

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.881.5:546.33:544.03:544.623

**НАТРИЙ-ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ВАНАДАТЕ
 $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ С ГЛАЗЕРИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ**

© 2022 г. О. Н. Леонидова^а, *, И. А. Леонидов^а, М. В. Патракеев^а, Р. Ф. Самигуллина^а^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 06.12.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Ванадат $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ с глазеритоподобной структурой получен на воздухе методом твердофазного синтеза. Параметры элементарной ячейки (пр. гр. симметрии $P2_1/n$), рассчитанные на основе данных порошковой рентгенографии, при комнатной температуре составляют: $a = 5.488$, $b = 9.723$, $c = 7.213$ Å, $\beta = 93.06^\circ$. Фазовый переход из низкотемпературной α -модификации в высокотемпературную β -модификацию при 866°C имеет энтальпию 36.9 Дж/г. Методом дилатометрии установлено, что коэффициент линейного термического расширения (α_L) в α -фазе увеличивается от 8.0×10^{-6} до 12.5×10^{-6} K^{-1} . Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается резким расширением $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ и увеличением α_L до 15.0×10^{-6} K^{-1} в β -фазе. Методом импедансной спектроскопии проведено исследование электропроводности (σ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (p_{O_2}) в газовой фазе. Неизменность значений σ в широком диапазоне p_{O_2} свидетельствует об ионном характере электропроводности. Методом Тубандта установлено, что носителями заряда являются катионы натрия.

Ключевые слова: ванадаты, глазерит, электропроводность, метод Тубандта

DOI: 10.31857/S0044457X22060137

ВВЕДЕНИЕ

Двойной ванадат $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ относится к семейству сложных оксидов $\text{M}_3\text{MeX}_2\text{O}_8$ (M – щелочной металл, Me = Fe, Bi, Sc, Y, редкоземельный элемент, X = P, V, As) с глазеритоподобной структурой, как у природного минерала $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [1–4]. Низкотемпературная модификация α - $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ имеет моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.490$, $b = 9.739$, $c = 7.215$ Å, $\beta = 93.07^\circ$ (5) [2]. В этой структуре ионы Er^{3+} расположены в $2d$ -позициях Вайкоффа, образуя октаэдры ErO_6 , ионы V^{5+} находятся в $4e$ -позициях с образованием тетраэдров VO_4 . Ионы Na^+ локализуются в двух положениях: в позициях $2c$ (Na(1)) образуют искаженную пирамиду $\text{Na}(1)\text{O}_5$, а в позициях $4e$ (Na(2)) – октаэдры $\text{Na}(2)\text{O}_6$. В высокотемпературной фазе β - $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$, которая кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}m$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.64$, $c = 7.46$ Å, натрий находится в октаэдрическом кислородном окружении [2].

Глазеритоподобные оксиды $\text{M}_3\text{RX}_2\text{O}_8$, содержащие ионы редкоземельных элементов, вызывают интерес как оптические материалы [5–9]. Вместе с тем наличие в структуре обеих модифи-

каций междоузельных позиций, которые имеют общие грани с позициями, занятыми натрием, способствует образованию непрерывных путей для миграции ионов натрия. К настоящему времени считается, что электропроводность глазеритоподобных оксидов $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{AsO}_4)_2$ обусловлена переносом ионов натрия [10–12]. Фазовые переходы в фосфате $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ и твердых растворах на его основе приводят к сложным температурным зависимостям электропроводности с различными энергиями активации [9, 10].

В этой статье мы сообщаем об исследованиях электропроводности, ионных чисел переноса, термического расширения и фазовых переходов ванадата $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ получали методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств Na_2CO_3 , Er_2O_3 и V_2O_5 . Исходные реагенты смешивали в агатовой ступке. Полученный порошок помещали в платиновый тигель и обжигали при 540 – 950°C на воздухе с несколькими промежуточными перетираниями. Кристаллическую структуру соединения и наличие примесей посто-

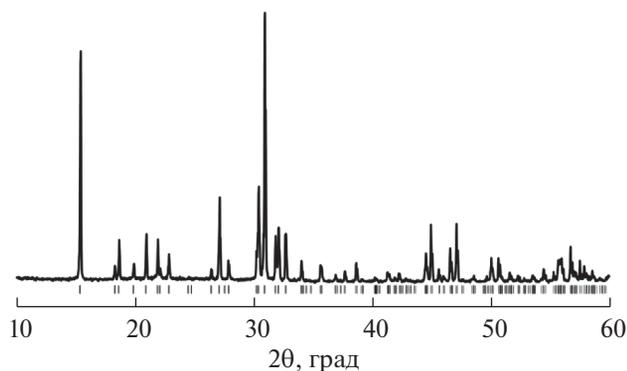


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ при комнатной температуре. Положения брэгговских рефлексов отмечены штрихами.

