

Электронная структура и диффузия натрия в $\text{Na}_{4-x}\text{K}_x\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$

© Д.В. Суетин, А.В. Сердцев, Н.И. Медведева

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: suetin@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2021 г.

В окончательной редакции 11 мая 2021 г.

Принята к публикации 11 мая 2021 г.

Первопринципными методами исследованы электронная структура и диффузия натрия в $\text{Na}_{4-x}\text{K}_x\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ со структурой аллюодита. Установлено, что этот молибдат является диэлектриком с шириной запрещенной щели 3.5 eV для $x = 0, 0.25$. Определены наиболее вероятные позиции калия в подрешетке натрия и установлены предпочтительные пути миграции натрия. Показано, что барьеры диффузии натрия в $\text{Na}_{4-x}\text{K}_x\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ существенно зависят от состава, позиции калия и пути миграции. Внедрение калия приводит к существенному понижению барьеров как одномерной (1D), так и двумерной (2D) диффузии натрия. Однако присутствие калия в 1D-каналах может препятствовать быстрой миграции натрия, и резкий рост проводимости происходит только при высокой температуре благодаря переходу порядок–беспорядок.

Ключевые слова: *ab initio* расчеты, электронная структура, диффузия ионов натрия, молибдаты, аллюодит.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51412.108

1. Введение

Натрий-ионные аккумуляторы рассматриваются в настоящее время как перспективная альтернатива батарей на основе лития, который существенно дороже натрия, и менее распространен [1–5]. Соединения натрия с высокой ионной проводимостью, а также термической и механической стабильностью привлекают внимание с точки зрения перспективы использования их как безопасных твердых электролитов и катодных материалов. Активно разрабатываются полностью твердотельные натрий-ионные батареи, в которых катод, электролит и анод состоят из соединений натрия. В последнее время, помимо структурных литиевых аналогов, интенсивно исследуются полианионные оксиды с иной каркасной структурой, такие как, например, аллюодиты. Общая формула соединений типа аллюодита $AA'MM'(XO_4)_3$, где $A, A', M = \text{Na, Li, K}$; $M' = \text{In, Sc, Mg, Cd, Zn, Mn, Fe, Co, Ni}$; $X = \text{P, S, Mo, W}$. Моноклинная структура аллюодита ($C2/c$, $Z = 4$) состоит из пар октаэдров $[\text{MO}_6]$ с общим ребром, соединенных в цепочки. Эти цепи связаны друг с другом через тетраэдры $[\text{XO}_4]$ и образуют два типа широких каналов вдоль кристаллографической оси c , в которых расположены катионы щелочного металла.

К настоящему времени установлено, что фосфаты и сульфаты переходных металлов со структурой аллюодита, такие как $\text{Na}_2M_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), $\text{Na}_2M_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$, ($M = \text{Mn, Co}$), $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{V}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{V}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ [6–12] имеют хорошие электрохимические свойства и могут быть перспективными катодными материалами. Недавно было обнаружено, что молибдат $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$ типа аллюодита также имеет высокое напряжение

экстракции (3.45 V) и является перспективным катодным материалом для натрий-ионных батарей [13].

Открытая каркасная структура аллюодита обуславливает миграцию ионов натрия вдоль двух широких каналов с низкими энергетическими барьерами. Действительно, ионная проводимость в некоторых фосфатах со структурой аллюодита сопоставима с величинами, наблюдаемыми в соединениях со структурой типа НАСИКОН [7]. Полианионные молибдаты могут иметь высокую проводимость, достигающую $10^{-2} - 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [13–18], что демонстрирует возможность разработки твердых электролитов на основе соединений со структурой аллюодита. Большой размер анионной группы MoO_4 по сравнению с SO_4 , как предполагалось в [13], может способствовать лучшей диффузии натрия. Действительно, для фосфатов и сульфатов с малыми размерами оксоанионов характерна одномерная диффузия по каналам вдоль оси c . Однако как следует из результатов ^{23}Na ЯМР и *ab initio* расчетов аллюодитов $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Sc, In}$) и $\text{Na}_{4-2x}M_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Zn, Cd}$) [18–20], в молибдатах происходит также перенос ионов и в плоскости bc . Аналогичный вывод о двумерном характере диффузии натрия следует из *ab initio* расчетов $\text{Na}_{2+2x}M_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$ и Ni) со структурой аллюодита [21,22].

