

УДК 546.226+541.133.1

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФАЗ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2022 г. Н. И. Сорокин<sup>1</sup>, В. Ю. Пройдакова<sup>2</sup>, В. В. Воронов<sup>2</sup>, С. В. Кузнецов<sup>2</sup>, П. П. Федоров<sup>2</sup>, \*<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 16.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Синтезированы и исследованы материалы на основе сульфата натрия с ионной проводимостью по катионам  $\text{Na}^+$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\% \text{ Yb}$  и  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ . Введение гетеровалентных катионов  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к существенному возрастанию электропроводности  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (в  $\sim 240$  раз при 573 К) в результате образования вакансий в натриевой подрешетке и стабилизации высокотемпературной гексагональной модификации (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Концентрация вакансий натрия и их подвижность для твердого раствора  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  равны:  $n_{\text{vac}} = 7.93 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_{\text{vac}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с В})$  (573 К) соответственно.

**Ключевые слова:** ионная проводимость, фазовый переход, сульфат натрия, гетеровалентный изоморфизм

DOI: 10.31857/S0002337X22080115

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы с высокой ионной проводимостью интересны как с фундаментальной точки зрения, так и для разработки различных электрохимических устройств [1, 2]. Материалы с высокой подвижностью катионов натрия рассматриваются как возможная альтернатива литиевых ионных батарей [3–7]. Сульфаты представляют собой оригинальный класс материалов, для которых был предложен специфический механизм “мельничного колеса”, когда подвижность катионов дополнительно стимулируется вращательной динамикой сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  [8, 9].

Особый интерес для исследователей представляет высокотемпературная фаза  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -I, которая имеет гексагональную сингонию с пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  [10]. Несмотря на долгую историю изучения полиморфизма (существуют фазы I–V [11–15]) и ионной проводимости сульфата натрия [16–20], в последнее время с точки зрения ионного транспорта привлекают внимание кристаллические и аморфные материалы на основе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [21–23].

Согласно структурным данным [11–15], в режиме нагревания при 513 К фаза V (минерал тенардит, пр. гр.  $Fddd$ ,  $Z = 8$ ) переходит в фазу I (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $Z = 2$ ). При охлаждении ниже 508 К фаза I переходит в метастабильную фазу II (пр. гр.  $Pbnm$ ,

$Z = 4$ ), а затем в метастабильную фазу III (пр. гр.  $Cmcm$ ,  $Z = 4$ ).

При исследовании поликристаллических образцов сульфата натрия [16, 20] обнаружено, что при нагревании фазы V до 513 К величина проводимости плавно возрастает с температурой, увеличиваясь в 6 раз. При повторном температурном циклировании этого же образца обнаружен скачок проводимости при фазовом переходе III–I. Проводимость фазы V больше, чем фазы III. Карим и Мелландер [19] показали, что абсолютная величина электропроводности сульфата натрия сильно зависит от чистоты поликристаллических образцов и существенный вклад в общее сопротивление образцов вносят границы зерен.

Фазу  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -I можно стабилизировать, если в анионную подрешетку вводить анионы больших размеров или в катионную подрешетку вводить одно-, двух- и трехвалентные катионы. В [10] сообщается, что ионная проводимость твердых растворов на основе стабилизированной гексагональной высокотемпературной модификации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -I определяется концентрацией вакансий натрия (дефектов  $V_{\text{Na}}'$ ) и практически не зависит от природы модифицирующих катионов. Проводимость твердых растворов возрастает, если в подрешетке  $\text{Na}^+$  увеличить концентрацию катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Y}^{3+}$  до 7%. Максимальная ионная проводимость твердых растворов составляет  $1.5 \times$

$\times 10^{-2}$  См/см при 773 К [10], что в два раза выше, чем у чистого сульфата натрия.

При низкой концентрации вакансий натрия существует линейная зависимость между величиной проводимости и концентрацией вакансий  $V'_{\text{Na}}$ , поскольку нет значительного взаимодействия между подвижными катионами  $\text{Na}^+$  и кристаллической решеткой.