ронных фаз определяли методом порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Параметры элементарной ячейки $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ уточняли с использованием программы PowderCell 2.3.

Образцы для исследования электропроводности и термического расширения готовили прессованием полученного порошка ванадата $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ в таблетки толщиной 5 мм и диаметром 6 мм. Таблетки спекали на воздухе при 950°C в течение 10 ч. Электропроводность (σ) измеряли методом импедансной спектроскопии (Solatron 1260 Frequency Response Analyzer). Частотные зависимости комплексного импеданса получали при постоянной температуре в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. Для обеспечения хорошего электрического контакта между образцом и Pt-электродами измерительной ячейки на плоские поверхности таблеток наносили Pt-электроды. Изменение σ в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}) в газовой фазе измеряли в изотермических условиях в электрохимической ячейке, изготовленной из твердого кислородпроводящего электролита $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$. Ячейка оснащена двумя парами Pt-электродов, которые обеспечивали варьирование и контроль p_{O_2} [13].

Для измерения чисел переноса ионов методом Тубандта использовали образцы в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1.5 мм [14]. Круглые поверхности таблеток были отполированы. Таблетки собирали в ячейки: (+)Pt| $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8(\text{I})$ | $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8(\text{II})$ | $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8(\text{III})$ |Pt(-), где Pt-электроды в виде пластин были плотно прижаты к плоским поверхностям крайних таблеток. Сила пропускаемого через таблетки постоянного тока составляла ~ 0.5 мА, напряжение варьировали от 1 до 5 В. Таблетки и Pt-электроды взвешивали с точностью 10^{-5} г до и после эксперимента.

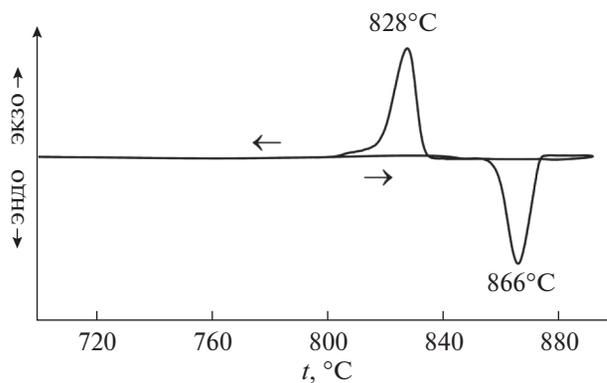


Рис. 2. Кривые ДТА при нагреве и охлаждении $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ на воздухе.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью термоанализатора Setaram Setsys Evolution-1750 на воздухе со скоростью нагрева и охлаждения 5 град/мин. Дилатометр LINSEIS L75V использовали для исследования термического расширения образца на воздухе, скорость нагрева составляла 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограмме (рис. 1) синтезированного ванадата $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ при комнатной температуре были проиндексированы в пр. гр. $P2_1/n$, их положение и интенсивность хорошо согласуются с данными JCPDS (PDF2, файл 70-257). Параметры элементарной ячейки $a = 5.488$, $b = 9.723$, $c = 7.213$ Å и $\beta = 93.06^\circ$ находятся в хорошем согласии с данными [2].

На кривых ДТА (рис. 2) как при нагреве, так и при охлаждении $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ фиксируется только по одному пику при температурах 866 и 828°C соответственно. Согласно данным [1], происходит превращение α -модификации в β -модификацию $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$. Энтальпия обратимого фазового перехода первого рода составляет 36.9 Дж/г при нагреве и 41.0 Дж/г при охлаждении.

На рис. 3 показано изменение относительного удлинения $\Delta L/L_0$ (L_0 – длина образца при 20°C , $\Delta L = L_T - L_0$) при нагревании $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$. Фазовый переход приводит к резкому увеличению как $\Delta L/L_0$, так и коэффициента линейного термического расширения ($\alpha_L = \Delta L/(L_0\Delta T)$) $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$. Если до перехода (при 850°C) значение α_L составляло $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, то при 870°C оно увеличилось до $15.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Типичные годографы (кривые Z' – Z'' , где Z' – действительная часть, Z'' – мнимая часть) комплексного импеданса (Z^*) керамических образцов $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ при различных температурах приведены на рис. 4. Высокочастотные дуги Z' – Z''

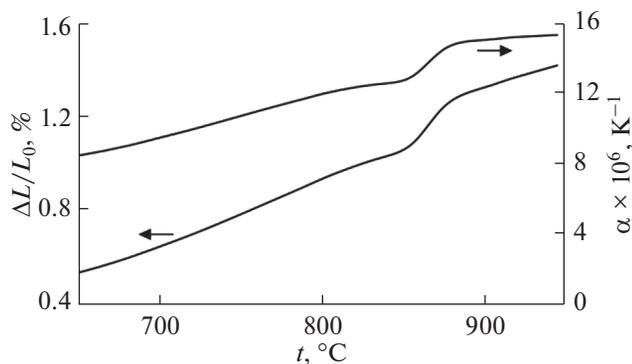


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения и коэффициента термического расширения при нагреве $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ на воздухе.

