

05.03.10

Ab initio исследование $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$): электронная структура, диффузия натрия и потенциалы

© А.В. Сердцев, Н.И. Медведева

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.v.serdtsev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 мая 2022 г.

В окончательной редакции 11 мая 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Исследована электронная структура молибдатов $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) изоструктурных $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ или $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$. С учетом электронной корреляции в модели Хаббарда показано, что эти соединения являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1.2 до 2.6 eV. Установлены пути диффузии натрия в структурах $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, показано, что в соединениях со структурой $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ энергетический барьер почти в два раза ниже. Моделирование экстракции натрия показало, что эти молибдаты должны иметь высокий потенциал от 3 до 5 V и небольшие изменения объема и энтальпии образования в зависимости от содержания натрия. Согласно полученным результатам, низкосимметричные молибдаты $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) обладают диффузионными свойствами и катодным напряжением, сходными с соединениями структурного типа NASICON, и также могут быть перспективными материалами для натрий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: DFT-расчеты, плотность состояний, молибдаты, диффузия натрия, экстракция натрия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52695.371

1. Введение

Перезаряжаемые натрий-ионные батареи привлекают внимание исследователей благодаря хорошим электрохимическим свойствам, а также большей распространенности и меньшей стоимости натриевых материалов, по сравнению с литиевыми аналогами. В обзорах исследований, проведенных в этой области за последнее время, обсуждаются возможные направления поиска натриевых соединений, перспективных для производства аккумуляторов [1–3]. Основными критериями в этом поиске являются высокая энергетическая плотность, электрохимический потенциал, а также хорошая электронная и ионная проводимость и стабильность структуры, обеспечивающая хорошую циклируемость в процессе зарядки/разрядки батареи. К многообещающим катодным материалам с высокими эксплуатационными характеристиками помимо оксидов переходных металлов со слоистой структурой типа Na_xMMO_2 [4–7], отнесены оксиды полианионного типа [8–16]. Фосфаты, сульфаты, и молибдаты со структурами аллюодита, лионсита и NASICON имеют высокую структурную устойчивость благодаря сильной ковалентной связи в полианионном комплексе, и демонстрируют высокое рабочее напряжение, хорошую емкость и циклируемость.

В качестве материалов для натрий-ионных батарей недавно были предложены соединения $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ изоструктурные α - или $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [17–19]. Их химический состав и степени окисления компонентов аналогичны соединениям со структурой NASICON $A_qM_1M_2(\text{XO}_4)_3$, ($A = \text{Li, Na}$; $M_1, M_2 = \text{Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Zr, etc.}$, $X = \text{P, S, Mo}$), многие из которых считаются перспективными для использования в качестве электродных и электролитных материалов для литий- и натрий-ионных батарей. Оба полиморфа $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеют триклинную симметрию, и их структура состоит из трехмерных сетей тетраэдров MoO_4 и октаэдров FeO_6 [20], образующих каналы, в которых расположены ионы натрия. Измерения электропроводности показали, что $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Ni, Zn}$), изоструктурные $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, являются хорошими ионными проводниками с низкой энергией активации (0.29 eV и 0.36 eV для $\text{NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaZnFe}(\text{MoO}_4)_3$), близкой к значениям в суперионном проводнике $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na, Li}$) со структурой NASICON [18]. В два раза большие энергии активации получены для $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$ со структурой $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, в которой октаэдры $[\text{Mg, Fe}]_6\text{O}_6$ имеют общие ребра и образуют полианионный каркас из $[\text{Mg, Fe}]_2\text{O}_{10}$ и MoO_4 [17]. Электрохимические свойства этих соединений не исследовались, хотя ряд сложных оксидов железа со слоистой структурой (двойные и тройные оксиды на основе NaFeO_2 [21–23] NaFeO_2 и $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [24–27], оксиды со структурами оливина (типа NaFePO_4 [26,27]), NASICON (типа $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [28], $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ [29]) и аллюодита ($\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ [13,30–32]) отнесены к перспективным катодным материалам.

При изучении материалов для литий- и натрий-ионных батарей, наряду с экспериментальными методами, широко используются *ab initio* подходы, позволяющие исследовать структурные, магнитные и электронные

свойства, а также некоторые электрохимические свойства в зависимости от состава и структуры соединений. Компьютерное моделирование на основе *ab initio* методов теории твердого тела помогает установить фундаментальный механизм протекающих процессов и предсказать наиболее важные характеристики, такие как стабильность структуры, барьеры диффузии ионов, а также возможность извлечения/интеркаляции ионов и соответствующие этим процессам потенциалы [33–37].

