

На правах рукописи

Федоров Дмитрий Сергеевич

**Катионный транспорт в сложных молибдатах и  
вольфраматах натрия со структурой типа шеелит и  
NASICON**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН).

**Научный руководитель:**

**Бузлуков Антон Леонидович**

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
диффузии ФГБУН Института физики  
металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

**Официальные оппоненты:**

**Осинкин Денис Алексеевич**

доктор химических наук, заведующий  
лабораторией кинетики ФГБУН Института  
высокотемпературной электрохимии УрО  
РАН, г. Екатеринбург

**Козлова Светлана Геннадьевна**

доктор физико-математических наук,  
заведующая лабораторией физической химии  
конденсированных сред ФГБУН Института  
неорганической химии имени А.В. Николаева  
СО РАН, г. Новосибирск

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Московский физико-  
технический институт (национальный  
исследовательский университет)», г. Москва.

Защита состоится «03» июля 2026 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института [www.imp.uran.ru](http://www.imp.uran.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Растущие показатели энергопотребления являются явной тенденцией последних десятилетий<sup>1</sup>. Как ожидается, спрос на энергию удвоится уже к середине века и утроится к концу. При этом добыча нефти и природного газа достигнет своего пика уже в ближайшие десятилетия даже по самым оптимистичным оценкам<sup>2</sup>. Возобновляемые источники энергии, которые призваны заменить ископаемое топливо, обладают рядом недостатков, например невозможностью стабильно вырабатывать энергию в течение длительных периодов времени<sup>3,4</sup>. В этих обстоятельствах на первый план выходит вопрос разработки новых устройств и технологий для хранения и передачи энергии. Одним из перспективных направлений является создание металл-ионных аккумуляторов. На сегодняшний день литий-ионные батареи являются самой разработанной и широко используемой технологией. Они характеризуются высокими показателями удельной энергоёмкости, компактностью и длительными сроками службы. Однако низкое содержание лития в земной коре, а также его крайне неравномерное географическое распространение оказывают отрицательное влияние на стоимость производимых аккумуляторов. В связи с этим возникает необходимость поиска новых материалов, альтернативных литиевым, чтобы уменьшить зависимость от необходимых, но редких и дорогих элементов.

Одним из возможных решений могут стать металл-ионные аккумуляторы на основе натрия, шестого по распространённости элемента на Земле. Натрий и литий обладают близкими электрохимическими свойствами, однако из-за разницы в их физических характеристиках (размера атомов, их массы и т.д.) возникает другая проблема – невозможность прямого переноса технологий, разработанных для литий-ионных батарей, в область натрий-ионных аналогов<sup>5</sup>. Этот факт обуславливает поиск и исследование новых классов натрийсодержащих материалов, перспективных в качестве катодов, анодов и электролитов для натрий-ионных батарей. В настоящей диссертационной работе изучены сложные молибдаты и вольфраматы натрия со структурой типа шеелит (т.е. родственные минералу  $\text{CaWO}_4$ ) и NASICON (акроним от Na Super Ionic CONductor – натриевый суперионный проводник), изоструктурные  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2(\text{PO}_4)_3$ .

---

<sup>1</sup> Hasanuzzaman, M. Global electricity demand, generation, grid system, and renewable energy policies: a review / M. Hasanuzzaman, U. L. Zubir, N. I. Itham, H. S. Che // Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. — 2017. — Vol. 6, № 3. — P. e222.

<sup>2</sup> Abas, N. Review of fossil fuels and future energy technologies / N. Abas, A. Kalair, N. Khan // Futures. — 2015. — Vol. 69. — P. 31–49.

<sup>3</sup> Yang, Z. Electrochemical energy storage for green grid / Z. Yang, J. Zhang, M. C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu // Chemical reviews. — 2011. — Vol. 111, № 5. — P. 3577–3613.

<sup>4</sup> Kundu, D. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage / D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L. F. Nazar // Angewandte Chemie International Edition. — 2015. — Vol. 54, № 11. — P. 3431–3448.

<sup>5</sup> Wang, J. Design principles for NASICON super-ionic conductors / J. Wang, T. He, X. Yang, Z. Cai, Y. Wang, V. Lacivita, H. Kim, B. Ouyang, G. Ceder // Nature Communications. — 2023. — Vol. 14. — P. 5210.

**Степень разработанности темы исследования.** На сегодняшний день в литературе накоплен обширный массив работ, посвящённых исследованию ионного транспорта в фосфатах и силикатах со структурой типа NASICON. В то же время другим системам, например молибдатным, уделено гораздо меньше внимания. Для шеелитоподобных оксидов основные исследования касались протонной и кислородной проводимости, тогда как сведения о подвижности щелочных металлов гораздо более скудны и противоречивы.

**Цель работы.** Основной целью работы являлось выявление на уровне элементарных атомных перескоков механизмов катионного транспорта в сложных молибдатах и вольфраматах натрия, а также установление влияния структурных и зарядовых факторов на транспортные характеристики исследуемых материалов.

**Задачи настоящей работы** состояли в следующем:

1. Определить основные пути миграции ионов натрия в соединениях со структурой типа NASICON, в частности в сложных оксидах  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $x = 0.1-0.4$ ),  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$  ( $x = 0.4-0.6$ ) и  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $x = 0.1-0.5$ ).
2. Выявить влияние числа вакансий в натриевой подрешётке и размера трёхвалентных катионов на подвижность ионов натрия в указанных оксидах.
3. Установить наиболее вероятные пути диффузии атомов Na в шеелитоподобных молибдатах  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , и оценить параметры ионного транспорта: величину энергии активации и характерные частоты элементарных атомных перескоков.
4. Исследовать механизмы катионного транспорта в шеелитоподобных оксидах  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$ ), а также в твёрдых растворах  $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1$ ) на их основе.
5. Определить роль структурных и зарядовых факторов в формировании транспортных свойств исследуемых соединений  $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$ ).

**Объектами** исследования являются сложные оксиды со структурой типа шеелит и NASICON.

**Предметом** исследования является диффузия катионов в сложнооксидных системах.

**Научная новизна.** В работе методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые экспериментально установлены механизмы диффузии атомов натрия в сложнооксидных соединениях молибдена и вольфрама. Выявлены наиболее вероятные пути движения, а также определены ключевые транспортные характеристики: энергия

активация и характерные частоты элементарных атомных перескоков. Научная новизна диссертационной работы отражена в следующих **положениях, выносимых на защиту:**

1. В NASICON-подобных соединениях  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$  для  $X = \text{Mo}$  и  $0.4 \leq x \leq 0.6$  для  $X = \text{W}$ ) и  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) диффузия катионов осуществляется посредством трансляционных перескоков по узлам  $6b \leftrightarrow 6b$  через промежуточную позицию  $18e$ .

2. Увеличение количества вакансий в натриевой подрешётке способствует росту ионной подвижности в исследуемых оксидах. Внедрение в кристаллический каркас ионов с бóльшим радиусом приводит к понижению энергетических барьеров для элементарных атомных перескоков от  $E_a = 0.8\text{--}0.9$  эВ для Al-содержащих составов до  $\approx 0.7$  эВ для  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ .

3. Атомная диффузия в шеелитоподобных молибдатах  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  происходит по спиралевидным каналам в плоскости  $bc$ . Частота ионных скачков составляет  $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$  при  $T \approx 750 \text{ K}$ , а величина энергии активации  $\approx 1.2$  и  $1.1$  эВ для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , соответственно. Помимо диффузии на далёкие расстояния, в  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  наблюдаются более быстрые локализованные атомные перескоки с  $E_a \approx 0.5$  эВ.

4. Механизм катионного транспорта в шеелитоподобных оксидах  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$ ), а также в твёрдых растворах  $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1$ ) на их основе определяется атомными перескоками между эквивалентными позициями Na2 ( $16f$ ) и через «двухпозиционный» обмен  $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$ . В то же время прямые скачки между узлами Na1 ( $4a$ ) менее вероятны.

5. Для всех исследованных соединений  $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) ионная динамика ускоряется в ряду  $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$  и с ростом  $x$  (т.е. с увеличением количества вакансий в натриевой подрешётке).

**Научная и практическая значимость работы.** Представленные в диссертационной работе результаты по структурным и транспортным характеристикам могут быть использованы в качестве справочной информации при создании материалов с заданными свойствами. Полученные закономерности по формированию транспортных свойств углубляют понимание механизмов катионной диффузии в сложных оксидных системах, внося значимый вклад в развитие представлений о динамических процессах в конденсированных средах.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается тщательной аттестацией образцов, применением хорошо апробированных методов регистрации ЯМР-спектров и измерения скорости спин-решёточной релаксации ядерной намагниченности, корректностью обработки экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных различными методами, как между собой, так и с литературными данными. Результаты работы подтверждены публикациями в

рецензируемых научных журналах, индексируемых в российских (RCSI и РИНЦ) и международных (Scopus и Web of Science) базах данных, а также докладами на российских и международных конференциях.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных задач было проведено комплексное исследование указанных соединений. Основным методом исследования являлась ЯМР-спектроскопия. Структурные данные были получены с помощью рентгеновской дифракции. Кроме того, для верификации результатов, полученных в ЯМР-экспериментах (т.е. на атомарном уровне), были выполнены измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии (т.е. на «макромасштабе»), а также проведено сопоставление с результатами *ab initio* расчётов.