обусловлены сопротивлением и емкостью объема зерен поликристаллического образца. Наличие низкочастотного хвоста на кривых $Z''-Z'$ указывает на ионную природу проводимости при использовании ионно-блокирующих электродов [15, 16]. Поскольку Pt-электроды, применяемые нами в экспериментах, являются обратимыми для кислород-ионного транспорта в оксидах, низкочастотный хвост на годографах импеданса указывает на преобладание катионной проводимости в $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$. Подобный вид годографов импеданса ранее наблюдался у других катионных проводников [17, 18]. Электросопротивление образца (R) определяли на основе значений Z в минимуме между высокочастотным полукругом и низкочастотным хвостом. Поскольку в широком диапазоне частот значения Z не зависят от частоты переменного тока и близки к значениям R , частота 1 кГц была выбрана для детальных измерений полной проводимости как функции T и p_{O_2} .

Температурная зависимость электропроводности $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ на воздухе в координатах Аррениуса показана на рис. 5. При нагревании фазовый переход из α - в β -фазу около 870°C приводит к скачку σ в ~ 2 раза. Обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит около 830°C , что хорошо согласуется с данными ДТА и дилатометрии. Наблюдаемый гистерезис на зависимости $\sigma(T)$ при нагреве и охлаждении образца является характерной особенностью фазовых переходов 1 рода. Поскольку температурная зависимость электропроводности описывается уравнением $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, где k – константа Больцмана, значения энергии активации E_a рассчитывали из графиков $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры.

Энергия активации σ в α - $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ составляет 1.0 эВ. Такое же значение E_a получено при нагревании образца выше фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. При охлаждении β -фазы величина E_a составляет 0.85 эВ. Несовпадение значений σ и E_a при нагреве

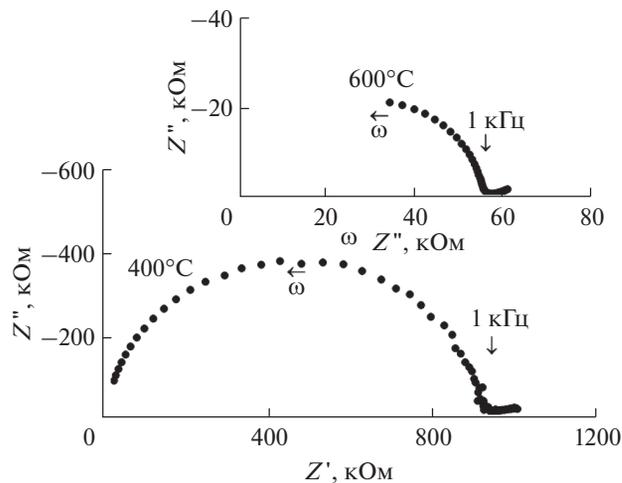


Рис. 4. Годографы импеданса $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ при различных температурах.

и охлаждения β -фазы можно объяснить медленной кинетикой фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$, которая приводит к уменьшению температуры этого перехода на 40° и к гистерезису электропроводности в его окрестностях (рис. 5). Так как величина E_a в α - $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ больше, чем в $\text{Na}_3\text{BiAs}_2\text{O}_8$ (0.76 эВ [11]), это приводит при температуре $>300^\circ\text{C}$ к более высоким значениям σ в ванадате по сравнению с арсенатом, обладающим такой же моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/n$). В интервале температур 450 – 560°C значения σ в α - $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ довольно близки к значениям σ в ванадате $\text{AgBaScV}_2\text{O}_8$ с проводимостью по ионам Ag^+ и глазеритоподобной структурой [19, 20].

