

¹Скачков А.В., ¹Медведева Н.И., ²Бузлуков А.Л.,
¹Денисова Т.А., ¹Бакланова Я.В., ³Савина А.А.,
¹Суетин Д.В., ³Хайкина Е.В.
(¹ИХТТ, г. Екатеринбург; ²ИФМ, г. Екатеринбург; ³БИП, г. Улан-Удэ;)

Пути диффузии ионов натрия в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$: *ab initio* расчеты и ЯМР эксперимент

С целью установления механизма диффузии ионов натрия в структуре сложного молибдата $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ было проведено комплексное исследование с использованием ЯМР, измерения электропроводности и квантово-химических расчетов электронного строения и энергетических барьеров миграции ионов. Сочетание использованных методов позволило установить энергию активации и пути диффузии ионов натрия.

Двойной молибдат $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ синтезирован по керамической технологии отжигом стехиометрических количеств средних молибдатов Na_2MoO_4 and $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ при температурах 550–570°C в течение 80 ч с многократными промежуточными перешихтовками. В кристаллической структуре $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ атомы молибдена координированы тетраэдрически, катионы M (Na/Sc) – октаэдрически, остальные катионы натрия занимают три кристаллографически независимые позиции с различным кислородным окружением.

ab initio расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП) проведены для трех 80-атомных ячеек с различным заполнением металлической подрешетки Sc (8f-позиция): $\text{Na}_{20}(\text{MoO}_4)_{12}$, $\text{Na}_{16}\text{Sc}_4(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{12}\text{Sc}_8(\text{MoO}_4)_{12}$, а также для шести электрически нейтральных ячеек $\text{Na}_{18}\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_{12}$. Результаты *ab initio* расчетов предсказали для $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ три линии в спектрах ^{23}Na ЯМР с параметрами $\nu_Q \sim 0.7$ МГц и $\eta \sim 0.6$ (Na1), $\nu_Q \sim 1,4$ МГц и $\eta \sim 0,7$ (Na2 + Na3), и $\nu_Q \sim 1.3$ МГц и $\eta \sim 0.5$ (Na/Sc).

Впервые установлено, что в соединениях со структурой аллюодита реализуется двумерная проводимость ионов натрия. Показано, что энергии миграции ионов натрия при высокой локальной концентрации скандия аналогичны полученным ранее для $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, где наблюдается одномерная диффузия [1, 2]. В случае одномерной диффузии, наиболее вероятные пути диффузии ионов натрия расположены вдоль каналов атомов Na3 и Na2 с энергиями миграции 0.2 и 0.4 эВ, соответственно. Для низкой концентрации металла барьер диффузии катионов в канале Na3-Na3 увеличивается до 0.58 эВ. Двумерная диффузия (2D) в структуре аллюодита

возможна между соседними позициями Na1 и Na3, а также между Na1 и Na2, но для $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ она отсутствует из-за высоких энергетических барьеров. В случае низкой локальной концентрации Sc, барьер миграции иона натрия из Na1 в Na3 резко уменьшается (0.27 эВ), а вдоль канала Na3-Na3 увеличивается в три раза. В результате, энергия активации ниже 0.4 эВ должна быть для $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na3}$, $\text{Na2} \leftrightarrow \text{Na2}$ и $\text{Na2} \rightarrow \text{Na1}$, но не для $\text{Na3} \leftrightarrow \text{Na3}$.

Измерения электропроводности проведены методом электрохимического импеданса с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P (Черноголовка) на переменном токе в частотном интервале 100 Гц–1 МГц в диапазоне температур 390–680 К на воздухе. Полученные значения объемного вклада в емкость находятся в пределах от 10^{-11} Ф до 10^{-12} Ф и согласуются с типичными значениями для ионных проводников.

Температурные зависимости объемной и общей электропроводности как функции $1/T$ изучены в температурном диапазоне от 390 до 680 К на воздухе. Зависимость проводимости всех образца от температуры в изученном диапазоне подчиняется уравнению Аррениуса. На основании прямолинейности температурной зависимости электропроводности сделан вывод об отсутствии фазовых переходов в исследуемом температурном интервале. Для соединения $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ объемная и общая проводимости достигают величин 2.5×10^{-4} См/см и 6.7×10^{-5} См/см при 570 К, и 1.9×10^{-3} См/см и 5.1×10^{-4} См/см при 680 К, соответственно. Значение энергии активации проводимости, найденное из температурных зависимостей электропроводности по уравнению Аррениуса, равно 0.63 эВ.

^{23}Na ЯМР спектры записаны в режиме вращения под магическим углом 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. Разложение спектров проводили с использованием программы DMFit в рамках модели, предполагающей главенствующую роль квадрупольных эффектов второго порядка.

Результаты экспериментов ЯМР совпадают с данными *ab initio* расчетов: во всем температурном диапазоне 300–445 К спектры ЯМР являются суперпозицией трех компонент с различными параметрами квадрупольного взаимодействия. При комнатной температуре соотношение интенсивностей линий ЯМР составляет примерно 30:40:30 для Na1, Na2 + Na3 и (Na/Sc) соответственно. Эти значения

близки к ожидаемому соотношению заселенностей позиций 0.27:0.40:0.33.