Существенно более высокая ионная проводимость зафиксирована для монокристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Nd}^{3+}$  [24]. Шаши и Пракаш [25] изучали твердые растворы в системах  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  с  $\text{M}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Гетеровалентными замещениями удалось стабилизировать высокотемпературную фазу I сульфата натрия. Наибольшая проводимость твердого раствора была получена при содержании 4 мол. %  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . В [26, 27], частично замещали сульфат-анионы изовалентными анионами  $\text{CO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{SiO}_4^{2-}$  и катионы  $\text{Na}^+$  катионами  $\text{Cd}^{2+}, \text{Rb}^+, \text{K}^+$  с целью выяснить механизм ионной проводимости высокотемпературной модификации (фазы I) сульфата натрия. Большинство полученных твердых растворов демонстрировали повышение ионной проводимости. Максимальная проводимость получена при введении гетеровалентных катионов  $\text{Cd}^{2+}$ . В отличие от катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  при введении  $\text{Cd}^{2+}$  образуются вакансии  $V'_{\text{Na}}$ .

Также увеличение проводимости и стабилизация фазы I при комнатной температуре обнаружены при замещениях анионов  $\text{SiO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Предполагается [26, 27], что на величину проводимости не влияет вращательное движение тетраэдрических анионов  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , поскольку при введении более тяжелых анионов это движение затрудняется. Существенным фактором является то, что анионы  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  и  $[\text{WO}_4]^{2-}$  больше по размеру, чем  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . Тем самым при образовании твердого раствора увеличивается свободный объем кристаллической решетки, что облегчает миграцию катионов  $\text{Na}^+$  в соответствии с перколяционной моделью [28].

Дхармасена и Фреч [29] при замещении катионов в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  обнаружили, что даже при их низких концентрациях наиболее стабильными фазами  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре являются I и III (тип фазы зависит от концентрации дефектов). Обнаружено, что стабилизация конкретной фазы, по-видимому, не зависит от заряда замещающих катионов. Все примесные катионы с ионными радиусами, аналогичными натриевоому, стабилизируют обе фазы – I и III. При замещении натрия на кальций в сульфате натрия при комнатной температуре стабилизируется фаза III.

Если рассмотреть общий аспект изоморфизма и аллотропии соединений  $\text{A}_2\text{XO}_4$  (A – катион и X – анион), то к высокой подвижности катионов  $\text{Na}^+$  приводит высокая концентрация  $V'_{\text{Na}}$  (до ~30%), образуемая в гетеровалентных твердых растворах на основе высокотемпературной фазы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -I.

В [30] предложено использовать твердые электролиты на основе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для сенсоров на определение  $\text{SO}_x$ . Леушина и Мамонтова [31] использовали транспортные свойства твердого раствора сульфата галлия в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для электрохимического легирования теллурида свинца галлием.

Целью работы является исследование электропроводности фаз на основе сульфата натрия с добавками гетеровалентных катионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  на примере твердого раствора  $(\text{Na}_{1-3x}\text{Yb}_x)_2\text{SO}_4$  и соединения  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактив сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  квалификации “х. ч.” (Химмед, Россия) дополнительно очищали перекристаллизацией из воды. Двойную перекристаллизацию проводили по методике, описанной в [32, 33]. Для выращивания монокристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}^{3+}$  была использована механическая смесь сульфата натрия (96.5 мол. %) и сульфата иттербия (3.5 мол. %). Реактив  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$  был получен по методике, описанной ниже. Для синтеза безводного сульфата иттербия были использованы оксид иттербия “х. ч.”, серная кислота “х. ч.” и бидистиллированная вода. В стакан объемом 200 мл с мешалкой помещали 10 г (0.01576 моля) оксида иттербия и 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , затем постепенно прикапывали 10%-ную серную кислоту до почти полной нейтрализации (~31.5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). После нейтрализации раствор отстаивали и фильтровали. Фильтрат упаривали до объема 20 мл. Выпавшие кристаллы  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  отделяли на воронке Бюхнера и сушили при 400°C.

Монокристаллы гетеровалентного твердого раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}^{3+}$  были выращены на воздухе методом Чохральского [34]. Соединение  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  получено по методике, описанной в [35].

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK-излучение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ-75^\circ$  (шаг сканирования 0.01°, время выдержки на шаге 0.3 с). Спектры обрабатывали с помощью программы EVA (версия 2.1). Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью базы данных PDF-2 (версия 2011 г.). Параметры решетки рассчитывались в программе TOPAS v.4.2.