Для соединений, содержащих переходные металлы, типичные расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) не позволяют корректно воспроизвести величину зонной щели и многие свойства основного состояния. Как показано в [38–43], эти расчеты зачастую занижают потенциалы внедрения ионов, поэтому для соединений с переходными металлами используются методы DFT + U для сильно коррелированных электронных систем, где U — параметр локального кулоновского взаимодействия.

В настоящей работе представлены результаты расчетов с использованием метода DFT + U , проведенных с целью предсказать электронную структуру и выявить роль магнитных взаимодействий в $\text{Na}_q\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) со структурой α - и β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Для этих молибдатов рассмотрены ключевые свойства катодных материалов, такие как фазовая стабильность (от которой зависит количество циклов и срок службы), и величины потенциалов, характеризующие эффективность батареи. Предсказаны пути и барьеры диффузии, высокие значения которых ограничивают интеркаляцию/экстракцию натрия (скорость зарядки/разрядки). Установлены корреляции между величиной потенциала, атомным номером M и фазой соединения, предсказано изменение объема и стабильности в процессе извлечения натрия. Ранее нами проведены расчеты для α - $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$ [44]. Установлены наиболее выгодные заполнения разупорядоченных позиций $[M/\text{Fe}]$ в структуре обеих фаз. Предсказаны пути и барьеры диффузии натрия, а также потенциалы экстракции. В настоящей работе представлены результаты расчетов для $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) со структурой α - и β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и проведено сопоставление с результатами, полученными нами ранее, а также с имеющимися экспериментальными данными для α - и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ и с характеристиками аналогичных соединений со структурой NASICON.

2. Метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [45,46] и обобщенного градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approximation) в представлении PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [47] 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 [48]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} выбрана равной 500 eV. Расчеты проведены для ячейки, содержащей 36 атомов, для которой использовалась сетка k -точек $3 \times 3 \times 2$ по схеме разбиения Монкхорста–Пэка [49]. Электронная плотность состояний (DOS) рассчитывалась с использованием метода тетраэдров [50]. 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 Петриллы [51]. Диффузия натрия исследовалась с использованием метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band — NEB, [52]), который позволяет найти пути диффузии. Расчет напряжения экстракции V проводился согласно [53]:

$$V = -\frac{E(q_1) - E(q_2) - (q_1 - q_2)\mu(\text{Na})}{q_1 - q_2}, \quad (1)$$

где $E(q)$ — полная энергия $\text{Na}_q\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$), а $\mu(\text{Na})$ — химический потенциал натрия, в качестве которого мы взяли энергию ОЦК-натрия в расчете на один атом.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура

Обе фазы, α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, принадлежат к пространственной группе P-1 ($Z = 2$). Их структуры сформированы соединенными между собой октаэдрами $[M/\text{Fe}]_6\text{O}_6$ и тетраэдрами MoO_4 , промежутки между которыми заполнены атомами натрия (рис. 1). Структура α -фазы состоит из двух слоев, чередующихся вдоль оси c . Один из них состоит только из димеров $[M/\text{Fe}]_2\text{O}_{10}$, соединенных между собой тетраэдрами MoO_4 . В другом слое атомы натрия и октаэдры $[M/\text{Fe}]_6\text{O}_6$ расположены в шахматном порядке, и соединены между собой тетраэдрами MoO_4 . Структура β -фазы отличается тем, что в ней все октаэдры $[M/\text{Fe}]_6\text{O}_6$ образуют димеры $[M/\text{Fe}]_2\text{O}_{10}$. Следует отметить, что в β -структуре все димеры ориентированы вдоль направления $[0\bar{1}1]$, а в α -структуре — вдоль $[1\bar{1}0]$. В обеих фазах присутствуют структурные полости, допускающие миграцию натрия.

Как в α -, так и в β -фазе, в структуре $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) есть две позиции $[M/\text{Fe}]$, и обе они допускают смешанное заполнение атомами M и Fe. В данной работе все расчеты проведены для наиболее выгодного заполнения $[M/\text{Fe}]$, предсказанного нами ранее [44] (рис. 1).

