаимодействуют с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым на ядре его локальным окружением [24]. В случае сильных магнитных полей влияние квадрупольных эффектов обычно описывается как малые поправки к зеемановской энергии в рамках теории возмущений. В первом порядке теории возмущений наличие квадрупольного взаимодействия приводит к характерному расщеплению спектра ЯМР и появлению (в случае ядер с $I = 3/2$) трех линий: линии, соответствующей цен-

тральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), и двух спутных линий ($m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$). Для порошкового образца спутники смещены относительно центральной линии на расстояние $\pm 1/2 \nu_Q (1 - \eta_Q)$, где квадрупольная частота ν_Q и параметр асимметрии η_Q определяются компонентами тензора ГЭП: $\nu_Q = 3eQV_{zz}/2I(2I-1)h$, $\eta_Q = (|V_{yy}| - |V_{xx}|)/|V_{zz}|$, где Q – квадрупольный момент ядра ($Q = 0.104$ барн для ^{23}Na). В случае высоких значений Q и V_{ii} (или же в слабых магнитных полях) наблюдаются также и квадрупольные эффекты второго порядка, которые проявляются в характерном расщеплении линии центрального перехода, пропорциональном квадрату квадрупольной частоты и обратно пропорциональному резонансной частоте. В рамках модели Quad^{2nd} спектры ЯМР ^{23}Na в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ представляют собой суперпозицию трех спектральных линий, соответствующих центральным переходам ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) ядер ^{23}Na , расположенных в позициях Na1', Na2' + Na3' и Na4' (табл. 1). Оценки параметров квадрупольного взаимодействия – квадрупольной частоты (ν_Q) и параметра асимметрии (η_Q) – близки к обнаруженным ранее в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ (табл. 3).

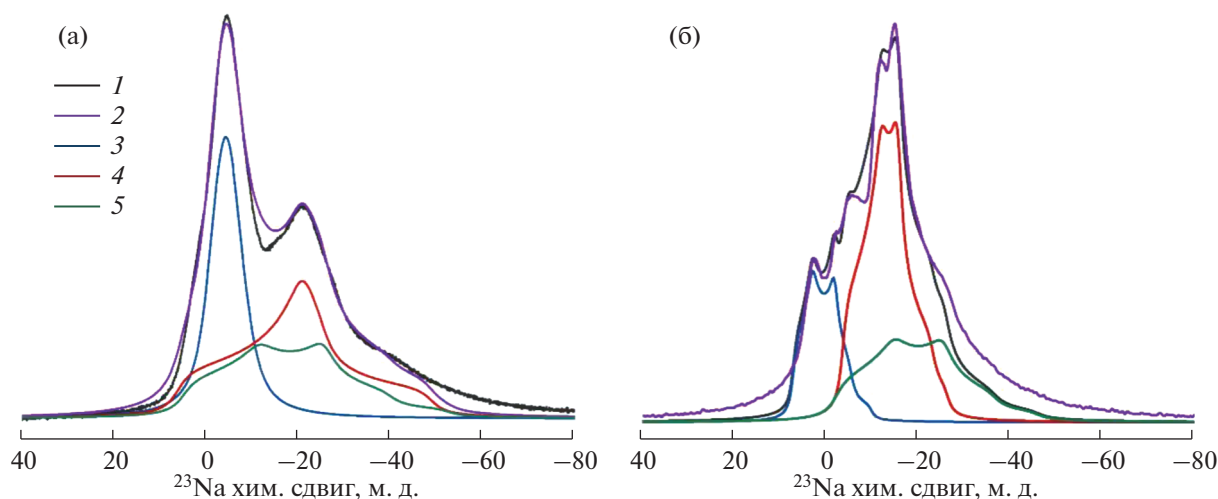


Рис. 2. Спектры ЯМР (MAS) ^{23}Na для соединений $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ (а) и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ (б), зарегистрированные при комнатной температуре на резонансной частоте 105.82 МГц: 1 – экспериментальные линии, 2 – результат аппроксимации, 3–5 соответствуют сигналам от позиций Na1, Na2 + Na3 и (Na/Sc) для $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ и Na1', Na2' + Na3' и Na4' для $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ соответственно.

Анализ спектров ЯМР ^{23}Na (MAS) в интервале температур 298–443 К показал, что для $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$, в отличие от $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, для которого были обнаружены изменения спектров ЯМР с ростом температуры, профиль спектра почти не меняется вплоть до 443 К (рис. 3). Поэтому были проведены измерения спектров ЯМР ^{23}Na в статическом режиме в области температур от 300 до 740 К. В отличие от MAS ЯМР, статические спектры ЯМР ^{23}Na при температурах ниже 600 К имеют вид неразрешенной асимметричной линии, являющейся суперпозицией сигналов от ядер натрия во всех 16 позициях (рис. 4а).