**Личный вклад автора.** Постановка цели и задач исследования и формирование общей научной концепции диссертационной работы проводилось диссертантом совместно с научным руководителем А.Л. Бузлуковым. Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении ЯМР-экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов. Обобщение данных по ЯМР и результатов других исследований и их оформление для публикаций проводилось совместно с соавторами работ. Синтез образцов проведён сотрудниками ИХТТ УрО РАН, БИП СО РАН и ИНХ СО РАН. Результаты рентгеноструктурного анализа, первопринципных расчётов и экспериментов по импедансной спектроскопии, используемые в диссертационной работе в качестве вспомогательных данных, были получены соавторами опубликованных работ из ИХТТ УрО РАН, ИЕНиМ УрФУ и ИФМ УрО РАН.

**Апробация результатов.** Материалы диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: XXIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application” (Казань, КФУ, 2023 г.); 20<sup>th</sup> International School-Conference, Magnetic resonance and its applications (Spinus) (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2023 г.); 7<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists, Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science (Москва, Сколтех, 2022 г.); Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022» (Екатеринбург, Россия, 2022г.); VIII Международной молодёжной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. (Екатеринбург, УрФУ, 2021 г.)

**Соответствие паспорту специальности.** Содержание диссертационной работы соответствует пункту: 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и

давления» и пункту 7 «Теоретические расчёты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твёрдых тел» Паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным пунктом 14 Положения о присуждении учёных степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

**Публикации по результатам работы.** Основные результаты, представленные в данной работе, изложены в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, включённых в перечень ВАК и индексируемых в российских международных базах данных [A1–A4].

**Объём и структура диссертации.** Работа состоит из введения, четырёх глав и заключения. Общий объём диссертации составляет 155 страниц, включая 18 таблиц и 55 рисунков. Список литературы насчитывает 128 наименований.

### **Содержание работы**

Во **введении** обсуждается актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, показаны её новизна, научная и практическая значимость; представлены положения, выносимые на защиту. Введение также включает методологию и методы исследования, сведения о степени достоверности и апробации результатов.

В **первой главе** рассмотрены структурные типы исследуемых соединений. Приведён обзор современных представлений о механизмах атомной диффузии в указанных системах, а также описаны основные используемые методы улучшения их транспортных характеристик.

Во **второй главе** изложены методы синтеза исследуемых образцов, а также методики, применявшиеся при их изучении. Особое внимание уделено принципам ЯМР-спектроскопии: физическим основам метода, устройству спектрометра и методикам, используемым для исследования диффузионных процессов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования атомного движения в соединениях со структурой типа NASICON. Установлены механизмы катионной диффузии в соединениях  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) и  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ , а также определены ключевые транспортные характеристики: характерные частоты и энергия активации атомных перескоков.

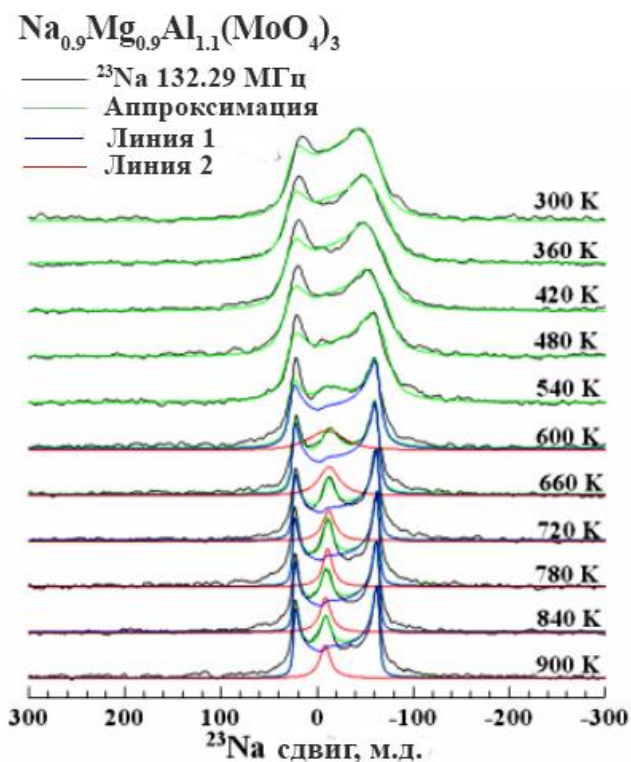


Рисунок 1 – Температурная эволюция спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$

Образцы  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) были синтезированы твердофазными методами, что позволило получить указанные оксиды в широкой области гомогенности ( $x = 0.1\text{--}0.4$  для  $X = \text{Mo}$  и  $0.4\text{--}0.6$  для  $X = \text{W}$ ). Для исследования ионной динамики в составах  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) были проведены эксперименты по импедансной спектроскопии. Величина электропроводности составляет  $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 770 \text{ К}$  и достигает значений  $\approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 920 \text{ К}$ . Для прояснения механизмов диффузии были получены спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$ . Внешний вид спектров показан на рисунке 1. Температурные зависимости параметров ЯМР, полученных после аппроксимации экспериментальных

данных, представлены на рисунке 2. Температурная эволюция спектров характеризуется резким уменьшением величины дипольного уширения,  $\Delta\nu$ , при  $T > 500 \text{ К}$ . Такое поведение типично для систем с быстрой атомной диффузией<sup>6</sup> и обусловлено усреднением диполь-дипольного взаимодействия. «Динамическое» сужение ЯМР-спектра ожидается при температуре, при которой частота ионных скачков,  $\tau_d^{-1}$ , становится сопоставимой с шириной линии «жесткой решетки», т.е.  $\tau_d^{-1} \approx 2\pi\Delta\nu_{\text{RL}}$ <sup>7</sup>. В случае  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) значение  $\Delta\nu_{\text{RL}} \approx 2 \text{ кГц}$ , что даёт оценку  $\tau_d^{-1} \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$  при  $T \approx 500 \text{ К}$ . Кроме частоты ионных перескоков, анализ температурной зависимости  $\Delta\nu(T)$  позволяет оценить энергию активации атомной диффузии. Известный метод оценки, предложенный Уо и Фединым<sup>8</sup>, даёт величины  $E_a \approx 0.8$  и  $0.9 \text{ эВ}$  для составов с  $x = 0.1$  и  $0.5$ , соответственно.

Интересной особенностью ЯМР-спектров является возникновение дополнительной спектральной компоненты при  $T \approx 550$  и  $650 \text{ К}$  для образцов с  $x = 0.1$  и  $0.5$ , соответственно. Появление подобного сигнала может быть объяснено в рамках нескольких сценариев. Согласно простейшему в структуре соединений возникают «особые» позиции с ближайшим окружением, отличным от «регулярного» в узлах  $6b$ .

<sup>6</sup> Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism / A. Abragam. — Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1961. — P. 599.

<sup>7</sup> Slichter, C.P. Principles of Magnetic Resonance / C. P. Slichter. — Harper and Row, 1981.

<sup>8</sup> Waugh, J. S. On the Determination of Hindered Rotation Barriers in Solids / J. S. Waugh, E. I. Fedin // Soviet Physics Solid State. — 1963. — Vol. 4. — P. 1633–1636.

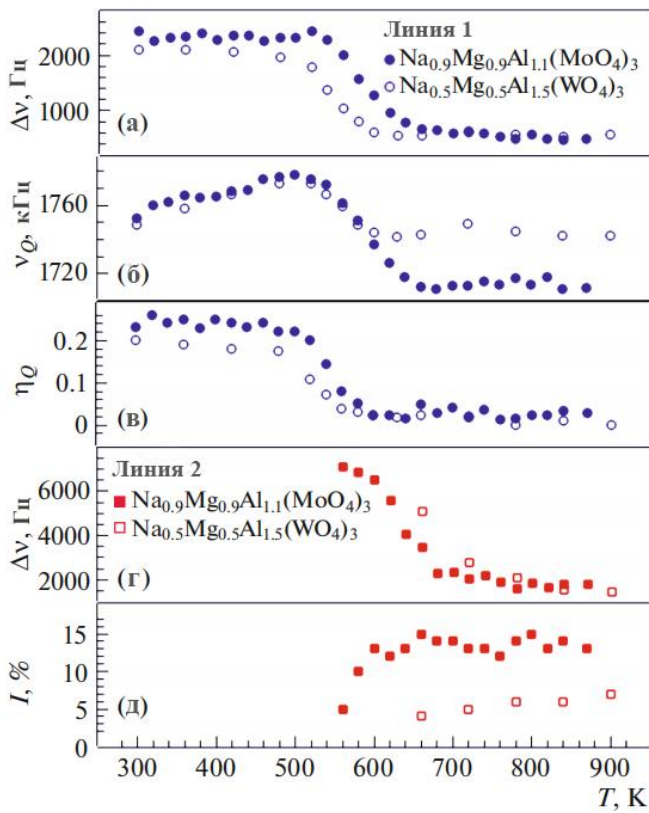


Рисунок 2 – Температурное поведение параметров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в образцах  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  (сплошные символы) и  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$  (пустые символы). Показаны зависимости: дипольного уширения (а); квадрупольной частоты (б) и параметра асимметрии (в) для основной спектральной компоненты (синие символы), а также поведение ширины линии (г) и интенсивности (д) дополнительного ЯМР-сигнала