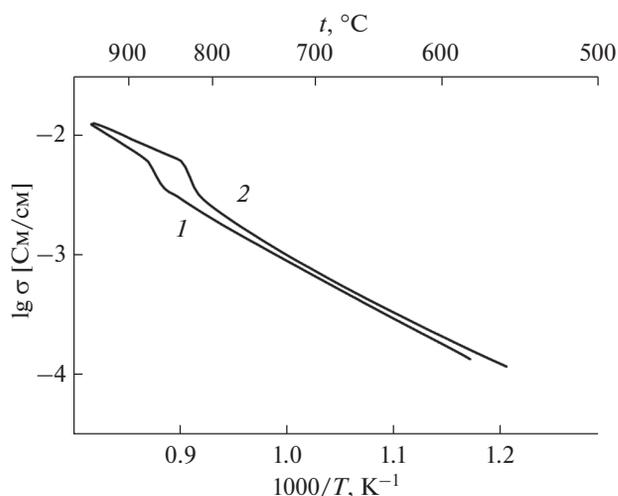


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ в координатах Аррениуса при нагреве (1) и охлаждении (2) на воздухе.

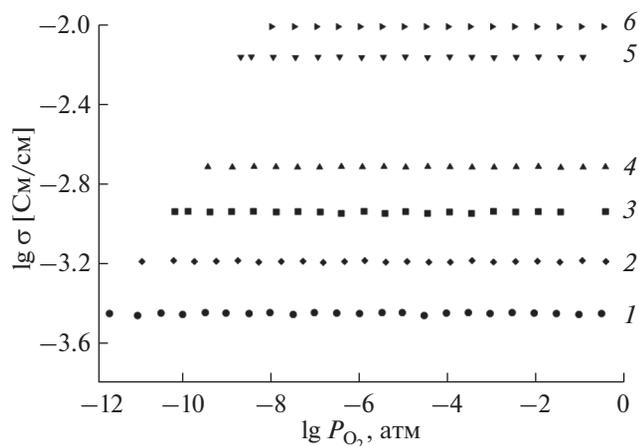


Рис. 6. Зависимости электропроводности $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ от парциального давления кислорода в газовой фазе при постоянных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 650 (1), 700 (2), 750 (3), 800 (4), 850 (5), 900 (6).

На рис. 6 представлены изотермические зависимости полной электропроводности (σ) $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ от парциального давления кислорода. В общем случае в ванадатах с катионной проводимостью при постоянной температуре зависимость σ от p_{O_2} определяется уравнением [18, 21]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n^o p_{\text{O}_2}^{-1/4}, \quad (1)$$

где σ_n^o – электронная проводимость при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм, а σ_i – не зависящая от p_{O_2} ионная проводимость. Неизменность значений σ в широких диапазонах p_{O_2} свидетельствует о том, что электронная проводимость в $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ пренебрежимо мала. Поэтому значения σ_i совпадают со значениями σ на воздухе, а ионное число переноса $t_i \sim 1$.

Для определения типа иона, ответственного за перенос, выполнено измерение чисел переноса методом Тубандта при 700°C . После пропускания заряда $Q = 14.2$ Кл через три таблетки анодная (I) и средняя (II) таблетки, а также платиновый электрод, примыкающий к анодной таблетке, были отделены друг от друга. Масса таблетки (I), примыкающей к аноду, уменьшилась на $\Delta m_I = 4.4$ мг. Масса средней (II) таблетки практически не изменилась ($\Delta m_{II} = 0.2$ мг). Суммарная масса таблетки (III) и платинового катода увеличилась на $\Delta m_{III} = 5.8$ мг. Уменьшение массы анодной таблетки и увеличение массы катодной таблетки явно указывают на то, что носителями заряда в $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ являются катионы. Отношение $\Delta m_i/Q$, составляющее 0.31 мг/Кл и почти равное половине электрохимического эквивалента оксида Na_2O ($\Delta(\text{Na}_2\text{O})/2 = 0.33$ мг/Кл), означает, что перенос заряда в $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ осуществляется ионами Na^+ .

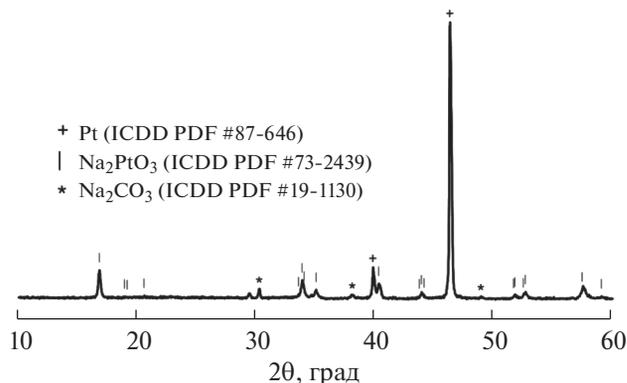
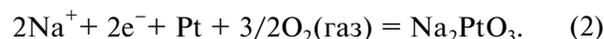


Рис. 7. Рентгенограмма поверхности платинового электрода (катода) после окончания эксперимента по методу Тубандта.