На рис. 4а и 4б представлены соответственно температурная эволюция спектров ЯМР ядер ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ и зависимость полуширины (полной ширины линии на половине высоты, Full Width at Half Height) в области температур 300–740 К. Как видно из представленных данных, при температурах выше 550 К наблюдается сужение ЯМР-сигнала, сопровождаемое также изменением формы линии: при $T > 700$ К спектр трансформируется в симметричную линию лоренцевой формы. Подобное

поведение обусловлено, вероятнее всего, усреднением диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий вследствие движения ионов Na^+ [24, 25]. Температурное поведение ЯМР-спектров позволяет оценить параметры ионной диффузии в соединении $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$. Так, в частности, “динамические” изменения ЯМР-спектра следует ожидать при температурах, при которых частота атомных скачков (τ_d^{-1}) превышает характерные частоты взаимодействий, определяющих форму линии “жесткой решетки”, т.е. в отсутствие атомного движения, в нашем случае – это квадрупольные эффекты второго порядка [24, 26]. Принимая во внимание ширину ЯМР-спектров в “жесткой решетке” (~5 кГц, рис. 4), можно заключить, что величина τ_d^{-1} в исследуемом соединении достигает значений порядка 10^4 – 10^5 с $^{-1}$ при $T = 550$ – 600 К. Кроме того, можно попытаться также оценить и величину энергии активации (E_a) для движения натрия в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$. Действительно, простейший феноменологический подход, предложенный авторами [27], предполагает, что E_a (мэВ) = $1.617 T_0$ (К), где T_0 – температура начала динамического сужения линии.

Таблица 3. Параметры квадрупольного взаимодействия (квадрупольная частота ν_Q и параметр асимметрии η_Q (показан в скобках)) в соединениях $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ [11] и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$

Позиции Na	$\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$
Na1'	0.6–0.7 МГц (0.6)	0.88 МГц (0.42)
Na2' + Na3'	1.5 МГц (0.9–1.0)	0.98 МГц (0.68)
Na4'	1.5–1.6 МГц (0.5)	1.4 МГц (0.50)

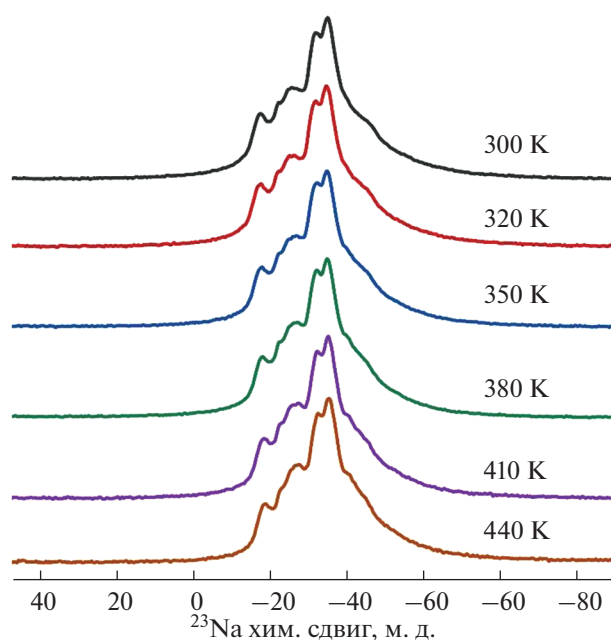


Рис. 3. Температурное изменение спектров ЯМР MAS ^{23}Na тройного молибдата $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$.

Полагая величину $T_0 = 550\text{--}600\text{ K}$, получим значение $E_a \sim 0.9\text{--}0.95\text{ эВ}$. С одной стороны, эта величина близка к оценкам E_a , полученным из данных по проводимости соединения $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ в интервале температур $570\text{--}770\text{ K}$ ($E_a \sim 0.8\text{ эВ}$ [20]), а с другой — при подстановке полученных оценок τ_d^{-1} и E_a в соотношение Аррениуса $\tau_d^{-1} = \tau_{d0}^{-1} \exp(-E_a/k_B T)$ получим $\tau_{d0}^{-1} \sim 10^{12}\text{ с}^{-1}$, что является вполне разумной величиной (значение τ_{d0}^{-1} определяет частоту ионных перескоков при максимальной температуре и соответствует, как правило, фоновым частотам).