«особых» позиций, которые играют роль ловушек. В качестве таких ловушек выступают, наиболее вероятно, позиции  $\text{Na}_{\text{Mg}}$ , координированные двумя атомами Mg ( $\text{Mg}-\text{Na}-\text{Mg}$ ). В пользу данной гипотезы говорят сразу два аргумента. Во-первых, вероятность появления таких локальных координаций согласуется с интенсивностью дополнительного сигнала,  $I$ , возникающего на спектрах ЯМР в области высоких температур:  $\approx 5\%$  для состава с  $x = 0.5$  и  $\approx 15\%$  для состава с  $x = 0.1$ . Действительно, ближайшее натриевое окружение сформировано ионами двух типов:  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, возможно возникновение трёх вариантов локального окружения:  $\text{Na}_{\text{Mg}}$ ,  $\text{Na}_{\text{MgAl}}$  и  $\text{Na}_{\text{Al}}$ . Простейший статистический анализ даёт для вероятностей формирования координаций  $\text{Na}_{\text{Mg}}$ ,  $\text{Na}_{\text{MgAl}}$  и  $\text{Na}_{\text{Al}}$  значения 0.06, 0.38 и 0.56 для состава  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ ; и 0.2, 0.5 и 0.3 для образца  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ . Во-вторых, первопринципные расчёты свидетельствуют о том, что барьер для скачка натрия из позиции  $\text{Na}_{\text{Al}}$  в позицию  $\text{Na}_{\text{Mg}}$  меньше аналогичной величины для обратного перескока, что объясняется разницей в энергиях формирования вакансий в позициях с различным окружением.

Из литературных данных известно, что структура родственных силикофосфатов  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  существенно изменяется с увеличением температуры. Такие локальные искажения могут приводить к появлению «особых» позиций натрия, дающих дополнительный сигнал на ЯМР-спектрах. Стоит также отметить, что дополнительная линия появляется в области температур, где уже присутствуют трансляционные перескоки атомов натрия (на шкале частот ЯМР), а наблюдаемое уменьшение её ширины (см. рисунок 2г), вероятнее всего, обусловлено усреднением диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий, вследствие диффузии натрия. На основании этих фактов мы можем предполагать «динамическую» природу этого сигнала, которая связана с возникновением локализованных перескоков атомов натрия вблизи

В итоге, для соединений  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) была установлена следующая картина ионного транспорта: с повышением температуры первыми начинают двигаться атомы натрия, находящиеся в позициях  $\text{Na}_{\text{Al}}$  и  $\text{Na}_{\text{MgAl}}$ . Перескоки между этими узлами приводят к появлению диффузии натрия. Частота этих скачков достигает величины  $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$  при  $T \approx 450$  и  $550 \text{ K}$  для составов с  $x = 0.5$  и  $0.1$ , соответственно, а энергия активации составляет примерно  $0.8\text{--}0.9 \text{ эВ}$ . Атомы в позициях  $\text{Na}_{\text{Mg}}$  остаются неподвижными вплоть до температур  $\approx 550 \text{ K}$  для  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\approx 650 \text{ K}$  для  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ . При достижении указанных температур возле этих позиций начинают происходить локализованные перескоки (наиболее вероятно  $6b \leftrightarrow 18e$ ), которые приводят к возникновению дополнительной линии на спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$ . С дальнейшим повышением температуры энергия скачка становится достаточной, чтобы покинуть ловушку и совершить полноценный перескок в соседнюю позицию. Однако стоит отметить, что разница в вероятностях локального скачка вблизи ловушки и полного перескока  $6b \leftrightarrow 6b$  сохраняется вплоть до самых высоких температур, поскольку дополнительная линия присутствует на спектрах вплоть до  $T = 900 \text{ K}$ .

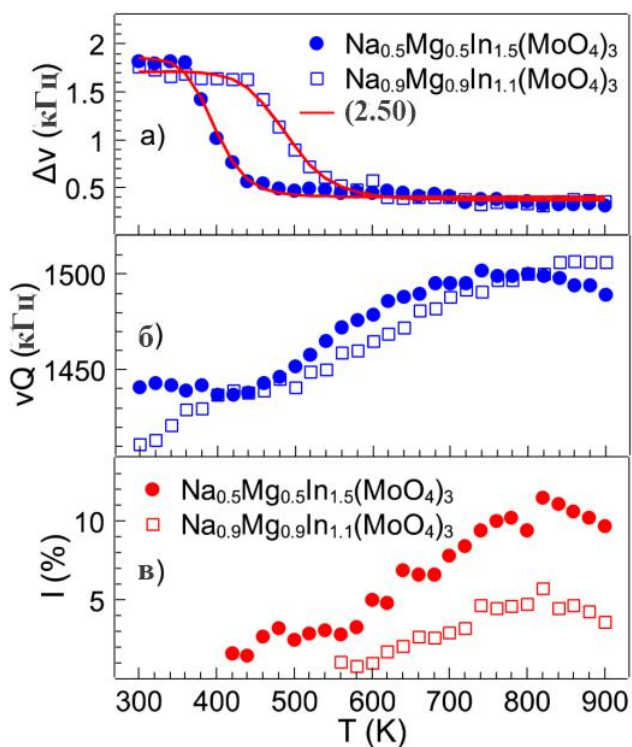


Рисунок 3 – Температурные зависимости параметров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  (сплошные кружки) и  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  (пустые квадраты) в диапазоне температур 300 – 900 К. На рисунках (а) и (б) показаны температурные зависимости дипольного уширения линии  $\Delta\nu$  и квадрупольной частоты  $\nu_Q$ . На рисунке (в) представлены данные по интенсивности дополнительного сигнала ЯМР, возникающего с ростом температуры

Следующим этапом работы стало исследование родственных молибдатов, в которых было произведено изовалентное замещение ионов  $\text{Al}^{3+}$  на больший по размеру  $\text{In}^{3+}$ . Целью такой замены было целенаправленное искажение локальной структуры и исследование его влияния на транспортные свойства. Для соединений  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $x = 0.1\text{--}0.5$ ) полученные спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  качественно аналогичны спектрам алюмосодержащих оксидов. Температурные зависимости параметров, полученные после обработки экспериментальных данных, представлены на рисунке 3. Можно отметить, что все «динамические» изменения спектров смещены в область более низких температур, что свидетельствует о более быстрой ионной динамике. Из анализа температурной зависимости дипольного уширения ЯМР-линии можно оценить параметры

атомного движения:  $\tau_d^{-1} \sim 10^3 - 10^4 \text{ c}^{-1}$  при  $T \approx 350-400 \text{ K}$  для  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\approx 450-500 \text{ K}$  для  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ . Оценка по методу Уо и Федина даёт величину  $E_a \approx 0.6$  и  $0.7 \text{ эВ}$  для образцов с  $x = 0.5$  и  $0.1$ , соответственно. Более точную оценку можно получить с помощью метода, описанного в работе<sup>9</sup>. Полученные оценки  $E_a \approx 0.69$  и  $0.72 \text{ эВ}$  для соединений с  $x = 0.5$  и  $0.1$ , соответственно, хорошо согласуются с данными по импедансной спектроскопии, а также с результатами DFT расчётов, где вычисленные барьеры находятся в диапазоне  $0.65-0.75 \text{ эВ}$ .

Как и в случае составов с алюминием, спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для индийсодержащих

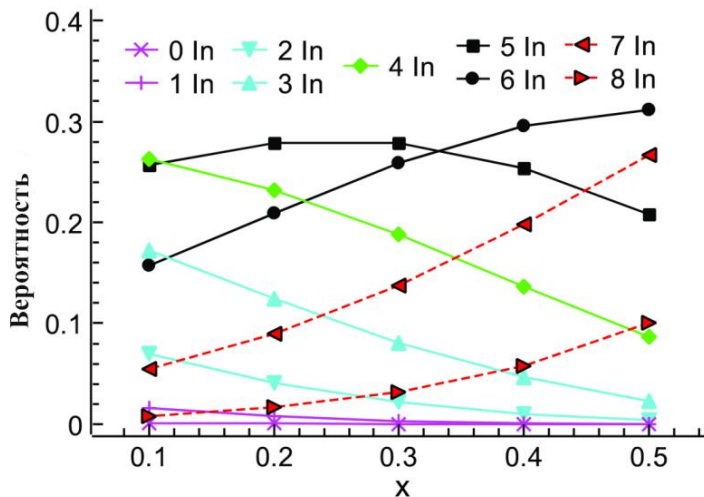


Рисунок 4 – Вероятность нахождения конкретного числа атомов индия в ближайшем окружении натрия в  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$

соединений характеризуются появлением дополнительной компоненты. Её относительная интенсивность увеличивается с ростом температуры и достигает некоторого плато при  $T = 800-900 \text{ K}$ . Максимальные значения интенсивности составляют  $\approx 5\%$  для  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\approx 10-15\%$  для  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$ . Можно было бы ожидать, что качественно аналогичные сигналы в Al- и In-содержащих соединениях имеют одинаковую

природу. Однако для индиевого аналога статистический анализ не выявляет корреляции между интенсивностью этой дополнительной линии и определённым типом ближайшего катионного окружения. Тем не менее если включить в анализ вторую координационную сферу натрия, то появляется чёткая корреляция между интенсивностью возникающей линии и вероятностью формирования локальных координаций, обогащённых индием (см. рисунок 4). На основании этого мы можем предполагать, что в исследованных молибдатах природа возникновения дополнительного ЯМР-сигнала обусловлена одними и теми же эффектами, а именно возникновением локализованных перескоков натрия вблизи «ловушек». Однако, в случае In-содержащих оксидов роль ловушек играют уже не «магниево» пары, а большие по объёму кластеры, богатые индием. Для более детальных выводов требуется проведение дополнительных исследований, которые позволили бы экспериментально обнаружить столь маломасштабные (на уровне локальных атомных смещений) и слабовыраженные (менее 15% от всех атомов Na) эффекты, что, очевидно, выходит за рамки настоящей работы. Кроме того, данный результат никак не влияет на основные выводы исследований.