Сравнительные исследования подвижности катионов натрия в молибдатах показали, что их динамика определяется также размером катиона M , его зарядом и заселенностью позиций [18–20]. Концентрация вакансий натрия, которая способствует диффузии натрия, растет с увеличением содержания M -катиона и его заряда. Большой размер M -катиона также улучшает динамику натрия вследствие уменьшения барьеров пе-

рескока. Среди $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $0 \leq x \leq 0.4$) минимальная подвижность натрия отмечена для состава $\text{Na}_{3.9}\text{Mg}_{1.05}(\text{MoO}_4)_3$, а максимальная для $\text{Na}_{3.2}\text{Cd}_{1.4}(\text{MoO}_4)_3$ при температуре $T > 360 \text{ K}$ [20]. Внедрение катионов большего размера в натриевую подрешетку также может расширить каналы и повлиять на диффузию натрия. Недавно был синтезирован молибдат $\text{Na}_{3.87}\text{K}_{0.13}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ со структурой аллюодита, в котором наблюдался резкий рост проводимости до $3.8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 528°C [23], что сопоставимо с проводимостью в суперионных проводниках. Этот факт позволил авторам [23] рассматривать калиевый аллюодит как перспективный твердый электролит для натриевых батарей.

Для того чтобы понять механизм этого эффекта, нами были проведены *ab initio* расчеты электронной структуры, энергий замещения и образования вакансий натрия, а также определены наиболее вероятные пути миграции натрия в калиевом молибдате $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$. Полученные данные сопоставлены с результатами *ab initio* расчетов $\text{Na}_4\text{M}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Cd}$) [20], и $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni) [21,22], а также $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni) [24,25], что позволило сделать выводы о факторах, контролирующих механизм диффузии натрия в этих аллюодитах.

2. Метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [26,27] и обобщенного градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approximation) в представлении PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [28] для обменно-корреляционного функционала. Электронные и ядерные взаимодействия рассмотрены в рамках подхода проекционных присоединенных волн (PAW), сочетающего в себе точность метода присоединенных плоских волн и эффективность приближения псевдопотенциала [29]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} выбрана равной 350 eV. Расчеты проведены для ячейки, содержащей 80 атомов, для которой использовалась сетка k -точек $2 \times 2 \times 4$ по схеме разбиения Монхорста–Пэка [30]. Электронная плотность состояний (DOS) рассчитывалась с сеткой k -точек $4 \times 4 \times 6$ с использованием метода тетраэдров [31]. Для всех исследуемых структур проведена оптимизация геометрии с варьированием атомных координат с критерием сходимости по энергии 10^{-5} eV и с максимальным значением атомных сил 0.02 eV/Å при фиксированных параметрах решетки. Тензор градиента электрического поля (EFG) на ядрах натрия рассчитан с использованием методики Петрилли [32]. Диффузия натрия исследовалась с использованием метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band — NEB, [33]), который позволяет найти пути диффузии

и точки с наибольшей энергией вдоль пути (седловые точки). Для каждого пути диффузии была проведена релаксация структуры в начальной и конечной точках перескока иона натрия из узла решетки в соседнюю вакансию, после чего были выполнены расчеты для последовательности образов (images), соответствующих промежуточным точкам.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Электронная структура

Молибдат $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в структуре аллюодита $AA'MM'_2(XO_4)_3$ (пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$), где возможны четыре неэквивалентных позиции натрия: Na1 (4e), Na2 (4b), Na3 (4e) и Na4 (8f), соответствующих M, A', A и M' [34,35]. В $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, позиция Na4 (8f) заполнена поровну атомами натрия и магния [$\text{Mg}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$], а позиции Na1, Na2 и Na3 полностью заполнены натрием (рис. 1). Для теоретического моделирования калиевого молибдата состава $\text{Na}_{3.87}\text{K}_{0.13}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ требуется 160-атомная суперячейка, что усложняет выполнение *ab initio* расчетов. Мы ограничились рассмотрением 80-атомной ячейки, соответствующей составу $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, параметры решетки которой были найдены аппроксимацией экспериментальных данных для $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{K}_{0.13}\text{Na}_{3.87}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ [20,23].

