

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$

А.Н. Чванова, Т.И. Красненко, М.В. Ротермель, В.В. Викторов

Исследовано термическое расширение структуры двойного пированадата натрия-цинка $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$ в интервале температур 30–600 °С. Показано, что коэффициенты термического расширения параметров кристаллической решетки не меняются с ростом температуры. Наблюдается расширение структуры вдоль оси c , при этом в плоскости $a1a2$ структура становится более компактной. Определена роль ионов натрия в термических деформациях пированадата цинка.

Одной из наиболее важных служебных характеристик материалов, используемых в современной технике, является коэффициент термического расширения (КТР). В работе исследовано термическое поведение двойного пированадата натрия-цинка. $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P-42_1m$ с параметрами $a = 8,2711(4)$ Å, $c = 5,1132(2)$ Å, $Z = 2$ [1]. Структура $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$ образована слоями соединённых по вершинам тетраэдров VO_4 и ZnO_4 . Межслоевое пространство занимают искажённые квадратные антипризмы NaO_8 . Проекция структуры $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$ на различные плоскости представлена на рис. 1.

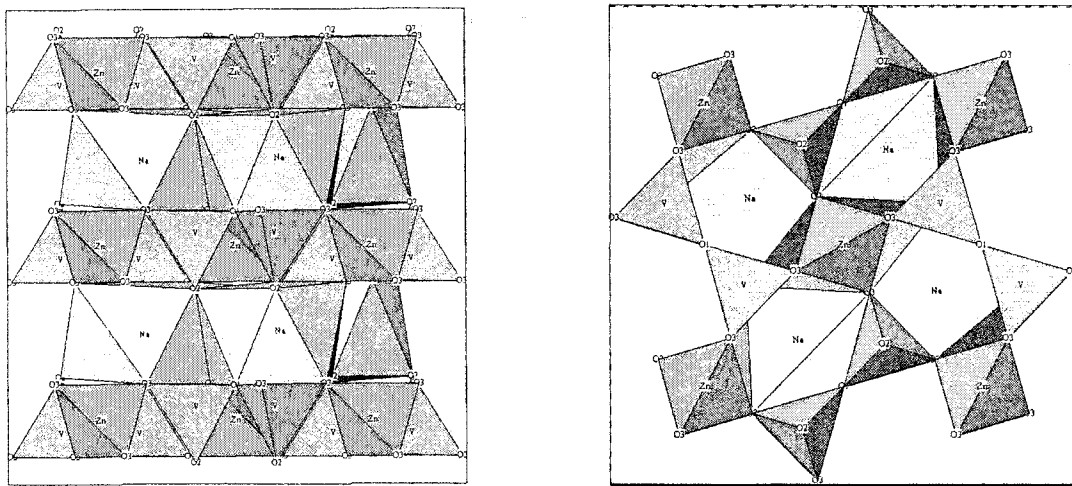


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости $a1c$ (слева) и $a1a2$ (справа)

Политермы параметров элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$ в интервале температур от комнатной до 600 °С приведены на рис. 2. Расширение структуры резко анизотропно, коэффициент термического расширения (КТР) вдоль оси c на порядок выше, чем вдоль оси a : $\alpha_a = 8 \cdot 10^{-6} 1/K$, $\alpha_c = 31 \cdot 10^{-6} 1/K$, $\alpha_V = 46 \cdot 10^{-6} 1/K$. КТР остаются неизменными на всем исследуемом интервале температуры.

Расчёт межатомных расстояний $M - O$, где $M = \text{Zn}, \text{Na}, \text{V}$, показал, что с ростом температуры они увеличиваются с различными КТР. Наибольшим изменениям подвержены длины связей и углы, лежащие в плоскости $a1a2$. Внутри слоя $[\text{ZnV}_2\text{O}_7]$ уменьшение межполиэдрических углов $O - O_{\text{мост}} - O$, $V - O - V$ и $\text{Zn} - O - V$ составляет $\sim 0,5^\circ$, что вызывает разворот тетраэдрической сети в плоскости $a1a2$ (рис. 3). Увеличение углов между слоями полиэдров $\text{Na} - O - V$ и $\text{Na} - O - \text{Zn}$ на $0,27 \pm 0,03^\circ$ приводит к вытягиванию структуры вдоль оси c .

Таким образом, высокотемпературные рентгенографические исследования позволили проанализировать термические трансформации структуры двойного пированадата натрия-цинка с точки зрения его полиэдрического представления. Установлено, что расширение кристаллической решетки $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$ вдоль оси c происходит за счет термических трансформаций натрий-

кислородных полиэдров, трансформации структуры в целом обусловлены преимущественными изменениями цинк-ванадий-кислородной подрешётки.