<sup>9</sup> Hendrickson, J. R. A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids / J. R. Hendrickson, P. J. Bray // Journal of Magnetic Resonance. — 1969. — Vol. 9, № 3. — P. 341–357.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы. Исследование Al- и In-содержащих молибдатов со структурой типа NASICON показало, что увеличение количества вакансий в подрешётке натрия существенно повышает ионную подвижность. Замена алюминия на более крупный индий приводит к дополнительному ускорению ионной динамики. Несмотря на то, что подвижность  $\text{Na}^+$  в этих молибдатах ниже, чем в «классических» силикофосфатах  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ , обнаруженные значения электропроводности ( $\sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $T > 800 \text{ К}$ ) и энергии активации ( $E_a \approx 0.7 \text{ эВ}$ ) делают их перспективными материалами для дальнейших исследований и возможного практического применения.

В **четвёртой главе** исследованы механизмы ионного транспорта в шеелитоподобных соединениях  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  с  $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$ ;  $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$ .

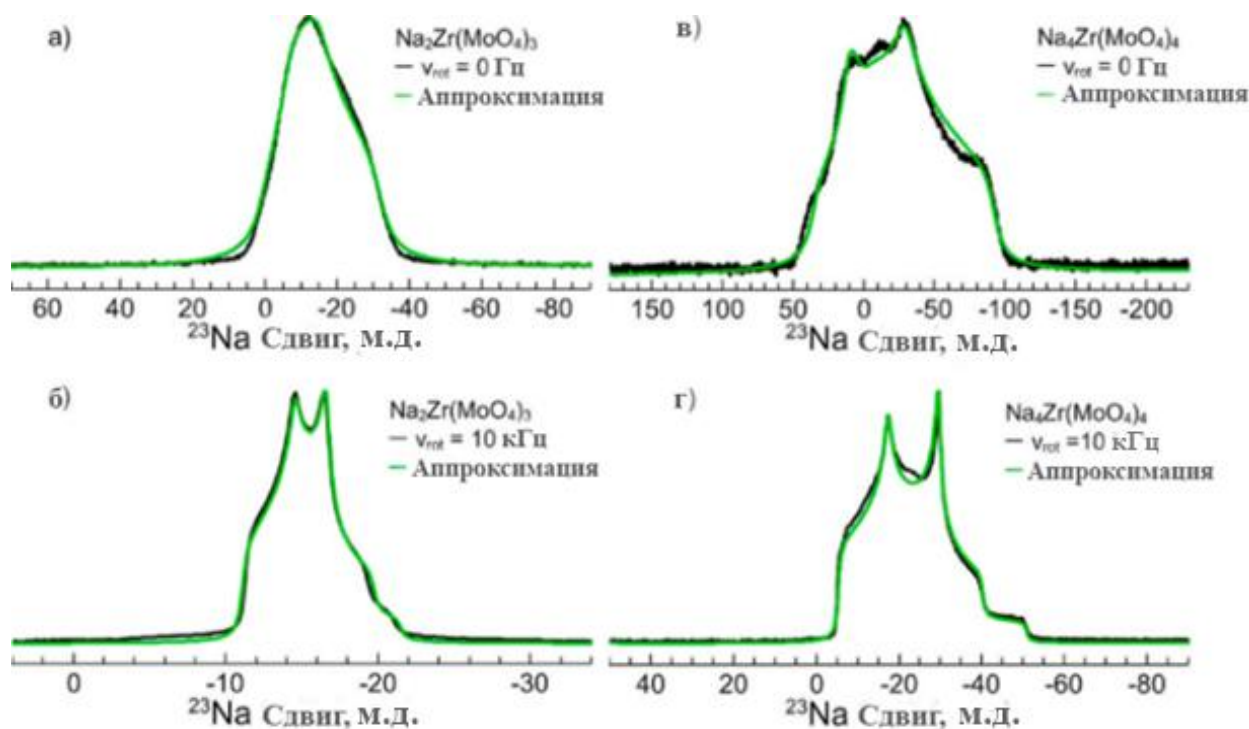


Рисунок 5 –  $^{23}\text{Na}$  MAS ЯМР спектры, полученные на резонансной частоте  $\nu_0 = 105.82 \text{ МГц}$  для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  (а, б) и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  (в, г) с частотами вращения MAS:  $\nu_{\text{rot}} = 0$  (а, в) и  $10 \text{ кГц}$  (б, г), соответственно. Экспериментальные данные изображены чёрными линиями, зелёные линии – результат аппроксимации в рамках модели «Quad 2<sup>nd</sup>»

Для соединений  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  электропроводность практически совпадает во всём температурном диапазоне и достигает значений  $\approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $T = 770 \text{ К}$ ,  $E_a \approx 1.23-1.27 \text{ эВ}$ . В плане ЯМР-исследований, в первую очередь было проведено сравнение спектров, записанных в статическом режиме и с вращением образца под магическим углом (MAS ЯМР). Это связано с тем, что, в отличие от NASICON-подобных оксидов, в указанных шеелитоподобных молибдатах не получается однозначно дифференцировать вклад различных взаимодействий в общую форму

спектра. Однако анализ изменений спектра ЯМР  $^{23}\text{Na}$  при вращении под магическим углом (см. рисунок 5) позволяет выявить доминирующие взаимодействия, поскольку разные взаимодействия по-разному проявляются при таком вращении. Проведённые

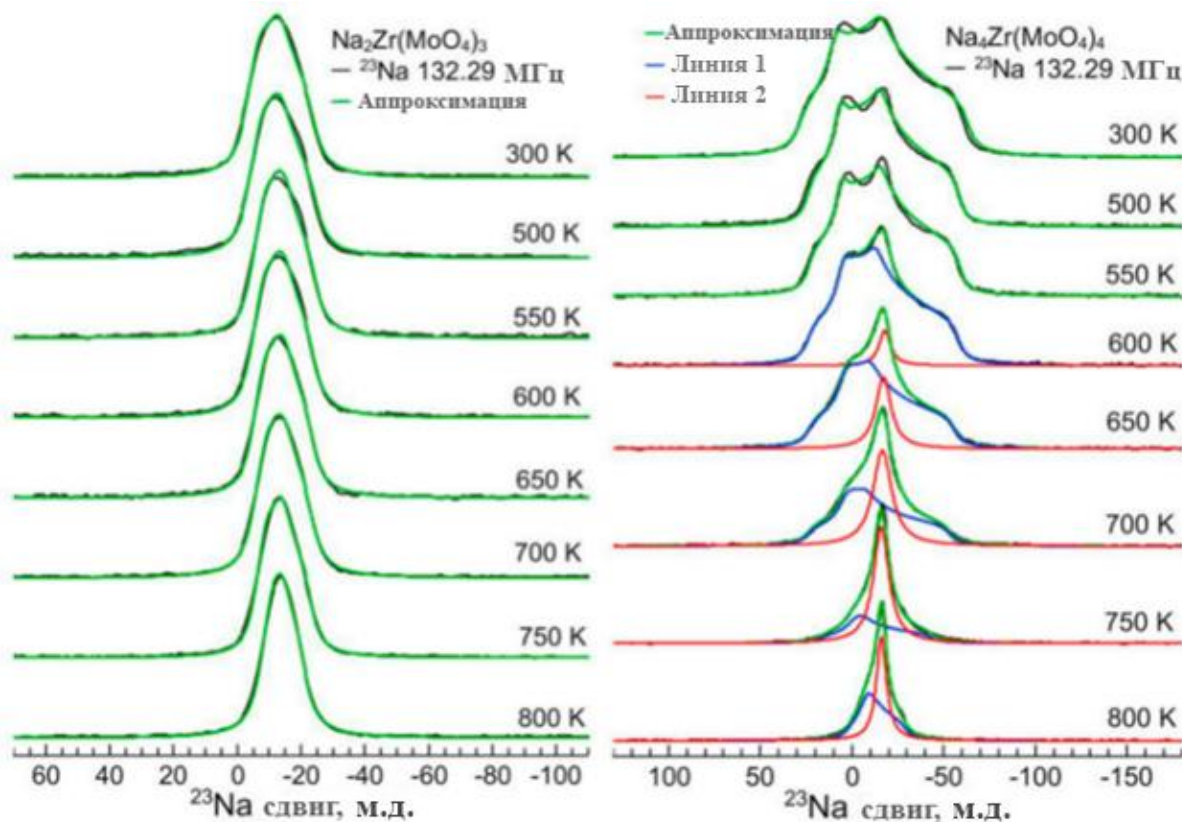


Рисунок 6 – Температурная эволюция ЯМР-спектров  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ .

Экспериментальные данные показаны чёрным, зелёные линии – результат аппроксимации спектров, синие и красные линии соответствуют двум различным спектральным компонентам

эксперименты свидетельствуют, что основным фактором, определяющим форму спектра ЯМР  $^{23}\text{Na}$ , являются квадрупольные эффекты второго порядка. Параметры квадрупольного взаимодействия, полученные при аппроксимации спектров, составляют:  $\nu_Q \approx 0.7$  МГц,  $\eta_Q = 0.65 \pm 0.06$  для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\nu_Q \approx 1.4$  МГц,  $\eta_Q = 0.53 \pm 0.07$  для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ . Эти значения близки к величинам, полученным в *ab initio* расчётах.

На рисунке 6 представлена температурная эволюция спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для обоих составов. Для соединения  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  во всём температурном диапазоне спектры можно представить как одиночную линию, которая слабо изменяется с ростом температуры вплоть до  $T \approx 750$  К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение значения квадрупольной частоты (см. рисунок 7а), которое, вероятно, связано с изменениями компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП) вследствие скачков ионов натрия. Сходное температурное поведение  $\nu_Q(T)$  наблюдается также и в системе  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , причём температура начала уменьшения величины  $\nu_Q$  даже несколько ниже ( $T \approx 720$  К). В общем случае «динамические» изменения спектра можно ожидать при температуре, при которой частота ионных перескоков становится сопоставимой с характеристической частотой взаимодействия,

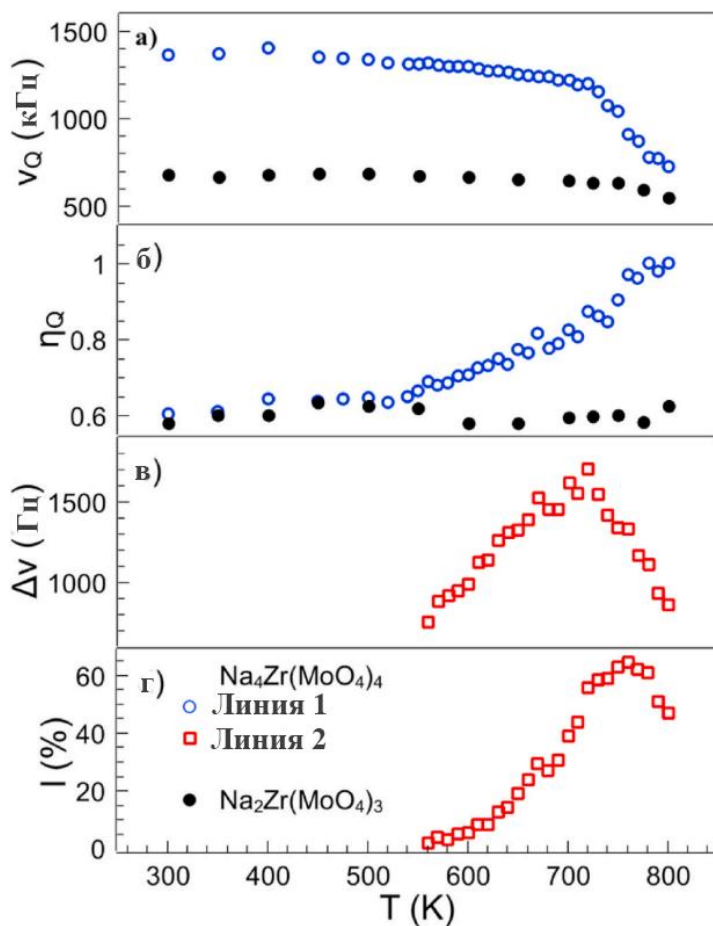


Рисунок 7 – Температурная зависимость параметров спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$ . Поведение квадрупольной частоты (а) и параметра асимметрии тензора ГЭП (б) показаны сплошными чёрными и пустыми синими символами, соответствующими  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и линии 1 в  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , соответственно. Красные символы представляют ширину линии (в) и относительную интенсивность (г) дополнительной линии ЯМР, возникающей в  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  при  $T > 550$  К

при температурах выше 550 К появляется дополнительная узкая линия. Одной из возможных причин её появления может быть смещение атомов натрия из их регулярных позиций. Действительно, если внимательно рассмотреть ближайшее окружение натрия, то можно отметить, что с внешней стороны натриевых каналов размещены крупные, высокозаряженные ионы, в то время как с внутренней стороны пространство практически не заполнено (см. рисунок 8). Кроме того, сами октаэдры  $\text{NaO}_6$  искажены и развёрнуты своей наибольшей по площади гранью именно в сторону этой пустой области. Такое сочетание факторов создаёт предпосылки для «выдавливания» ионов натрия в направлении межканального пространства. Однако данная модель не позволяет исчерпывающе объяснить все экспериментальные результаты. Одним из противоречий

определяющего внешний вид спектра «жёсткой решётки». Проведённые эксперименты свидетельствуют, что основным фактором, определяющим форму спектра ЯМР  $^{23}\text{Na}$ , являются квадрупольные эффекты второго порядка. Беря в расчёт значение  $\nu_Q^{(2)}_{\text{RL}} \approx 0.7$  МГц и 1.4 МГц, можно получить оценки частоты атомных перескоков  $\sim 10^4$  с $^{-1}$  при  $T \approx 750$  и  $\approx 720$  К для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , соответственно<sup>10</sup>. Из закона Аррениуса:  $\tau_d^{-1} = \tau_{d0}^{-1} \exp(-E_a/k_B T)$ , — и предположения, что величина  $\tau_{d0}^{-1} \sim 10^{11} - 10^{13}$  с $^{-1}$ , можно оценить  $E_a = 1.0 - 1.1$  эВ для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\approx 1.2$  эВ для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ . Полученные оценки хорошо согласуются как с результатами экспериментов по импедансной спектроскопии, так и с теоретическими расчётами.

Помимо основной спектральной компоненты на спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$

<sup>10</sup> Spiess, H. W. Molecular dynamics of solid polymers as revealed by deuterium NMR / H. W. Spiess // Colloid and Polymer Science. — 1983. — Vol. 261. — P. 193–209.

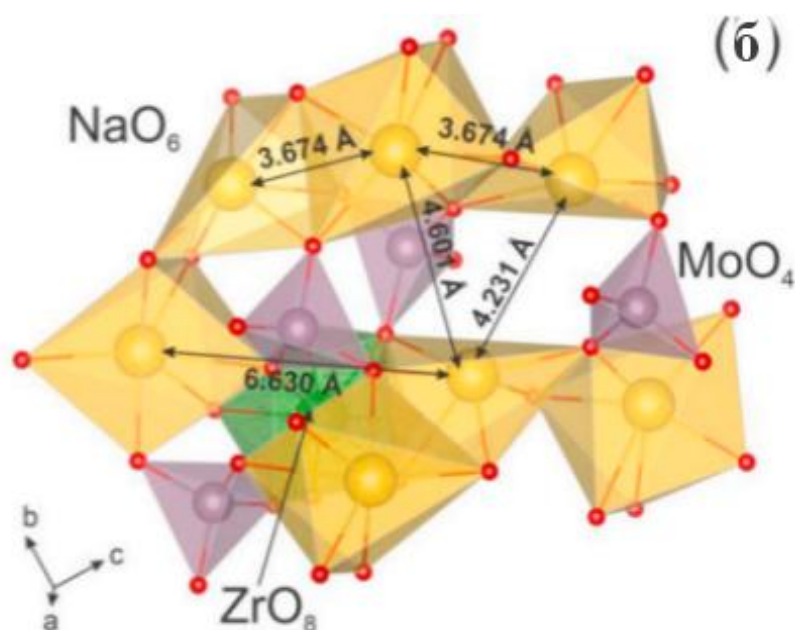


Рисунок 8 – Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  и межатомные расстояния Na-Na

является температурная зависимость относительной интенсивности дополнительной линии (см. рисунок 7г). В рамках предложенного «статического» сценария следовало бы ожидать монотонного изменения интенсивности. В действительности же наблюдается её экспоненциальный рост, который лучше соответствует болцмановской зависимости (характерной, например, для числа носителей в полупроводниках), что позволяет предположить некоторый «динамический» сценарий. Для прояснения ситуации были