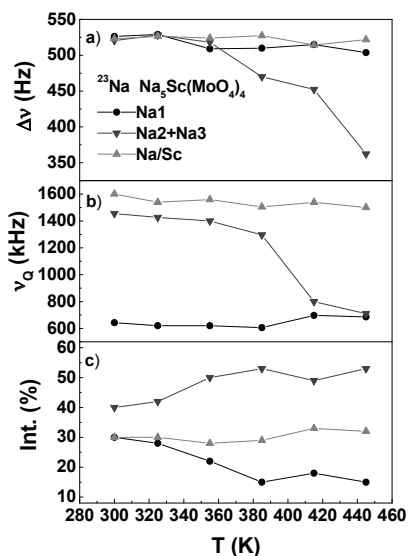
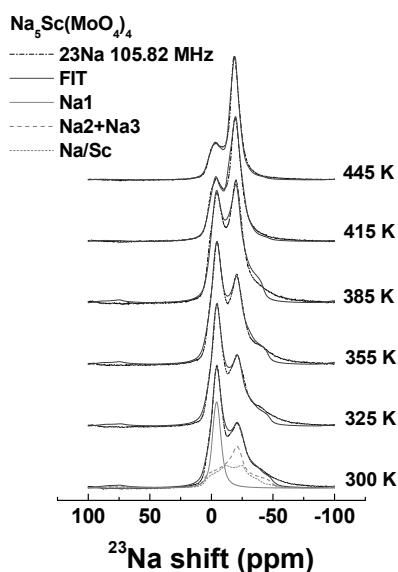


Рисунок 1 – Изменение спектров ЯМР $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ с температурой

Рисунок 2 – Температурные зависимости параметров спектра: а) ширины центрального перехода; б) квадрупольной частоты; в) относительной интенсивности

Из анализа температурных зависимостей параметров спектров ЯМР сделаны выводы об особенности движения ионов натрия. Исходя из зависимости $\Delta\nu(T)$ произведена оценка частоты перескоков ионов $\sim 5 \times 10^3 \text{c}^{-1}$ и энергии активации $E_a = 0.5-0.6$ эВ при $T \sim 350 \text{K}$. Однако температурные зависимости других параметров спектров ЯМР идут в разрез с моделью, предложенной в [1, 2]. В случае перескоков по идентичным позициям вдоль каналов Na2 и Na3 значение ν_Q не должно меняться. Существенные изменения квадрупольной частоты возможны только в случае перескоков между позициями, характеризующимися различными параметрами ГЭП. Таким образом, зависимость $\nu_Q(T)$ позволяет заключить, что перескоки по позициям Na2 (Na3) происходят с участием позиций Na1. Это означает, что диффузия натрия в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ является двумерной и происходит как по каналам вдоль оси c (вдоль Na2 и Na3), так и посредством переходов $\text{Na2} \leftrightarrow \text{Na1} \leftrightarrow \text{Na3}$, причем при повышении температуры сначала активируются ионы Na1. Этот вывод из данных ЯМР совпадает с результатами ab initio расчетов, которые также предсказывают возможность двумерной диффузии в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$.

Таким образом, результаты *ab initio* расчетов и ЯМР-эксперимента позволяют сделать вывод, что заполнение металлической подрешетки имеет решающее значение для механизма переноса ионов натрия в соединениях со структурой аллюодита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-12-00395.

ЛИТЕРАТУРА

1 Barpanda P., Oyama G., Nishimura S., et al. // Nature Commun. – 2014. – Vol. 5. – P. 4358.

2 Wong L.L., Chen H.M., Adams S. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 9186.

УДК 661.635.41: 544.032.14.

О.В. Скачкова, инженер
Е.А. Богданова, с.н.с., к.х.н.
В.М. Скачков, с.н.с., к.х.н.
Н.А. Сабирзянов, г.н.с., д.т.н.
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРАПАТИТА

В настоящее время биоматериалы на основе фосфатов кальция, главным образом гидроксиапатит (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, максимально близкий по структуре и химическому составу к природной костной ткани и проявляющий выраженное остеотропное действие в биологических средах, находят широкое применение в медицине при восстановлении костной ткани.

Кроме непосредственно гидроксиапатита актуально использование фторапатита (ФАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Поскольку введение фтора увеличивает устойчивость к биодеградации, улучшает адсорбцию белка, адгезионную прочность покрытий. Фтор также необходим для роста и обеспечения сохранности костей, поскольку является стимулятором образования костной ткани [1].

Большой интерес для медицинской практики, связанной с проблемой регенерации костной и мягких тканей организма, представляют биологически активные кальций-фосфорные соединения в гелеобразном и коллоидном состояниях. Биологическая активность апатитов во многом зависит от степени дисперсности и проявляется тем больше, чем меньше размер их частиц. Поэтому в суспензиях, где размер частиц имеет порядок менее 1 мкм, остеотропные свойства апатитов проявляются наиболее полно.