Электропроводность  $\sigma$  образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме

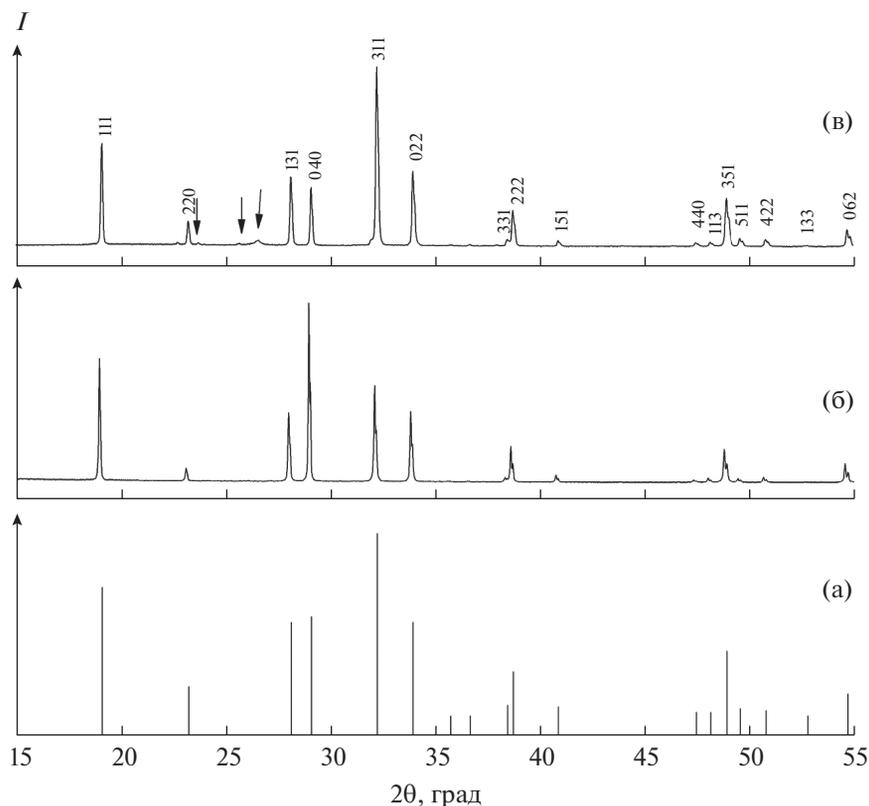


Рис. 1. Дифрактограммы образца  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 298 К: а – JCPDS card 00-037-1465, б – до измерения ионной проводимости, в – после измерения ионной проводимости при нагреве до 705 К.

~1 Па в интервале температур 298–705 К. Погрешность при определении значений  $\sigma$  составляла 5%. Керамические образцы представляли собой поликристаллические таблетки толщиной 1 и диаметром 5 мм ( $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ ) и 9 мм ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}$ ,  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ ). Монокристалл перед измерением измельчали в агатовой ступке. Керамические образцы готовили прессованием при комнатной температуре. В качестве электродов использовали графитовую пасту DAG-580.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электротранспорта в исследуемых образцах. Объемное сопротивление  $R_{cer}$  образцов находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек С|керамика|С по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений.

Электропроводность на постоянном токе керамических образцов рассчитывали по формуле

$$\sigma = h/(R_{cer}S), \quad (1)$$

где  $h$  – толщина образца,  $S$  – площадь электрода. Величина  $\sigma$  включает в себя в целом все процессы электропереноса внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости образцов обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса-Френкеля

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $E_a$  – энергия активации ионного переноса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового исследования сульфата натрия представлены на рис. 1. При комнатной температуре (298 К) кристаллическая структура образца  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  относится к ромбической сингонии (пр. гр.  $Fddd$ ), что согласуется с большинством работ [12, 15]. При измерении ионной проводимости образца  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с нагревом до 705 К и с последующим охлаждением не наблюдается существенных изменений на дифрактограмме (рис. 1в). Индексирование показывает присутствие двух фаз: тенардита – основная фаза и графита – примесная фаза (помечена стрелками).