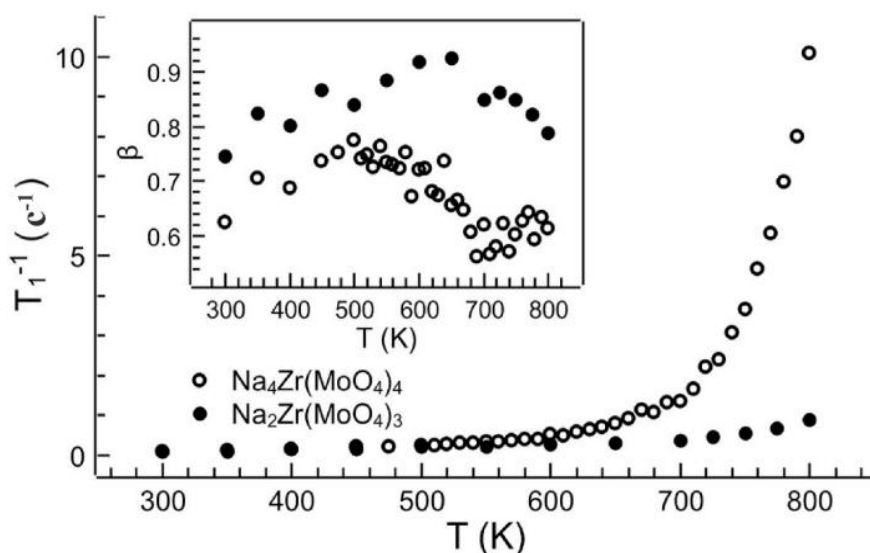


Рисунок 9 – Температурная зависимость скорости спин-решёточной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$ ,  $T_1^{-1}$ , измеренной в температурном диапазоне 300 – 800 К: чёрные сплошные и пустые кружки относятся к составам  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , соответственно

проведены измерения скоростей спин-решёточной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$ ,  $T_1^{-1}$ .

Температурные зависимости скорости спин-решёточной релаксации, измеренные на частоте 132.29 МГц в диапазоне температур 300–800 К для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , показаны на рисунке 9. Во всём исследованном интервале температур восстановление ядерной намагниченности после инвертирующего импульса характеризуется

неэкспоненциальным поведением. Описание  $M_z(t)$  требует, как минимум, двух экспонент с разными весами. В нашем случае данные по  $M_z(t)$  были обработаны

«растянутой» экспонентой<sup>11</sup>. Как видно из представленных данных, в обоих образцах  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  значения  $T_1^{-1}$  при  $T < 600$  К практически совпадают, а с дальнейшим повышением температуры наблюдается существенное увеличение скорости релаксации в соединении  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ . Поскольку параметры диффузии ионов натрия в исследуемых оксидах весьма близки, наблюдаемое различие в зависимостях  $T_1^{-1}(T)$  для двух составов позволяет предполагать существование в  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  дополнительного, более быстрого динамического процесса, проявляющегося при температурах  $T > 600$  К.

Как известно, атомная диффузия приводит к возникновению максимума скорости ядерной спин-решёточной релаксации на зависимости  $T_1^{-1}(T^{-1})$  при температуре, при

которой частота атомных перескоков становится сравнимой с резонансной частотой:  $\omega_0\tau_d \approx 1$ . Наклоны линейных участков графика в координатах  $\ln T_1^{-1}$  от  $T^{-1}$  в области высоких и низких температур равны  $E_a/k_B$  и  $-E_a/k_B$ , соответственно<sup>12</sup>.

Полулогарифмический аррениусовский график  $T_1^{-1}$  от  $1000/T$  для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  приведён на рисунке 10. Как видно из представленных данных, зависимость  $T_1^{-1}(T^{-1})$  обнаруживает два линейных участка в температурных интервалах 590–700

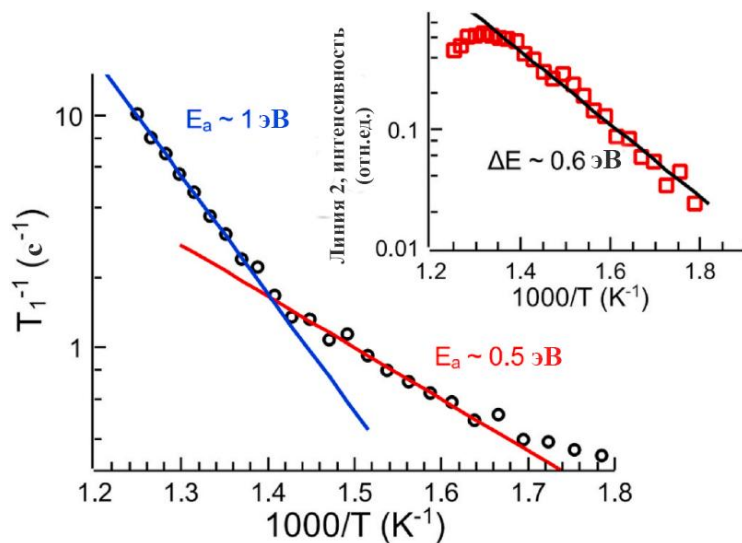


Рисунок 10 – Зависимость  $T_1^{-1}$  от  $1000/T$  для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ . Вставка: температурная зависимость относительной интенсивности дополнительной ЯМР-линии, возникающей при  $T > 550$  К

и 700–800 К. Оценка энергии активации для высокотемпературного участка даёт значение  $\sim 1$  эВ, что хорошо согласуется с величиной  $E_a$ , полученной независимыми методами, включая результаты по импедансной спектроскопии и анализ температурного поведения спектральных линий. Таким образом, рост скорости релаксации при  $T > 700$  К, как и изменение параметров квадрупольного взаимодействия при  $T > 720$  К, обусловлены, очевидно, одним динамическим процессом – диффузией атомов натрия на далёкие расстояния. Температурный интервал 590–700 К характеризуется другим значением  $E_a \approx 0.5$  эВ. Согласно DFT расчётам близкое значение  $E_a = 0.64$  эВ ожидается для межканальных атомных перескоков. Кроме того, схожая величина  $\Delta E \approx 0.6$  эВ (см. вставку рисунка 10) получается из аппроксимации температурной зависимости интенсивности дополнительной ЯМР линии выражением  $I \sim \exp(-\Delta E/k_B T)$ , где  $\Delta E$

<sup>11</sup> Wilkening, M. Heterogeneous lithium diffusion in nanocrystalline  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  composites / M. Wilkening, S. Indris, P. Heitjans // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2003. — Vol. 5, № 11. — P. 2225–2231.

<sup>12</sup> Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound // Physical Review. — 1948. — Vol. 73. — P. 679–715.

определяет разницу между возбуждённым (подвижные атомы) и основным (статические на шкале частот ЯМР) состояниями. Таким образом, полученные данные позволяют предполагать, что появление узкой спектральной компоненты на ЯМР спектре и рост скорости спин-решёточной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$  при  $580\text{ K} < T < 700\text{ K}$  обусловлены одним и тем же динамическим процессом. Следует, однако, отметить, что для обоих соединений  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  наблюдается практически одинаковая электропроводность во всём температурном диапазоне. Из этого можно заключить, что эти перескоки носят, наиболее вероятно, локальный характер и не дают вклада в общий электроперенос.

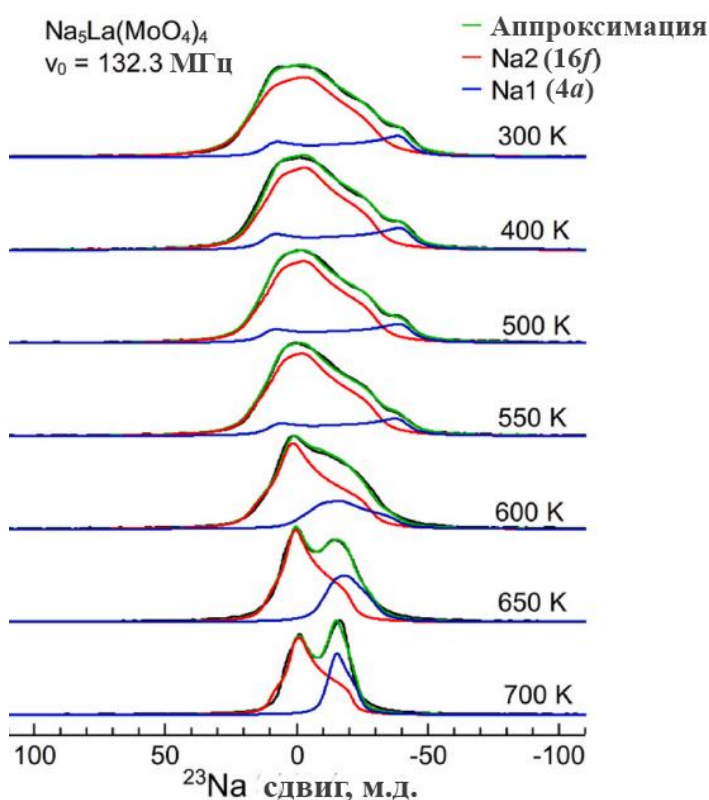


Рисунок 11 –  $^{23}\text{Na}$  ЯМР спектры, полученные для  $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$  в температурном диапазоне 300 – 700 К.