Энергия замещения атома натрия на атом калия, E_s , рассчитана как

$$E_s = E(\text{Na}_{15}\text{KMg}_4(\text{MoO}_4)_{12}) - E(\text{Na}_{16}\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_{12}) + E(\text{Na}) - E(\text{K}),$$

где $E(\text{Na}_{15}\text{KMg}_4(\text{MoO}_4)_{12})$ и $E(\text{Na}_{16}\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_{12})$ — полные энергии соответствующих молибдатов

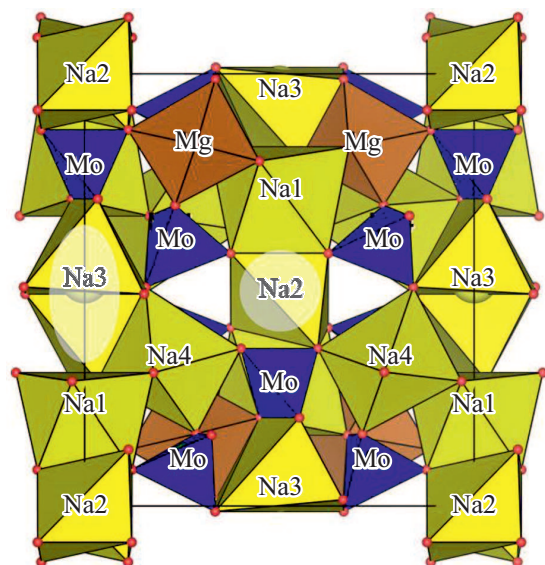


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$.