Результаты рентгенофазового исследования  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  (рис. 2а) показали, что он относится к гексагональной высокотемпературной модификации типа  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-I}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). Рас-

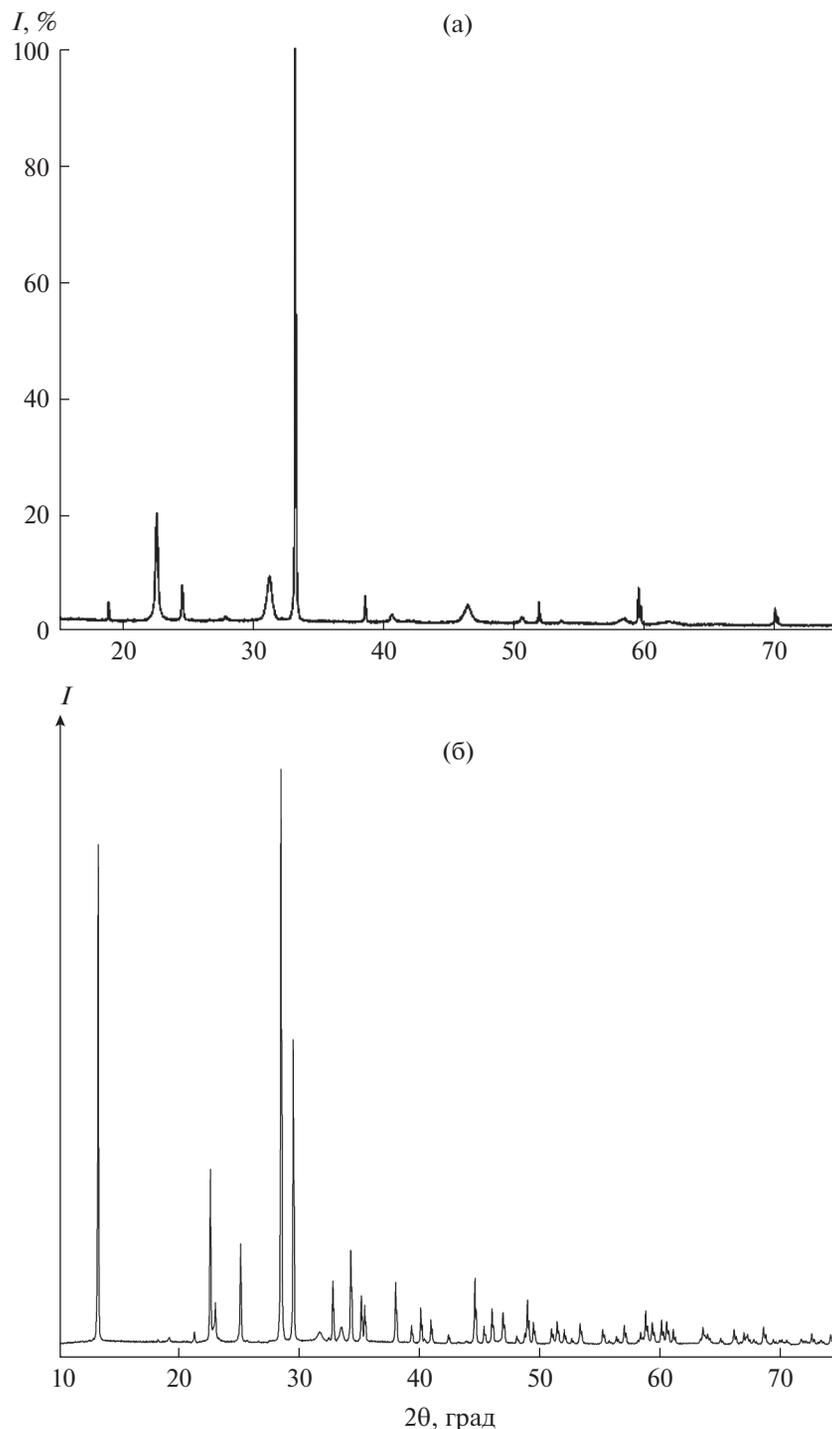


Рис. 2. Дифрактограммы образцов  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  (а) и  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  (б).

считанные параметры решетки равны:  $a = 5.3381(1)$  и  $c = 7.156(4)$  Å. Параметры решетки монокристалла  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  меньше, чем чистого сульфата натрия (JCPDS, Card 86-0800:  $a = 5.393$  Å,  $c = 7.246$  Å), что свидетельствует о вхождении иттербия в решетку с образованием твердого раствора. Уменьшение параметров  $a$  и  $c$  можно объ-

яснить меньшим ионным радиусом  $\text{Yb}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}^+} = 0.116$  нм,  $r_{\text{Yb}^{3+}} = 0.1008$  нм для к.ч. 6 [36]) и образованием катионных вакансий.