Помимо регистрации спектров проведены измерения времен спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ^{23}Na . Во всем исследованном интервале температур восстановление намагниченности системы ядерных спинов $M_z(t)$ отклоняется от экспоненциального поведения. Обнаруженный эффект довольно ожидаем. Так, в частности, наличие двух “ветвей” является типичным для квадрупольных механизмов спин-решеточной релаксации ядер со спином $I = 3/2$ [28–30]. Следует отметить, что точная аппроксимация зависимости $M_z(t)$ в общем случае неселективного возбуждения спектра и наличия помимо квадрупольного также и диполь-дипольного межъядерного взаимодействия является довольно сложной задачей (например, [31]). По этой причине мы ограничились оценкой “эффективных” значений T_1 , полученных в предположении $M_z(t = T_1) = M_{z0} \times (1 - 1/e) \sim 0.63 \times M_{z0}$, где M_{z0} — равновесное зна-

чение ядерной намагниченности. На рис. 5 показано температурное поведение $T_1^{-1}(T)$ ядер ^{23}Na в соединении $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$. Как видно из представленных данных, при $T > 500\text{ K}$ наблюдается резкий рост скорости релаксации, обусловленный, по-видимому, модуляцией дипольного и квадрупольного взаимодействий вследствие ионной диффузии. Простейшая модель, позволяющая описать “динамический” вклад в скорость спин-решеточной релаксации, предложена Н. Бломбергом, Е. Парселлом и Р. Паундом (БПП) [32]. Модель БПП предполагает наличие максимума скорости релаксации при температуре, при которой частота ионных скачков становится сравнимой с резонансной частотой: $\tau_d^{-1} \sim \omega_0$.

Кроме того, ожидается, что зависимость $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} представляет собой симметричный пик с углами наклона, равными $-E_a/k_B$ и E_a/k_B на низко- и высокотемпературных склонах соответственно.

Зависимость $T_1^{-1}(T^{-1})$, представленная на вставке к рис. 5, дает оценку $E_a \sim 0.4\text{ эВ}$. Эта величина существенно ниже значений, полученных из анализа ЯМР-спектров и измерений электропроводности. Этот эффект обусловлен, очевидно, тем фактом, что мы все еще далеки от ожидаемого асимптотического поведения вследствие ограниченности температурного диапазона измерений.

Действительно, из рис. 5 видно, что значения скорости релаксации ($\sim 10\text{ с}^{-1}$) существенно ниже, чем можно ожидать при динамической “модуляции квадрупольного взаимодействия с $\nu_Q \sim 1\text{ МГц}$, характерной для соединения $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$. Для сравнения в молибдатах $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ [9] и $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$ [13] при сопоставимых величинах ν_Q максимальные значения T_1^{-1} ядер ^{23}Na составляют $\sim 10^2\text{ с}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о более медленной ионной динамике в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ по сравнению с двойным молибдатом $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$. Оценки параметров ионного транспорта дают значения частоты атомных перескоков $\tau_d^{-1} \sim 10^4\text{--}10^5\text{ с}^{-1}$ при $T = 550\text{--}600\text{ K}$, а величина энергии активации для диффузии натрия составляет $E_a \sim 0.9\text{ эВ}$. Такое довольно высокое значение энергии активации ожидаемо и из структурных соображений. Как уже отмечалось выше, в отличие от $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$, наличие ионов цезия в каналах вдоль оси c препятствует одномерной диффузии, что приводит к существенному замедлению ионного транспорта, и для движения ионов натрия в этом случае необходимо участие позиций NaI' .