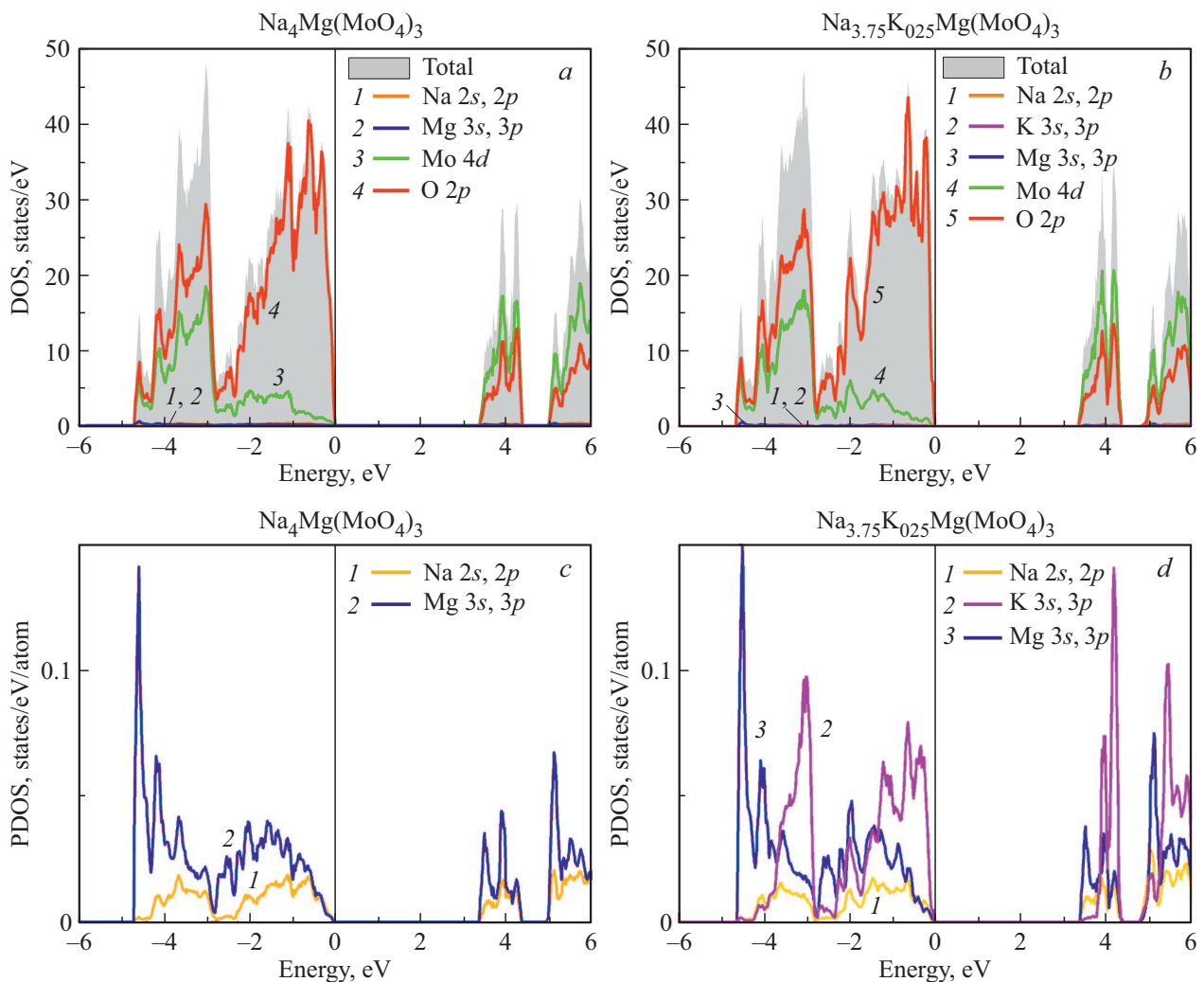


Рис. 2. Полные и парциальные плотности состояний (DOS) для (а) $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и (б) $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, в котором атом К находится в позиции К3; парциальные плотности Na 3s, 3p, Mg 3s, 3p и К 3s, 3p-состояний (PDOS) для (с) $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и (д) $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$.

($\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$) в расчете на элементарную ячейку, а $E(\text{Na})$ и $E(\text{K})$ — энергии ОЦК Na и K в пересчете на атом. Для замещения натрия калием в позициях Na1, Na2, Na3 и Na4 получены значения E_s , равные +0.25, -0.31, -0.49 и +0.54 eV, соответственно (далее атомы калия в этих позициях обозначены как K1, K2, K3 и K4). Отсюда следует, что образование $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ энергетически выгодно для позиций калия K2 и K3. Наиболее низкая энергия E_s соответствует составу, в котором атом калия занимает позицию K3, а образование молибдатов с калием, замещающим натрий в позициях Na1 и Na4, энергетически невыгодно.

Расчитанные полные (TDOS) и парциальные (PDOS) плотности состояний (ПС) $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ (K3), приведены на рис. 2. Валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной щелью E_g равной ~ 3.5 eV в $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, т.е. эти

молибдаты являются широкозонными диэлектриками и внедрение калия не меняет величину запрещенной зоны. В $\text{Na}_{4-x}\text{K}_x\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ гибридные состояния Mo 4d и O 2p, ответственные за прочные связи в тетраэдрах MoO_4 , вносят вклад в валентную зону, а их антисвязывающие состояния образуют дно зоны проводимости. При этом валентная полоса от -4.5 до -3 eV образована почти равными вкладами O 2p и Mo 4d-состояний. Вклад Mo 4d резко снижается с ростом энергии и несвязывающие заполненные O 2p-орбитали обуславливают TDOS вблизи потолка валентной зоны. Дно зоны проводимости в обоих молибдатах определяется Mo 4d-состояниями и антисвязывающими O 2p-состояниями. Состояния Mg 3s дают пик около -4.5 eV (рис. 2, c, d), а Mg 3p-состояния распределены по всей валентной полосе с плотностью менее 0.1 states/eV/atom. Вклад Na 3s, 3p и K 3s, 3p в TDOS также мал. Таким образом, полная плотность состояний (TDOS) для $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ мало

Таблица 1. Квадрупольная частота ν_Q (МГц) и параметр асимметрии η_Q (в скобках) в $\text{Na}_{4-x}\text{K}_x\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0, 0.25$) при различных позициях калия (К2 и К3)

Позиция	$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ [20]	$\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, К2	$\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, К3
Na1	0.74 (0.71)	0.84 (0.78)	0.74 (0.88)
Na2	1.52 (0.70)	1.47 (0.75)	1.45 (0.74)
Na3	1.65 (0.58)	1.49 (0.46)	1.47 (0.43)
Na4	1.20 (0.60)	1.20 (0.96)	1.16 (0.93)

отличается от таковой для $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$. Однако как показывают парциальные плотности (PDOS, рис. 2, *c, d*), К 3*s*, 3*p*-состояния дают значительно больший вклад, чем Na 2*s*, 2*p* состояния, как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Усиление гибридизации в калиевом молибдате коррелирует с увеличением стабильности $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ в случае заполнения калием позиций Na2 или Na3.