Наши результаты по стабилизации высокотемпературной  $\alpha$ -модификации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -I согласуются с фазовой диаграммой системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -

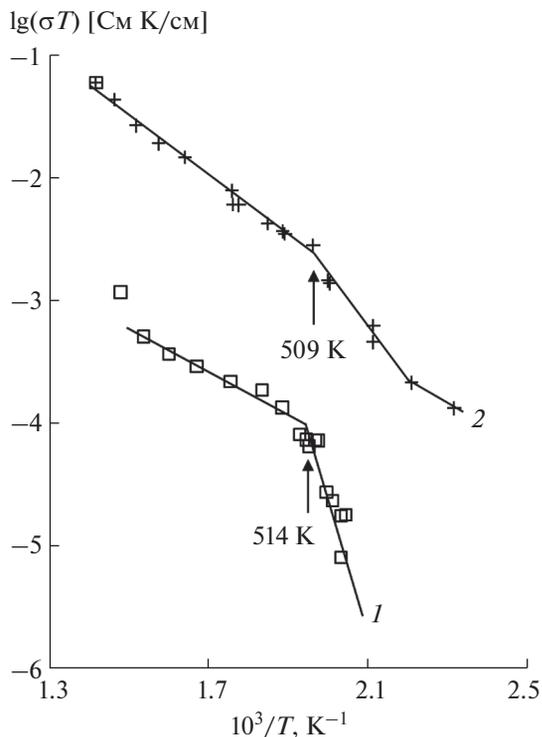


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$  [37, 38], согласно которой стабилизировать высокотемпературную фазу I можно в области твердого раствора  $(\text{Na}_{1-3x}\text{Yb}_x)_2\text{SO}_4$  при  $x = 0.02-0.08$  (от 2 до 8 мол. %  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

Результаты рентгенофазового исследования  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  показаны на рис. 2б. Это соединение относится к тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 9.451(3)$  и  $c = 7.097(3)$  Å. Результаты индексирования приведены в [35].

На рис. 3 показана температурная зависимость ионной проводимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в координатах  $\lg(\sigma T) - 1/T$ . При нагревании на графике (кривая 1) имеет место перегиб при  $514 \pm 5$  К, связанный с фазовым переходом из фазы V в фазу I, что хорошо согласуется с данными [10, 11, 13]. В этот момент начинает кардинально перестраиваться кристаллическая структура сульфата натрия за счет разупорядочения натриевой подрешетки. Величина  $\sigma$  при 573 К равна  $4.0 \times 10^{-7}$  См/см и энергия активации ионного переноса составляет  $E_a = 0.30$  эВ (530–650 К). Выше 650 К проводимость образца резко увеличивается, достигая  $8.3 \times 10^{-5}$  См/см при 705 К. По-видимому, это связано с высокотемпературным отжигом керамики.

При охлаждении сульфата натрия (кривая 2) на графике присутствует неясный перегиб при  $509 \pm 5$  К, который может свидетельствовать о начале фазового перехода из фазы I в фазу II, что со-

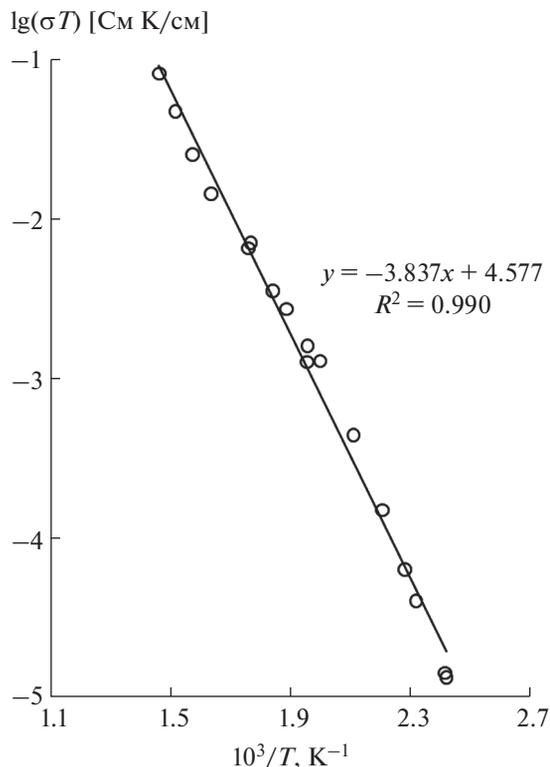


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости соединения  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  (режим охлаждения).

гласуется с нашими термоаналитическими исследованиями [32]. При охлаждении для фазы I величина  $\sigma$  при 573 К равна  $1.4 \times 10^{-5}$  См/см и энергия активации ионного переноса составляет  $E_a = 0.49$  эВ (509–705 К).