Чёрным цветом обозначены экспериментальные данные, зелёным – результат обработки спектров. Синие и красные линии – спектральные компоненты, соответствующие позициям натрия  $\text{Na1}(4a)$  и  $\text{Na2}(16f)$

двух сигналов, соответствующих двум неэквивалентным позициям натрия в структуре ( $16f$  и  $4a$ ). Значения квадрупольной частоты и параметров асимметрии тензора ГЭП составляют:  $\nu_Q \approx 1.3$  и  $1.0$  МГц,  $\eta_Q \approx 0.0$  и  $0.7$  для  $\text{Na1}(4a)$  и  $\text{Na2}(16f)$ , соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими расчётами. Температурные зависимости параметров ЯМР  $^{23}\text{Na}$ , полученные после аппроксимации экспериментальных данных, представлены на рисунке 12. По температуре начала «динамических» изменений спектра мы можем заключить, что ионная подвижность возрастает в ряду  $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$ . Из уравнения Аррениуса можно получить оценки величины  $E_a$  для диффузии

Следующим шагом стало исследование родственных соединений  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  с  $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$ . Их основной отличительной особенностью является возникновение второй кристаллографической позиции натрия, причём эта позиция расположена в той же области, в которой для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  предполагается наличие локализованных перескоков. В результате мы ожидали возникновение новых путей диффузии и улучшения транспортных свойств  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ . На рисунке 11 приведена температурная эволюция спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ . При комнатной температуре спектр можно описать как совокупность

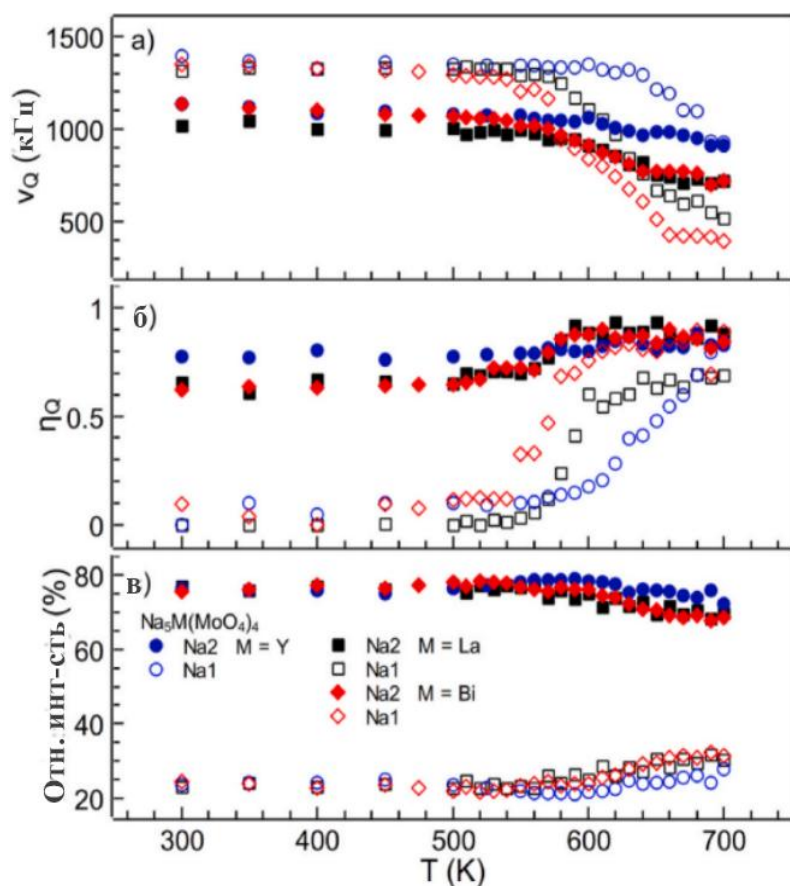


Рисунок 12 – Температурные зависимости квадрупольной частоты (а), параметра асимметрии тензора ГЭП (б) и относительной интенсивности (в) двух сигналов ЯМР в  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  в температурном диапазоне 300 – 700 К. Пустыми символами обозначены параметры ЯМР-линии для позиции Na1(4а), сплошными – для Na2(1бf)

натрия:  $\approx 1.1, 1.0$  и  $0.9$  эВ для составов с  $M = \text{Y}, \text{La}$  и  $\text{Bi}$ , соответственно. Эти значения не противоречат как результатам численных расчётов, так и данным по импедансной спектроскопии.

Заключительным этапом стало исследование твёрдых растворов на основе  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ . Целенаправленное создание достаточной концентрации вакансий в натриевой подрешётке является стандартным подходом к улучшению транспортных свойств материалов. Наиболее рациональный способ достичь этого – синтез твёрдых растворов состава  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ . По соображениям электронейтральности замещение  $M^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  должно приводить к образованию соответствующего количества вакансий. Между тем, близость кристаллических структур  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  будет, как ожидалось, способствовать синтезу таких соединений в широком диапазоне значений  $x$ . В результате были получены твёрдые растворы с  $x = 0.05, 0.075$  и  $0.1$ . Для этих составов были записаны спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$ . Анализ температурных зависимостей параметров ЯМР, полученных при обработке этих спектров (см. рисунок 13), позволяет сделать два основных вывода. Во-первых, в твёрдых растворах сохраняется тенденция увеличения ионной подвижности в ряду  $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$ . Во-вторых, скорость ионного транспорта растёт также с увеличением концентрации вакансий в натриевой подрешётке. Эти выводы согласуются и с результатами измерения электропроводности. Помимо определения транспортных характеристик, представляет значительный интерес детальное рассмотрение наиболее вероятных путей диффузии ионов натрия в  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ . Как указано ранее, модель, использованная для разложения ЯМР-спектров, предполагает наличие двух независимых сигналов от неэквивалентных позиций натрия Na1 и Na2 во всём исследованном температурном диапазоне. Отсутствие их слияния или появления

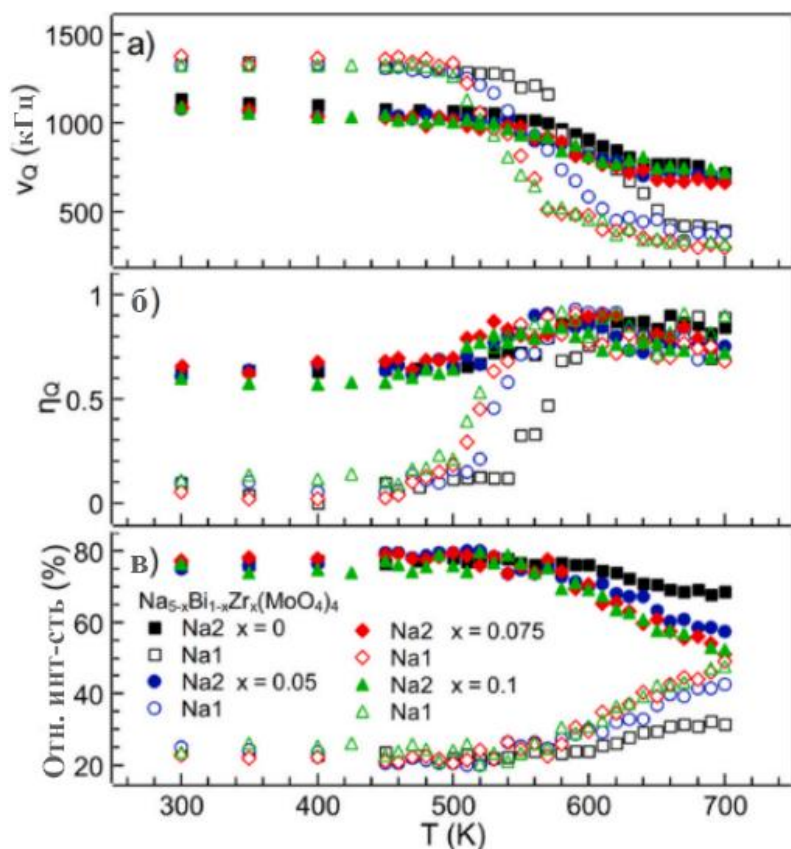


Рисунок 13 – Температурные зависимости квадрупольной частоты (а), параметра асимметрии тензора ГЭП (б) и относительной интенсивности (в) сигналов, соответствующих атомам натрия в позициях Na1 и Na2, в твёрдых растворах  $\text{Na}_{5-x}\text{Bi}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ )

дополнительных сигналов указывает на то, что ионные перескоки происходят независимо по двум «подрешёткам»: Na1(4a) и Na2(16f), – в то время как перескоки между ними Na1(4a)  $\leftrightarrow$  Na2(16f) практически отсутствуют (на шкале частот ЯМР). Однако подобный сценарий представляется маловероятным. Это следует уже из общих структурных соображений, если принять во внимание большие расстояния между ближайшими позициями Na1(4a). Кроме того, теоретические оценки энергетических барьеров также свидетельствуют в пользу большей вероятности скачков между неэквивалентными узлами Na1(4a)  $\leftrightarrow$  Na2(16f) по сравнению с перескоками Na1(4a)

$\leftrightarrow$  Na1(4a). Наконец, в рамках модели движения по независимым подрешёткам сложно объяснить наблюдаемую температурную зависимость относительных интенсивностей двух сигналов ЯМР. Как видно из рисунка 13, с ростом температуры интенсивность сигнала, соответствующего Na1(4a), возрастает. Если для недопированных соединений эти изменения относительно невелики и могут быть объяснены перераспределением атомов в подрешётках Na1(4a) и Na2(16f), то в случае твёрдых растворов интенсивность сигнала, соответствующего атомам Na1 достигает значений 40 – 50%.