3.2. Квадрупольные параметры

Для двух выгодных замещений калия (К2 и К3) в $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ рассчитаны градиенты электрического поля на ядрах натрия в неэквивалентных позициях, параметры асимметрии, константы квадрупольной связи $C_q = eQV_{zz}/h$ и квадрупольные частоты $\nu_Q = 3eQV_{zz}/[2I(2I-1)h]$, где Q — квадрупольный момент ядра, равный $0.104b$ для ^{23}Na , а I — спин ядра ($I = 3/2$ для ^{23}Na). Полученные значения ν_Q и η для ядер Na приведены в табл. 1. В $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ параметр асимметрии меняется в диапазоне 0.4–1.0, что больше, чем для $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ ($\eta = 0.6$ – 0.7) [20]. Это свидетельствует об искажении решетки (преимущественно в позиции Na4), вызванном внедрением калия. Квадрупольные частоты меняются незначительно, а основной эффект калия проявляется в уменьшении η_Q для позиции Na3 до значений, соответствующих позиции Na2. В результате, ^{23}Na ЯМР-сигналы, соответствующие Na2 и Na3 должны совпадать. Более того, значения ν_Q почти не зависят от того, какую позицию К2 или К3, занимает калий. В $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ наименьшая частота соответствует ядрам атомов Na в позиции Na1 (~ 0.8 МГц), средний диапазон $\nu_Q \sim 1.2$ МГц получен для натрия в позиции Na4, а близкие по величине и максимальные частоты ~ 1.5 – 1.6 МГц соответствуют позициям Na2 и Na3 (табл. 1). Таким образом, как и в случае $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, ^{23}Na ЯМР-спектр $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ должен состоять из трех линий с квадрупольными частотами 0.8, 1.5 и 1.2 МГц, соответствующих натрию в позициях Na1, (Na2 + Na3) и Na4.

3.3. Диффузия натрия

Механизм диффузии натрия в аллюодитах является вакансионным и определяется энергетическим барьером перескока иона натрия из узла решетки в соседнюю

вакансию, и, таким образом, зависит от вероятности образования вакансий. Энергия образования вакансий E_{vf} рассчитана нами как разница полных энергий идеальной и дефектной ячейки с учетом химического потенциала натрия, который принят равным энергии металлического натрия в расчете на атом. В $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ значения E_{vf} для вакансий натрия варьируются в пределах 4.6–5.1 eV и $E_{vf}(\text{Na4}) > E_{vf}(\text{Na1}) > E_{vf}(\text{Na2}) > E_{vf}(\text{Na3})$ [20]. Такая же последовательность выполняется для E_{vf} в $\text{Na}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn, Cd}$) [20] и $\text{Na}_{2+2x}M_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [21,22]. Для $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ энергия образования вакансий в позициях натрия имеет аналогичную последовательность $E_{vf}(\text{Na1}) > E_{vf}(\text{Na2}) > E_{vf}(\text{Na3})$ для всех типов замещения за исключением К4, для которого $E_{vf}(\text{Na2}) < E_{vf}(\text{Na3})$. Наличие калия снижает значение E_{vf} для вакансий в позиции Na3 до 4.2 eV, а для остальных позиций энергия образования вакансий уменьшается незначительно (< 0.1 eV).

В структуре аллюодита два октаэдра (M/Na_4) O_6 , имеющих общее ребро, соединены с вершинами MoO_4 тетраэдров и октаэдрами Na1O_6 в трехмерный каркас с двумя широкими каналами вдоль оси *c*. Эти каналы состоят из цепей полиэдров Na_2O_n и Na_3O_n , связанных общими гранями или ребрами. Миграция ионов Na2 и Na3 вдоль этих линейных каналов (Na2–Na2 и Na3–Na3) ответственна за одномерную диффузию (1D) в соединениях со структурой аллюодита. Возможны также перескоки натрия между позициями Na1 и Na2 (Na3), которые ответственны за двумерную диффузию (2D) $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na2}$ и $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na3}$ (рис. 3).

Рассчитанные энергетические барьеры миграции натрия E_m в $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ находятся в диапазоне от 0.1 до 0.8 eV в зависимости от пути диффузии и положения атома калия в структуре (табл. 2). Низкие значения барьеров получены для путей Na2–Na2 (0.3 eV) и Na3–Na3 (0.1 eV), ответственных за одномерную диффузию в аллюодитах. Для пути Na3–Na3, который традиционно считается основным в структуре аллюодита, величина E_m существенно ниже, чем для пути Na2–Na2. Для сульфата $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ со структурой аллюодита барьер диффузии натрия вдоль канала Na3 тоже почти в два раза ниже, чем вдоль канала Na2 [24,25]. Аналогичное соотношение барьеров и предпочтительность пути Na3–Na3 для диффузии натрия были показаны нами ранее для двойных молибдатов переходных ме-

Таблица 2. Барьеры миграции натрия (eV) в $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ (калий находится в позициях K2 и K3) и $\text{Na}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Cd}$) [20]