Температурная зависимость ионной проводимости для соединения  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  показана на рис. 4. В температурном интервале 412–682 К электропроводность увеличивается от  $3.1 \times 10^{-8}$  до  $1.2 \times 10^{-4}$  См/см ( $3.9 \times 10^3$  раз), кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Френкеля–Аррениуса. График демонстрирует линейную зависимость в координатах  $\lg(\sigma T) - 1/T$ . При 573 К ионная проводимость  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  равна  $1.4 \times 10^{-5}$  См/см и совпадает со значением  $\sigma$  для керамического образца  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Энергия активации электропереноса в  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  равна  $E_a = 0.76$  эВ.

Температурная зависимость  $\sigma$  для твердого раствора  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  показана на рис. 5. В температурном интервале 341–669 К электропроводность увеличивается от  $1.7 \times 10^{-7}$  до  $4.0 \times 10^{-2}$  См/см, т.е. более чем на 5 порядков. График демонстрирует линейную зависимость в координатах  $\lg(\sigma T) - 1/T$ , кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Френкеля–Аррениуса. Величина  $\sigma$  при 573 К для  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  равна  $3.4 \times 10^{-3}$  См/см, что превышает значение  $\sigma$  для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в  $\sim 240$  раз.

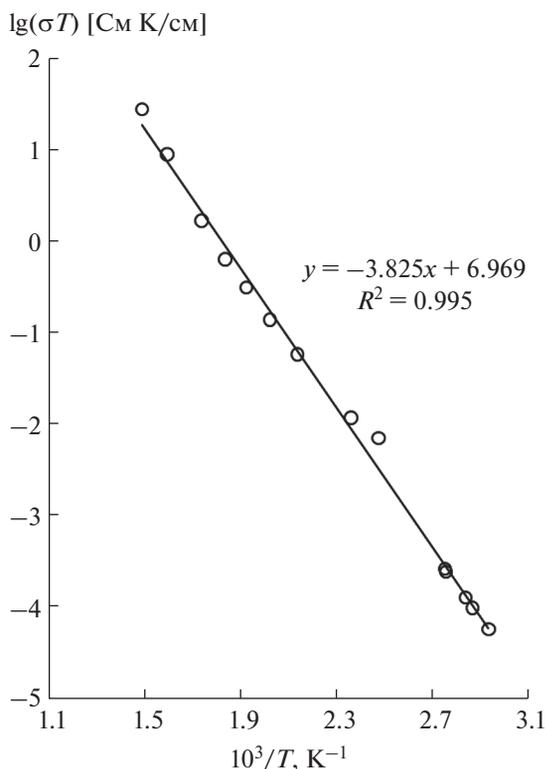


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости твердого раствора  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  (режим нагрева).

Энергия активации электропереноса в  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  равна  $E_a = 0.76$  эВ и совпадает со значением  $E_a$  для образца  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ .

Изученные сульфаты, как и фосфаты, арсенаты и молибдаты, обладают гетеродесмическими структурами. В структуре сульфата натрия изолированные тетраэдры  $[\text{SO}_4]$  соединяются через искаженные октаэдры  $[\text{NaO}_6]$ . Наиболее прочными являются химические связи в тетраэдрических анионах  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , что связано с высокой валентностью центрального катиона  $\text{S}^{6+}$ . Ионные связи между катионами натрия и сульфат-анионами оказываются относительно слабыми, что обуславливает подвижность катионов  $\text{Na}^+$  и значительное тепловое расширение сульфатов [33, 39].

При гетеровалентном замещении  $\text{Na}^+$  на  $\text{Yb}^{3+}$  в сульфате натрия образуются две вакансии натрия  $V'_{\text{Na}}$ . Структурную формулу твердого раствора можно записать в виде



где  $\text{□}_{2x}$  – вакансии натрия. Концентрация вакансий  $V'_{\text{Na}}$  в гетеровалентном твердом растворе  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  равна

$$n_{\text{vac}} = 2xZ/0.866a^2c = 7.93 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad (4)$$

где  $x = 0.035$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 5.3381$  и  $c = 7.156$  Å. Подвижность вакансий натрия при 573 К составляет

$$\mu_{\text{vac}} = \sigma/qn_{\text{vac}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с В}). \quad (5)$$

В системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Yb}_2(\text{SO}_4)_3$  на кривых плавления твердого раствора  $(\text{Na}_{1-3x}\text{Yb}_x\text{□}_{2x})_2\text{SO}_4$  имеет место максимум [37, 38]. Как отмечено в [40–42], такое явление, присущее только гетеровалентным твердым растворам с изменением числа ионов элементарной ячейке, коррелирует с высокой ионной проводимостью. Проведенное исследование подтверждает эту корреляцию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения рентгенографического и электрофизического исследований синтезированы керамические образцы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :3.5% Yb).