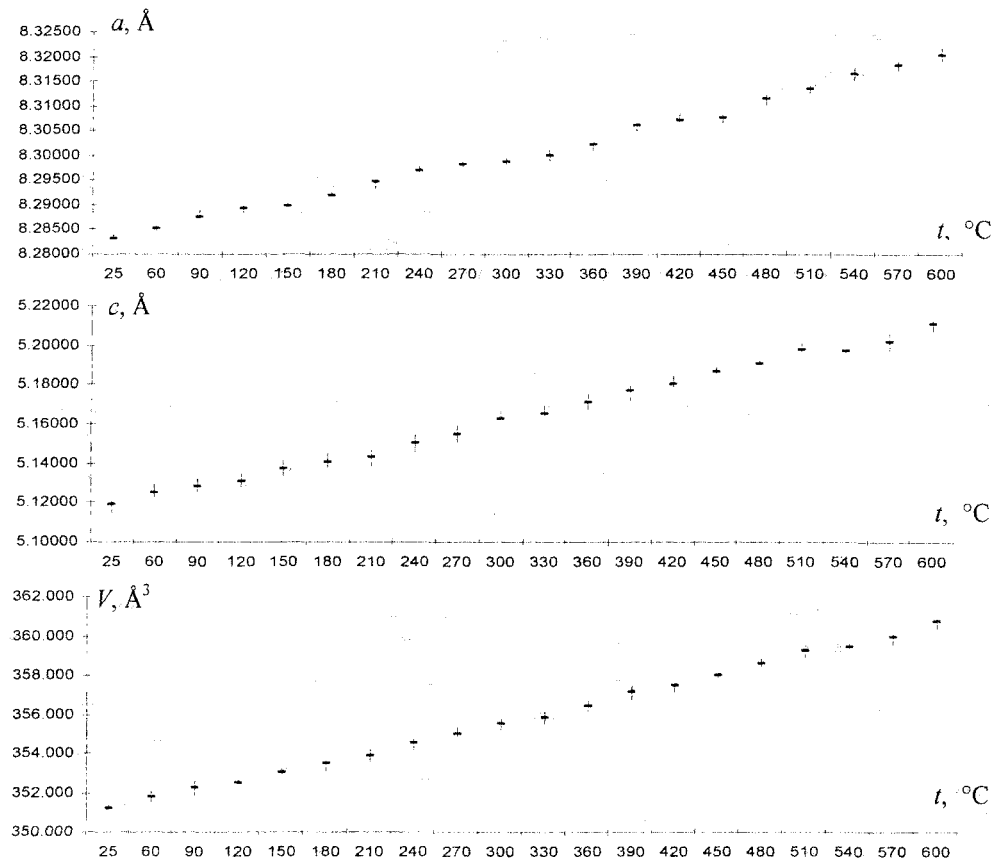


Рис. 2. Политермы параметров кристаллической решетки $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$

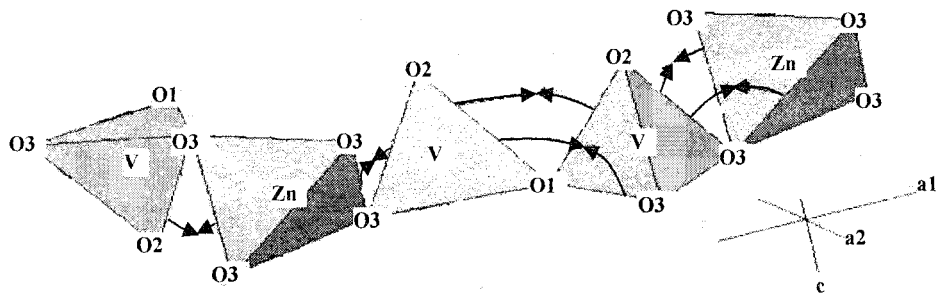


Рис. 3. Трансформации слоя $[\text{ZnV}_2\text{O}_7]$ в плоскости a_1a_2

Работа выполнена при поддержке гранта ректора ЧГПУ профессора Латюшина В.В.

Литература

1. Synthesis and crystal structure of the pyrovanadate $\text{Na}_2\text{ZnV}_2\text{O}_7$, / A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov, L.L. Surat, V.V. Slobodin, G. Svensson. - Powder Diffraction. - 2005. - V.20, №3.

Поступила в редакцию 19 сентября 2007г.