Путь	$\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$		$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$
	K2	K3		
Na2–Na2	0.34	0.31	0.64	0.37
Na3–Na3	0.11	0.12	0.55	0.65
Na1 → Na2	0.28	0.40	0.58	0.40
Na2 → Na1	0.26	0.27	0.37	0.05
Na1 → Na3	0.67	0.79	0.40	0.47

Таблица 3. Параметры решетки и расстояния в седловых точках R для $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.87}\text{K}_{0.13}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$

Параметр	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β°	$V, \text{Å}^3$	$R(\text{Na}_2), \text{Å}$	$R(\text{Na}_3), \text{Å}$
$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ [20]	12.644	13.607	7.168	112.29	1140.96	1.73	1.65
$\text{Na}_{3.87}\text{K}_{0.13}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ [23]	12.933	13.554	7.163	112.21	1162.33	1.89	2.04
$\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$	13.181	13.533	7.189	112.12	1188.04	2.19	2.24
$\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$ [20]	12.801	13.914	7.328	112.63	1204.76	2.06	1.66

таллов $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) типа аллюодита [21,22]. В молибдатах, как показали экспериментальные и теоретические исследования, в отличие от сульфатов, также происходит кроссканальная миграция натрия (рис. 3) [15,16,18–22]. Как видно в табл. 2, величины барьеров диффузии $\text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$ и $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_2$ в $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ сопоставимы, а значит, возможны перескоки $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$, обуславливающие двумерную диффузию натрия.

Для того чтобы выявить роль размерного фактора при частичном замещении натрия на калий и при изменении размера катиона M в $\text{Na}_4M(\text{MoO}_4)_3$, результаты, полученные для $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ были сопоставлены с данными предыдущих расчетов для $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$ (табл. 2). Диффузия натрия в $\text{Na}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Cd}$) существенно отличается от таковой в сульфатах и молибдатах переходных

металлов со структурой аллюодита. В $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ барьеры для диффузии натрия в каналах Na2 и Na3 высокие и почти равные, то есть отсутствует предпочтение для миграции натрия вдоль пути Na3–Na3. А в $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$ диффузионный барьер для канала Na2 даже существенно ниже, чем вдоль пути Na3–Na3. Низкие значения барьера кроссканальной миграции $\text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$, указывают на возможность диффузии $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$ в $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$ [20].

Как видно из таблицы, присутствие калия в решетке $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ снижает барьеры диффузии между позициями Na1 и Na2, однако увеличивает барьер $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_3$. При этом барьеры диффузии по каналам Na2 и Na3 уменьшаются до 0.3 и 0.1 eV, соответственно, что ниже соответствующих значений в $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$, и в молибдатах переходных металлов (для $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ были предсказаны барьеры 0.50 и 0.31 eV для каналов Na2 и Na3 соответственно). Отметим, что расчеты проведены для большей концентрации калия, чем в экспериментально исследованном молибдате [23], однако полученные результаты четко показывают тенденцию к снижению барьеров внутриканальной диффузии при допировании натриевой подрешетки калием.

Как при допировании калием, так и при замене магния на кадмий, происходит расширение элементарной ячейки $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$. Однако, как видно из табл. 3, увеличение объема происходит различным образом. В первом случае (допирование калием) увеличение ячейки происходит преимущественно по оси a (+4.3%), а изменение остальных параметров составляет менее 0.6%. Во втором случае ($\text{Mg} \rightarrow \text{Cd}$) наоборот, увеличение параметра решетки по оси a меньше, чем по двум другим осям. Изменение угла β незначительно в обоих случаях. Для

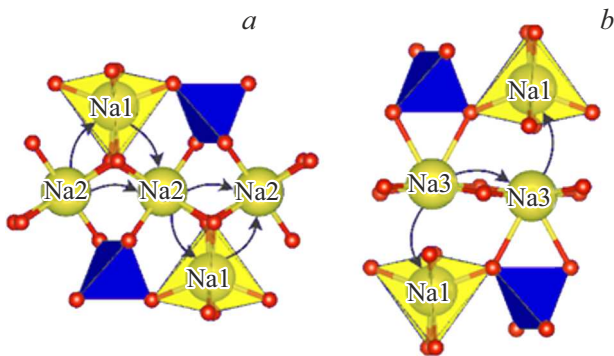


Рис. 3. Схема диффузии ионов натрия вдоль путей (a) $\text{Na}_2\text{--Na}_2$ и $\text{Na}_2\text{--Na}_1\text{--Na}_2$, и (b) $\text{Na}_3\text{--Na}_3$ и $\text{Na}_3\text{--Na}_1$ в структуре аллюодита.