Для соединения  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$  введение гетеровалентных катионов  $\text{Ga}^{3+}$  не приводит к существенному возрастанию электропроводности по сравнению с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Введение гетеровалентных катионов  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к возрастанию электропроводности  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 573 К в ~240 раз. Причинами этого являются образование вакансий в натриевой подрешетке и стабилизация высокотемпературной гексагональной модификации (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Для твердого раствора  $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$  рассчитаны концентрация вакансий натрия и их подвижность.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН и ИКРАН.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ИКРАН им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во. СПбУ, 2010.
2. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276.
3. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 131–174.
4. Новикова С.А., Ларкович Р.В., Чеканников А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Проводимость и электрохимические характеристики материалов на основе  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой

- NASICON // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 839–849.
5. *Buzlukov A.L., Baklanova Y.V., Arapova I.Yu., Savina A.A., Morozov V.A., Bardet M., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., Denisova T.A., Medvedeva N.I.* Na<sub>3</sub>In(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: Synthesis, Crystal Structure, and Na<sup>+</sup> Ion Diffusion // *Ionics*. 2021. V. 27. P. 4281–4293. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04226-3>
  6. *Солодовников С.Ф., Гуляева О.А., Савина А.А., Юдин В.Н., Бузлуков А.Л., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г., Стефанович С.Ю., Медведева Н.И., Бакланова Я.В., Денисова Т.А.* Молибдаты и вольфраматы семейства аллюдита: кристаллохимия, состав и ионная подвижность // *Журн. структур. химии*. 2022. Т. 63. № 7. С. 975–1010. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id96516](https://doi.org/10.26902/JSC_id96516)
  7. *Heed B., Lunden A., Schroeder K.* Sulphate-Based Solid Electrolytes: Properties and Applications // *Electrochem. Acta*. 1977. V. 22. P. 705–707.
  8. *Lunden A.* Ion Transport in Lithium, Sodium, and Silver Sulphates // *Solid State Ionics: New Developments* / Eds. Chowdari B.V.R. et al. Singapore: World Scientific, 1996. P. 23–42.
  9. *Lunden A.* Enhancement of Cation Mobility in Some Sulphate Phases Due to a Paddle Wheel Mechanism // *Solid State Ionics*. 1998. V. 28–30. P. 163–167. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)80026-2)
  10. *Eysel W., Hofer H.H., Keester K.L., Hahn Th.* Crystal Chemistry and Structure of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(I) and its Solid Solutions // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1985. V. 41. P. 5–11.
  11. *Bobade S.M., Gopalan P., Kulkarni A.R.* Phase Transition in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: All Five Polymorphic Transformations in DSC // *Ionics*. 2009. V. 15. P. 353–355.
  12. *Rasmussen S.E., Jorgensen J.-E., Lundtoft B.* Structures and Phase Transitions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. P. 42–47.
  13. *Kracek F.C., Ksanda C.J.* The Polymorphism of Sodium Sulfate: X-ray Analysis // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34. P. 1741–1744.
  14. *Mehorta B.N.* The Crystal Structure of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> III // *Z. Kristallogr.* 1981. B. 155. S. 159–163.
  15. *Nord A.G.* Refinement of the Crystal Structure of Thernardite Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V) // *Acta Chem. Scand.* 1973. V. 27. P. 814–822.
  16. *Ahmad M.M.* Ionic Conduction and Dielectric Relaxation in Polycrystalline Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.10.007>
  17. *Choi B.C.* Ionic Conductivity of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(I) Crystals // *Solid State Ionics*. 1992. V. 58. P. 133–138. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90020-P](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90020-P)
  18. *Choi B.C., Lockwood D.J.* Ionic Conductivity and the Phase Transitions in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. P. 4683–4689.
  19. *Careem M.A., Mellander B.E.* Electrical Conductivity of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(I) // *Solid State Ionics*. 1985. V. 15. P. 327–330. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90136-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90136-5)
  20. *Saito Y., Kobayashi K., Maruyama T.* Phase Transition and Electrical Properties of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3–4. P. 393–396. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90119-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90119-3)
  21. *Diosa J., Lara D.P., Vargas R.* Origin of Dielectric Relaxations in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Intermediate Temperature Regime // *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. V. 74. № 7. P. 1017–1020. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.02.024>
  22. *Iqbal M.Z., Rafiuddin.* Preparation, Characterization, Electrical Conductivity and Dielectric Studies of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Solid Electrolytes // *Measurement*. 2016. V. 81. P. 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.12.008>
  23. *Sujatha B., Viswanatha R., Chethana B., Nagabhushana H., Narayana Reddy C.* Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation Studies on Microwave Synthesized Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaPO<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> Glasses // *Ionics*. 2016. V. 24. № 4. P. 563–571. <https://doi.org/10.1007/S11581-015-1580-2>
  24. *Федоров П.П., Полховская Т.М., Соболев Б.П., Иванов-Щиц А.К., Сорокин Н.И.* Выращивание монокристалла Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> и исследование его электропроводности // *Кристаллография*. 1983. Т. 28. № 3. С. 598–599.
  25. *Shahi K., Prakash G.* Some Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Based Fast Ion Conductors // *Solid State Ionics* 1986. V. 18. P. 544–548. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90175-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90175-X)
  26. *Gomathy S., Gopalan P., Kulkarni A.R.* Effect of Homovalent Anion Doping on the Conductivity and Phase Transitions in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 146. № 6. P. 6–12.
  27. *Leblanc M.D., Gundsharma U.M., Secco E.A.* Electrical Conductivity of Superionic Solid Solutions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with M<sub>x</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> [M = Na, K, Rb, Cd, Gd and X=W, Mo, S, Si; x = 1, 2, 4 and y = 1, 3] // *Solid State Ionics*. 1986. V. 20. P. 61–68. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90035-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90035-4)
  28. *Secco E.A., Usha M.G.* Cation Conductivity in Mixed Sulfate-based Composition of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Solid State Ionics*. 1994. V. 68. P. 213–219. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90178-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90178-3)
  29. *Dharmasena G., Frech R.* The Stabilization of Phase III and Phase I in Sodium Sulfate by Aliovalent Cation Substitution // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 8929–8935.
  30. *Rao N., Schoonman J., Sorensen O.T.* Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Based Solid Electrolytes for SO<sub>x</sub> Sensors // *Solid State Ionics*. 1992. V. 57. P. 159–168. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90079-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90079-5)
  31. *Леушина А.П., Мамонтова Е.В.* Синтез, транспортные свойства твердого электролита (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub> и легирование галлием теллурида свинца // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. № 2. С. 33–42.
  32. *Пройдакова В.Ю., Воронов В.В., Пыntenков А.А., Кузнецов С.В., Зыкова М.П., Нищев К.Н., Федоров П.П.* О полиморфизме сульфата натрия // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 7. С. 916–924.