Отклонение $\Delta m_i/Q$ от $\Delta(\text{Na}_2\text{O})/2$ вызвано небольшими потерями массы при разделении таблеток и платинового электрода (анода).

РФА поверхности платинового электрода (катода) после отделения от него таблетки (III) показал образование Na_2PtO_3 [22] (рис. 7). Поэтому превышение изменения массы таблетки (III) и платинового катода над изменением массы таблетки (I) после пропускания постоянного тока объясняется протеканием электрохимической реакции на катоде:



Избыточная суммарная масса таблетки (III) и платинового катода, обусловленная окислением платины кислородом воздуха с образованием платината Na_2PtO_3 , подтверждает перенос ионов Na^+ через три таблетки $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ванадат $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ с лазеритоподобной структурой получен на воздухе методом твердофазного синтеза. В результате исследований электропроводности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, а также чисел переноса методом Тубандта установлен униполярный перенос заряда в $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ катионами Na^+ . Фазовый переход из низкотемпературной α -модификации (пр. гр. $P2_1/n$) в высокотемпературную β -модификацию (пр. гр. $P\bar{3}m$) при 866°C приводит к резкому расширению кристаллической структуры и росту электропроводности в два раза. Неизменность значений σ в широком диапазоне p_{O_2} свидетельствует о высокой стабильности $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ в восстановительной атмосфере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках темы государственного задания ИХТТ УрО РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119031890026-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vlasse M., Parent C., Salmon R. et al.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. № 3. P. 318.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90528-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90528-9)
2. *Salmon R., Parent C., Le Flem G., Vlasse M.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. 1976. V. 32. P. 2799.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876008911>
3. *Lazoryak B.I.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 4. P. 307. [Лазоряк Б.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 287.]
4. *Morozov V.A., Lazoryak B.I., Malakho A.P. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. P. 377.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9250>
5. *Zhang Q., Hu Y., Ju G. et al.* // J. Mater. Sci. Mater-EI. 2017. V. 28. № 3. P. 2529.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5827-0>
6. *Qin L., Wei D.-L., Huang Y. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. № 3. P. 1195.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.006>
7. *Tao Z., Tsuboi T., Huang Y.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 8. P. 4161.
<https://doi.org/10.1021/ic500208h>
8. *Sobczyk M.* // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 5. P. 852.
<https://doi.org/10.1021/ic500208h>
9. *Kimani M.M., Thompson L., Snider W. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 24. P. 13271.
<https://doi.org/10.1021/ic301922e>
10. *Diouri M., Sadel A., Zahil M. et al.* // J. Alloys. Compd. 1992. V. 188. P. 206.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90677-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90677-2)
11. *Drache M., Obbade O., Conflant P. et al.* // Ann. Chim. Sci. Mat. 1998. V. 23. P. 89.
[https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(98\)80030-5](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(98)80030-5)
12. *Bdey S., Bourguiba N.F., Savvin S.N. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 272. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.01.034>
13. *Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L.* // Solid State Ion. 2001. V. 139. P. 325.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00681-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00681-6)
14. *Morozov V.A., Deyneko D.V., Dzhevakov P.B. et al.* // Solid State Ion. 2021. V. 359. P. 115518.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115518>
15. *Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R.* // Adv. Mater. 1990. V. 2. P. 132.
<https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
16. *Song S., Yan B., Zheng F. et al.* // Solid State Ion. 2014. V. 268. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.009>
17. *Reddy M.V., Adams S.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 2921.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3615-2>
18. *Leonidova O.N., Patrakeev M.V., Leonidov I.A.* // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1083.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04202-y>
19. *Sorokin N.I.* // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 1. P. 110.
<https://doi.org/10.1134/S1063774519010267>
20. *Solov'ev O.I., Rusakov D.A., Filaretov A.A., Komissarova L.N.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 10. P. 1877. [Соловьев О.И., Русаков Д.А., Филаретов А.А., Комиссарова Л.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 10. С. 1862.] <https://doi.org/10.665285/12/61101877>
21. *Leonidov I.A., Leonidova O.N., Slepukhin V.K.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. P. 72. [Леонидов И.А., Леонидова О.Н., Слепухин В.К. // Неорг. материалы. 2000. Т. 36. № 1. С. 83.]
<https://doi.org/10.1007/BF02758384>
22. *Kasuya R., Miki T., Morikawa H., Tai Y.* // Int. J. Min. Process. 2014. V. 128. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.02.005>