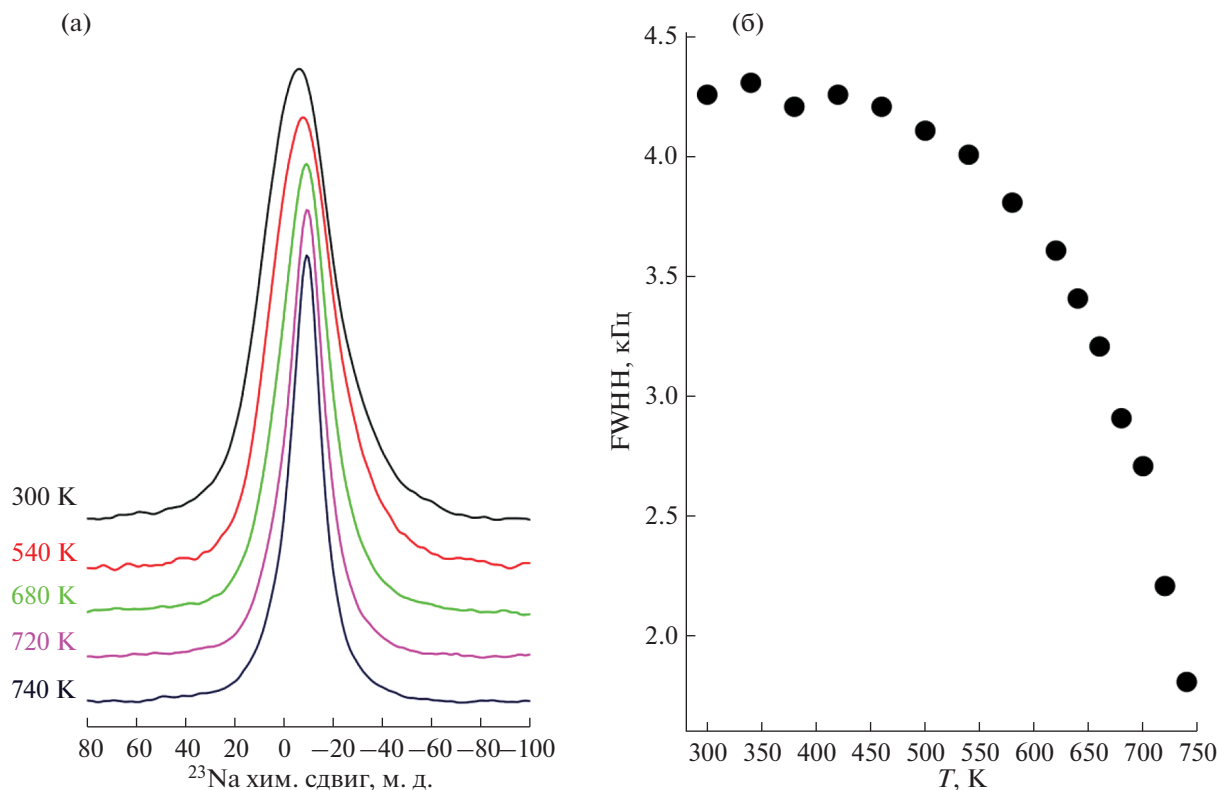


Рис. 4. Характерные спектры ЯМР ядер ^{23}Na в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$, записанные на резонансной частоте $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц в интервале температур 300–740 К (а). Температурная зависимость полуширины линии ЯМР ядер ^{23}Na в интервале температур 300–740 К (б).

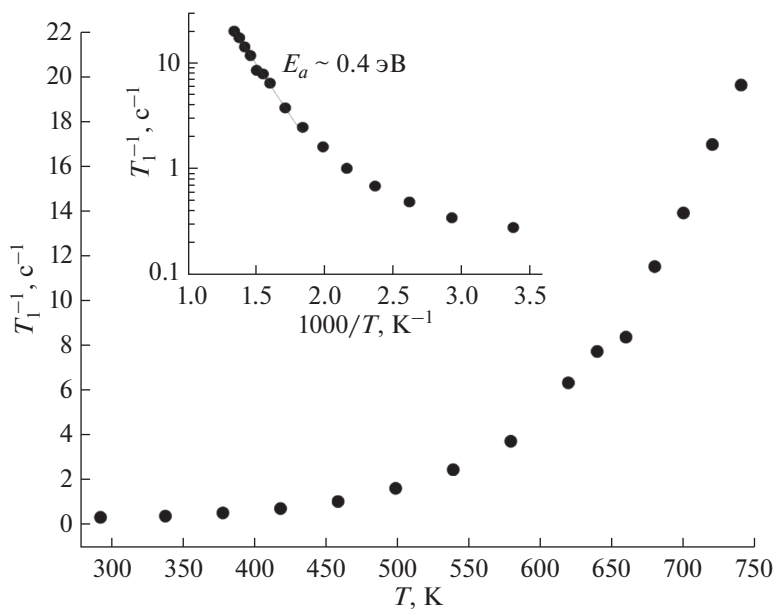


Рис. 5. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$, измеренная на резонансной частоте $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц в интервале температур 300–740 К. На вставке показан “аррениусовский” график $T_1^{-1}(T^{-1})$ и приведена оценка энергии активации для диффузии натрия (см. текст).