33. *Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Pynenkov A.A., Nishchev K.N.* Phase Diagram of the  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$  System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 5. P. 3390–3400. <https://doi.org/10.1111/jace.16996>
34. *Цветков В.Б., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Субботин К.А., Лис Д.А., Япрынцева Д.А., Иванов В.К., Федоров П.П.* Выращивание монокристаллов  $\text{Yb:Na}_2\text{SO}_4$  и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик // *Квантовая электроника*. 2019. Т. 49. № 11. С. 1008–1011. <https://doi.org/10.1070/QEL17107>
35. *Федоров П.П., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Воронов В.В.* Фазовые равновесия в системах сульфата галлия с сульфатами лития и натрия // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 11. С. 1513–1518. <https://doi.org/10.1134/S0036023617110067>
36. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
37. *Чижев С.М.* Физико-химическое исследование двойных сульфатов натрия и редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980. 171 с.
38. *Покровский А.Н.* Синтез, структуры и свойства безводных двойных сульфатов лантанидов и элементов Ia группы: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 327 с.
39. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
40. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах // *Журн. неорганической химии*. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038–1040.
41. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Connection of the Fast Ionic Conductivity with the Maxima on the Melting Curves of the Heterovalent Solid Solutions // *Abstracts. IV Int. Conf. on Solid State Ionics (July 4–8). Grenoble. 1983.* P. 63.
42. *Fedorov P.P.* Heterovalent isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268–S291.