

ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ НАТРИЯ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Суетин Д.В.,^б Бузлуков А.Л.,^а Бакланова Я.В.,^б Скачков А.В.,^б
Денисова Т.А.,^б Савина А.А.,^{в,г} Солодовников С.Ф.,^д Котова И.Ю.,^г
Гуляева О.А.,^д Хайкина Е.Г.^г

^а Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18,

^б Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
e-mail: suetin@ihim.uran.ru

^в Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар, 30, стр. 1,

^г Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,

^д Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

Целью исследования является установление механизма переноса ионов в натрийсодержащих сложных оксидах молибдена и вольфрама, перспективных в качестве основы новых твердых электролитов. Объекты исследования – двойные и тройные молибдаты и вольфраматы натрия с открытыми каркасными кристаллическими структурами типа аллюодита – $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ (R = Sc, In), $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ (R = In, Sc), $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ (M = Cd, Mg, Zn); NASICON – $\text{Na}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ (M = Mg, Co, Mn; R = Al, Sc, In; X = Mo, W); глазерита – $\text{A}_3\text{Na}(\text{XO}_4)_2$ (A = K, Rb, Cs; X = Mo, W).

ЯМР-эксперименты соединений были проведены в различных внешних магнитных полях (9.4 и 11.7 Т), в разных режимах записи спектров (статическом и с вращением под магическим углом – MAS) и в широком температурном интервале от 300 до 750 К, что позволило соотнести наблюдаемые ЯМР-сигналы с различными группами ионов Na^+ в структурах соединений. Установлено, что главным фактором, определяющим вид спектров ЯМР ^{23}Na , являются квадрупольные эффекты второго порядка. Результаты анализа спектров ЯМР ^{23}Na подтверждены данными ab initio расчетов электронного строения и параметров градиентов электрического поля вблизи магнитных ядер. Анализ температурных зависимостей параметров спектров ЯМР позволил установить механизм переноса ионов Na^+ в структурах исследованных соединений. Так, для молибдатов типа аллюодита впервые показано, что помимо 1D диффузии натрия вдоль кристаллографической оси с присутствуют также и быстрые (на шкале частот ЯМР) ионные перескоки по неэквивалентным позициям в плоскости bc.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-12-00395.