анализа диффузии вдоль каналов Na2 и Na3 в этих молибдатах, мы оценили расстояния Na–O в седловых точках, соответствующих максимальному барьеру вдоль пути (табл. 3). Присутствие калия в структуре $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ расширяет канал Na2 до его размеров в $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$, а канал Na3 расширяется более чем на 20% (+0.4 Å) и становится существенно шире канала Na3 в $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$. Это приводит к резкому уменьшению барьеров миграции натрия, особенно вдоль пути Na3–Na3, что делает его основным каналом диффузии. Из-за снижения барьеров Na2–Na2 и $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na2}$, в калиевом молибдате возрастает вероятность двумерной диффузии натрия с вовлечением позиции Na1. Таким образом, присутствие калия в натриевой подрешетке существенно влияет на механизм диффузии и должно способствовать более высокой проводимости по сравнению с $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$. Однако как показали наши расчеты, внедренный калий находится преимущественно в основных каналах и может препятствовать диффузии натрия в этих каналах. Как обнаружено в [23], высокая проводимость $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ достигается в $\text{Na}_{3.87}\text{K}_{0.13}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ только при $T > 528^\circ\text{C}$, а при более низких температурах его проводимость существенно ниже, чем в $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ [16]. Резкий скачок проводимости при высокой температуре обусловлен переходом порядок–беспорядок и объясняется разупорядочением калия и возможностью заполнения различных позиций.

4. Заключение

В работе представлены результаты расчета электронной структуры, параметров квадрупольного взаимодействия и диффузии ионов натрия по возможным каналам в $\text{Na}_{3.75}\text{K}_{0.25}\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$ со структурным типом аллюодита. В присутствии калия происходит значительное снижение энергетических барьеров как одномерной, так и двумерной диффузии. Однако калий, находящийся в основных каналах, замедляет диффузию натрия, и такое допирование может быть эффективным только при высокой температуре, когда происходит разупорядочение в позиции калия.

Проведенные исследования обозначили стратегию поиска аллюодитов с повышенной проводимостью. Высокая ионная проводимость может быть достигнута в аллюодитах за счет увеличения объема элементарной ячейки и расширения каналов диффузии путем варьирования анионной группы XO_4 , типа катионов M , а также их концентрации. В молибдатах $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $0 \leq x \leq 0.4$) проводимость возрастает не только с увеличением размера катиона M , но и с ростом x , что увеличивает концентрацию вакансий натрия. Внедрение катионов большого размера в натриевую подрешетку также можно было бы отнести к эффективному способу увеличения проводимости в аллюодитах, однако нежелательно, чтобы этот катион блокировал основной