Альтернативный подход предполагает, что спектры ЯМР при высоких температурах содержат третью компоненту, которая не может быть идентифицирована в явном виде. Пример соответствующей модели разложения приведён на рисунке 14. Появление дополнительной спектральной линии связано с динамическим обменом между двумя неэквивалентными позициями натрия. Данный сценарий, предполагающий такой «двухпозиционный» обмен, позволяет устранить упомянутые выше противоречия, в частности аномальную температурную зависимость интенсивности  $I(T)$ . В рамках этого сценария основной механизм диффузии натрия в  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  будет

обеспечиваться перескоками между неэквивалентными позициями  $\text{Na}_2(16f) \leftrightarrow \text{Na}_1(4a) \leftrightarrow \text{Na}_2(16f)$ , в то время как скачки  $\text{Na}_1(4a) \leftrightarrow \text{Na}_1(4a)$  будут гораздо менее вероятны.

Обобщая результаты ЯМР-экспериментов и измерений электропроводности, можно заключить, что ионная подвижность в молибдатах  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{La},$

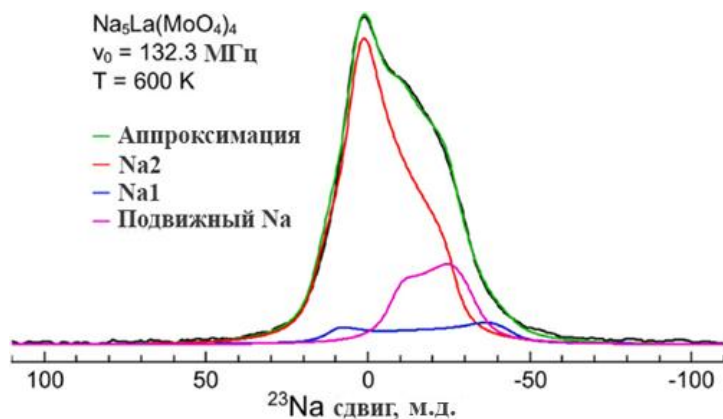


Рисунок 14 – Спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$  при  $T = 600$  К. Цветными линиями представлены спектральные компоненты

$\text{Y}, \text{Bi}; x = 0.0-0.1$ ) возрастает в ряду  $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$ . Кроме того, внедрение ионов циркония в катионную подрешётку обуславливает создание вакансий в позициях Na, что вызывает двукратный рост ионной проводимости. Частота элементарных атомных перескоков также возрастает с ростом  $x$ . Как следствие, для состава  $\text{Na}_{4.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$  величина  $\tau_d^{-1}$

достигает значений  $\sim 10^3 - 10^4 \text{ c}^{-1}$  уже при  $T \approx 450$  К. На основании DFT расчётов и данных ЯМР  $^{23}\text{Na}$  механизм диффузии ионов натрия определяется, наиболее вероятно, скачками между эквивалентными позициями  $\text{Na}_2(16f)$  и последовательными перескоками по схеме «двухпозиционного обмена»  $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$ . В то же время прямые перескоки между позициями  $\text{Na}_1(4a)$  маловероятны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы проведены комплексные экспериментальные и теоретические исследования механизмов катионного транспорта в ряде сложных молибдатов и вольфраматов натрия. Результаты исследований опубликованы в статьях [A1 – A4] в международных рецензируемых научных изданиях, а также в тезисах докладов российских и международных конференций. Обобщая полученный экспериментальный материал, можно выделить следующие основные результаты:

1. На основании результатов ЯМР-экспериментов были определены основные пути миграции ионов натрия в NASICON-подобных соединениях  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$  для  $X = \text{Mo}$  и  $0.4 \leq x \leq 0.6$  для  $X = \text{W}$ ) и  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). Показано, что диффузия катионов осуществляется посредством трансляционных перескоков по узлам  $6b \leftrightarrow 6b$  через промежуточную позицию  $18e$ . Обнаружен рост ионной подвижности при увеличении количества вакансий в натриевой подрешётке. Внедрение в кристаллический каркас ионов с большим радиусом также приводит к понижению энергетических барьеров для элементарных атомных перескоков от  $E_a \approx 0.8\text{--}0.9$  эВ для Al-содержащих составов до  $\approx 0.7$  эВ для  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ .
2. На основании ЯМР-данных установлены наиболее вероятные пути диффузии атомов Na в шеелитоподобных молибдатах  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , а также получены оценки основных параметров ионного транспорта. Выявлено, что атомная диффузия происходит по спиралевидным каналам в плоскости  $bc$ . Частота ионных перескоков составляет  $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$  при  $T \approx 750 \text{ K}$ , а величина энергии активации  $\approx 1.2$  и  $1.1$  эВ для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ , соответственно. Помимо диффузии на далёкие расстояния, в  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  обнаружены более быстрые локализованные атомные скачки с  $E_a \approx 0.5$  эВ.
3. Исследованы транспортные свойства шеелитоподобных оксидов  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) и твёрдых растворов  $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1$ ) на их основе. Прояснён механизм катионного транспорта, который определяется атомными перескоками между эквивалентными позициями Na2 ( $16f$ ) и через «двухпозиционный» обмен  $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$ , тогда как прямые скачки между узлами Na1 ( $4a$ ) менее вероятны. Прояснено влияние размерных и зарядовых факторов на динамику натрия. В частности, обнаружен рост ионной подвижности в ряду  $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$  и с увеличением количества вакансий в натриевой подрешётке.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

### Статьи

A1. Ионная подвижность в тройных молибдатах и вольфраматах натрия со структурой NASICON / А.Л. Бузлуков, **Д.С. Федоров**, А.В. Сердцев, И.Ю. Котова, А.П. Тютюнник, Д.В. Корона, Я.В. Бакланова, В.В. Оглобличев, Н.М. Кожевникова, Т.А. Денисова, Н.И. Медведева. – Текст: непосредственный // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2022. — Т. 161, № 1. — С. 53–64.

A2. Sodium diffusion in scheelite-type  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  / **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Ya.V. Baklanova, D.V. Suetin, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, V.V. Ogloblichev, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva. – Текст: непосредственный // *Ceramics International*. — 2022. — Vol. 48, № 21. — P. 32338–32347.

A3. Mechanism of sodium diffusion in  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Y, La, Bi}$ ;  $0 \leq x \leq 0.1$ ) revealed from  $^{23}\text{Na}$  NMR, impedance spectroscopy and ab initio calculations / **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Ya.V. Baklanova, T.A. Denisova, D.V. Suetin, N.I. Medvedeva, L.G. Maksimova, D.V. Korona, T.S. Spiridonova, A.P. Tyutyunnik, I.Yu. Arapova, S.F. Solodovnikov. – Текст: непосредственный // *Ceramics International*. — 2023. — Vol. 49, № 24. — P. 40551–40559.

A4. Synthesis and Transport Properties of Triple Molybdate  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  with the NASICON-Type Structure / **D. Fedorov**, I. Kotova, A. Tyutyunnik, Ya. Baklanova, D. Korona, N. Medvedeva, T. Denisova, E. Khaikina, V. Ogloblichev, A. Buzlukov. – Текст: непосредственный // *Inorganic Chemistry*. — 2025. — Vol. 64, № 24. — P. 12052–12061, K1

### Тезисы

A5. **Д.С. Федоров**, А.Л. Бузлуков, Т.А. Денисова, И.Ю. Котова. ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в сложных вольфраматах натрия со структурой типа NASICON // VIII Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021». Екатеринбург, Россия. 2021. Тезисы докладов. С. 765–767. – Текст: непосредственный.

A6. **Д.С. Федоров**, А.Л. Бузлуков, Я.В. Бакланова, Д.В. Суетин, А.П. Тютюнник, Д.В. Корона, Л.Г. Максимова, В.В. Оглобличев, Т.А. Денисова, Н.И. Медведева. Диффузия ионов натрия в шеелитоподобных материалах  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  // Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022». Екатеринбург, Россия. 2022. Сборник трудов. С. 370–371. – Текст: непосредственный.

A7. A.L. Buzlukov, **D.S. Fedorov**, A.V. Serdtsev, I.Yu. Kotova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, Ya.V. Baklanova, V.V. Ogloblichev, N.M. Kozhevnikova, T.A. Denisova, N.I.

Medvedeva. Ionic mobility in triple molybdates and tungstates with a NASICON-type structure // 7<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists, Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science. Moscow, Russia. 2022. Book of abstracts. pp. 24–25. – Текст: непосредственный.

A8. **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva, T.S. Spiridonova, E.S. Zolotova. Sodium diffusion in scheelite-type  $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Bi, La, Y}$ ) // 20<sup>th</sup> International School-Conference, Magnetic resonance and its applications (Spinus). Saint-Petersburg, Russia. 2023. Book of proceedings. pp. 72–74. – Текст: непосредственный.

A9. **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva, T.S. Spiridonova. Mechanism of sodium diffusion in  $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Y, La, Bi}$ ;  $0 \leq x \leq 0.1$ ) // XXIII International Youth Scientific School, Actual problems of magnetic resonance and its application. Kazan, Russia. 2023. Program and proceedings. p. 9. – Текст: непосредственный.

---

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. № 9

Объем 1.4 печ. л. Формат 60x84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18