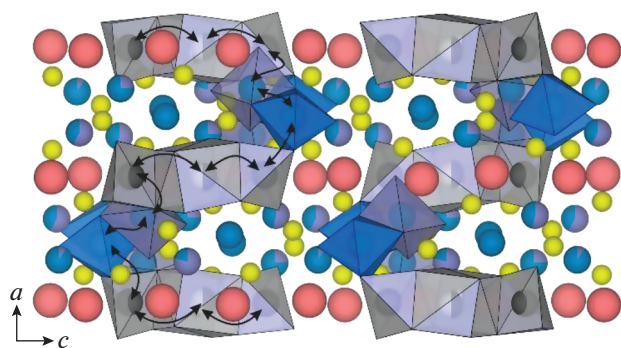


Рис. 6. Пути диффузии ионов натрия в тройном молибдате $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$.

На основании структурных данных можно предложить наиболее вероятный путь для диффузии натрия в $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$, который является зигзагообразным в плоскости ab и соответствует переключениям $\text{Na15} \rightarrow \text{Na11} \rightarrow \text{Na12} \rightarrow \text{Na8} \rightarrow \text{Na13} \rightarrow \text{Na16} \rightarrow \text{Na13} \rightarrow \text{Na14} \rightarrow \text{Na7} \rightarrow \text{Na15}$ (рис. 6).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-12-00395). И.Ю. Арапова признательна Министерству науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А19-119012990095-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isupov V.A.* // *Ferroelectrics*. 2005. V. 321. P. 63. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>
2. *House M.P., Shannon M.D., Bowker M.* // *Catal. Lett.* 2008. V. 122. P. 210. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9467-8>
3. *Tian S.H., Tu Y.T., Chen D.S. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 169. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.045>
4. *Wang Z., Liang H., Wang Q. et al.* // *Mater. Sci. Eng., B*. 2009. V. 164. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.08.002>
5. *Voron'ko Yu.K., Subbotin K.A., Shukshin V.E. et al.* // *Optic. Mater.* 2006. V. 29. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.004>
6. *Yudin V.N., Zolotova E.S., Solodovnikov S.F. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 10. P. 01307. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801307>
7. *Sorokin N.I.* // *Phys. Solid State*. 2009. V. 51. P. 1128. <https://doi.org/10.1134/S1063783409060079>
8. *Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 253. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>
9. *Savina A.A., Morozov V.A., Buzlukov A.L. et al.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 8901. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>
10. *Gao J., Zhao P., Feng K.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05308>
11. *Medvedeva N.I., Buzlukov A.L., Skachkov A.V. et al.* // *J. Phys. Chem., C*. 2019. V. 123. P. 4729. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11654>
12. *Ennajeh I., Georges S., Smida Y.B. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 38918. <https://doi.org/10.1039/C5RA02276B>
13. *Buzlukov A.L., Arapova I.Yu., Baklanova Y.V. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 144. <https://doi.org/10.1039/c9cp05249f>
14. *Kozhevnikova N.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. P. 838. <https://doi.org/10.1134/S0036023614080142>
15. *Kozhevnikova N.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. P. 992. <https://doi.org/10.1134/S0036023614090113>
16. *Kozhevnikova N.M., Tsyretarova S.Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 520. <https://doi.org/10.1134/S0036023615040087>
17. *Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Baklanova Y.V. et al.* // *Solid State Ionics*. 2020. V. 351. P. 115328. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115328>
18. *Buzlukov A.L., Medvedeva N.I., Suetin D.V. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 293. P. 121800. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121800>
19. *Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 220. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.09.004>
20. *Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 5450. <https://doi.org/10.1039/c7nj00202e>
21. *Toby B.H.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
22. *Larson A.A.C., Von Dreele R.B.* Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748. Los Alamos, NM, 2004.
23. *Massiot D., Fayon F., Capron M. et al.* // *Magn. Reson. Chem.* 2002. V. 40. P. 70. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>
24. *Abragam A.* The Principles of Nuclear Magnetism. UK: Clarendon Press, 1961. 599 p.
25. *Slichter C.P.* Principles of Magnetic Resonance. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 397 p.
26. *Spiess H.W.* // *Colloid. Polym. Sci.* 1983. V. 261. P. 193.
27. *Waugh J.S., Fedin E.I.* // *Sov. Phys. Solid State*. 1963. V. 4. P. 1633.
28. *Hubbard P.S.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 985. <https://doi.org/10.1063/1.1674167>
29. *Van der Maarel J.R.C.* // *Concepts Magn. Reson.* 2003. V. 19A. P. 97. <https://doi.org/10.1002/cmr.a.10087>
30. *Groot L.C.A., Van der Maarel J.R.C., Leyte J.C.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 2699. <https://doi.org/10.1021/j100061a030>
31. *Yesinowski J.P.* // *J. Magn. Reson.* 2015. V. 252. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2014.12.012>
32. *Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V.* // *Phys. Rev.* 1948. V. 73. P. 679. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679>