канал диффузии. Иначе, рост проводимости возможен только при высокой температуре, когда происходит разупорядочение. Аналогичный эффект наблюдается во многих суперионных проводниках, где резкий скачок проводимости происходит выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.Ф. Солодовникову (ИНХ СО РАН) за полезное обсуждение результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-12-00395.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Tang, J. Deng, W. Li, O.I. Malyi, Y. Zhang, X. Zhou, S. Pan, J. Wei, Y. Cai, Z. Chen, X. Chen. *Adv. Mater.* **29**, 33, 1701828 (2017).
- [2] Y. Tang, Y. Zhang, O.I. Malyi, N. Bucher, H. Xia, S. Xi, Z. Zhu, Z. Lv, W. Li, J. Wei, M. Srinivasan, A. Borgna, M. Antonietti, Y. Du, X. Chen. *Adv. Mater.* **30**, 33, 1802200 (2018).
- [3] Y. Zhang, O.I. Malyi, Y. Tang, J. Wei, Z. Zhu, H. Xia, W. Li, J. Guo, X. Zhou, Z. Chen, C. Persson, X. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 47, 14847 (2017).
- [4] Y. Zhang, Y. Tang, J. Deng, W.R. Leow, H. Xia, Z. Zhu, Z. Lv, J. Wei, W. Li, C. Persson, O.I. Malyi, M. Antonietti, X. Chen. *ACS Mater. Lett.* **1**, 5, 519 (2019).
- [5] Q. Guo, J. Mao, J. Huang, Z. Wang, Y. Zhang, J. Hu, J. Dong, S. Sathasivam, Y. Zhao, G. Xing, H. Pan, Y. Lai, Y. Tang. *Small* **16**, 8, 1907029 (2020).
- [6] P. Zhang, K. Yang, L. Song, H.-J. Feng, J. Gao. *J. Alloys Compd.* **783**, 409 (2019).
- [7] D. Dwibedi, P. Barpanda, A. Yamada. *Small Meth.* **4**, 7, 2000051 (2020).
- [8] R. Esshli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, K. Maher, A. Abouimrane, B. Orayech, S. Calder, X.L. Zhou, Z. Zhou, Y.-K. Sun. *Dalt. Trans.* **44**, 17, 7881 (2015).
- [9] W. Huang, B. Li, M.F. Saleem, X. Wu, J. Li, J. Lin, D. Xia, W. Chu, Z. Wu. *Chem. Eur. J.* **21**, 2, 851 (2015).
- [10] D. Dwibedi, R. Gond, P. Barpanda. *Chem. Mater.* **31**, 18, 7501 (2019).
- [11] H. Ben Yahia, M. Shikano. *Z. Naturforsch. B* **74**, 9, 677 (2019).
- [12] E. Benhsina, L. Hermouche, A. Assani, M. Saadi, N. Labjar, S. El Hajjaji, A. Lahmar, L. El Ammari. *J. Mater. Sci.* **56**, 3, 2163 (2021).
- [13] J. Gao, P. Zhao, K. Feng. *Chem. Mater.* **29**, 3, 940 (2017).
- [14] Ю.А. Великодный, В.К. Трунов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **10**, 7, 1290 (1974).
- [15] A.A. Savina, S.F. Solodovnikov, D.A. Belov, Z.A. Solodovnikova, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina. *New J. Chem.* **41**, 13, 5450 (2017).

- [16] S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, V.N. Yudin, O.A. Gulyaeva, Y.L. Tushinova, B.M. Kuchumov. *J. Solid State Chem.* **253**, *September*, 121 (2017).
- [17] A.L. Kruglyashov, E.M. Skou. *Solid State Ionics* **28–30**, *1*, 233 (1988).
- [18] N.I. Medvedeva, A.L. Buzlukov, A. V. Skachkov, A.A. Savina, V.A. Morozov, Y. V. Baklanova, I.E. Animitsa, E.G. Khaikina, T.A. Denisova, S.F. Solodovnikov. *J. Phys. Chem. C* **123**, *8*, 4729 (2019).
- [19] A.L. Buzlukov, N.I. Medvedeva, Y.V. Baklanova, A.V. Skachkov, A.A. Savina, I.E. Animitsa, T.A. Denisova, E.G. Khaikina. *Solid State Ionics* **351**, *August*, 115328 (2020).
- [20] A.L. Buzlukov, N.I. Medvedeva, D.V. Suetin, A.V. Serdtsev, Y.V. Baklanova, S.F. Solodovnikov, A.P. Tyutyunnik, T.A. Denisova, O.A. Gulyaeva. *J. Solid State Chem.* **293**, 121800 (2021).
- [21] A.V. Serdtsev, S.F. Solodovnikov, N.I. Medvedeva. *Mater. Today Commun.* **22**, 100825 (2020).
- [22] A.V. Serdtsev, N.I. Medvedeva. *J. Alloys Compd.* **2**, 151667 (2019).
- [23] I. Ennajeh, S. Georges, Y. Ben Smida, A. Guesmi, M.F. Zid, H. Boughazala. *RSC Adv.* **5**, *49*, 38918 (2015).
- [24] P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S.-C. Chung, A. Yamada. *Nature Commun.* **5**, *1*, 4358 (2014).
- [25] L.L. Wong, H.M. Chen, S. Adams. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, *14*, 9186 (2015).
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, *1*, 15 (1996).
- [27] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, *20*, 14251 (1994).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, *18*, 3865 (1996).
- [29] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, *3*, 1758 (1999).
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, *12*, 5188 (1976).
- [31] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, *23*, 16223 (1994).
- [32] H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **57**, *23*, 14690 (1998).
- [33] H. Jonsson, G. Mills, K.W. Jacobsen. В сб.: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations / Под ред. B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker.* World Scientific, Singapore (1998). С. 385.
- [34] T.J. Richardson. *J. Power Sources.* **119–121**, 262 (2003).
- [35] P.B. Moore. *Am. Mineral.* **56**, *11–12*, 1955 (1971).

Редактор Т.Н. Василевская