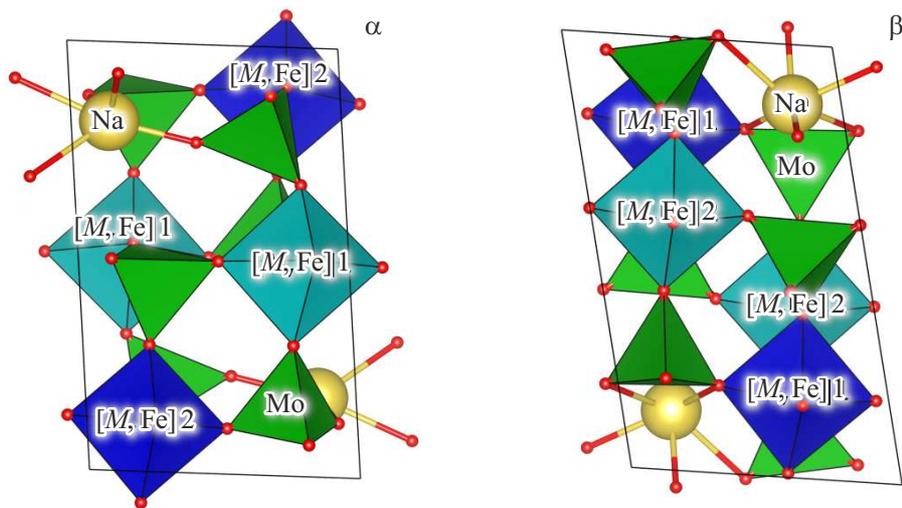


Рис. 1. Наиболее энергетически выгодные конфигурации заполнения позиций $[M/\text{Fe}]$ в α - и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$.

3.2. Электронная структура α - и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$

Для определения наиболее энергетически выгодной конфигурации были проведены расчеты с различными типами магнитного упорядочения (ФМ/АФМ) для обеих фаз $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ и всех типов катионов M ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$). Согласно расчетам, атомы Fe^{3+} имеют высокоспиновую конфигурацию с магнитным моментом $4.4 \mu_B$ независимо от фазы, упорядочения и типа катиона M . Для Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} предсказаны магнитные моменты 4.6 , 3.8 , 2.8 и $1.8 \mu_B$, соответственно, т.е. магнитный момент монотонно убывает с ростом атомного номера двухвалентного катиона. При смене магнитного упорядочения ФМ–АФМ магнитные моменты атомов меняются незначительно. Все соединения, согласно расчетам, являются антиферромагнетиками, однако разница энергий ФМ \rightarrow АФМ составляет не более 0.05 eV . Для упрощения вычислений все последующие расчеты проводились для ФМ-упорядочения магнитных моментов.

В рамках схемы GGA, ширина запрещенной щели E_g в ферромагнитных α - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ равна 1.04 , 0.62 и 0.06 eV для $M = \text{Zn, Mn}$ и Fe , а для $M = \text{Co}$ и Ni было предсказано металлическое поведение. Для β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ предсказаны значения E_g от 0 до 0.07 eV . Полученные малые значения щели указывают на необходимость учета электронных корреляций. Установлено, что для значений $U(\text{Fe}^{2+}) = 4.6 \text{ eV}$; $U(\text{Fe}^{3+}) = 5.9 \text{ eV}$, полученных из неэмпирических расчетов [54], запрещенная щель в α - и β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет 1.22 и 1.06 eV , соответственно. Для остальных молибдатов $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ мы также использовали расчетные значения U из этой работы [54]. Расчеты для ФМ упорядочения с параметрами Хаббарда $U(\text{Mn}^{2+}) = 4.4 \text{ eV}$, $U(\text{Co}^{2+}) = 5.0 \text{ eV}$, $U(\text{Ni}^{2+}) = 5.3 \text{ eV}$

предсказывают полупроводниковое поведение с E_g равным 1.15 , 2.33 , 2.51 и 2.58 eV в α - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ и 1.56 , 2.18 , 2.39 и 2.54 eV в β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ для $M = \text{Mn, Co, Ni}$ и Zn соответственно. Для АФМ упорядочения, запрещенная зона этих соединений остается почти неизменной или увеличивается на 0.08 – 0.43 eV в зависимости от типа металла M . Для α - и β -фаз с ФМ и АФМ упорядочением, величина щели возрастает с ростом атомного номера катиона M для всех катионов кроме $M = \text{Fe}$.

Расчитанные плотности состояний (ПС) для α - и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 2) показывают, что гибридованные $\text{Mo } 4d$ и $\text{O } 2p$ -состояния находятся, в основном, в интервале от -5 eV до -3 eV . Выше по энергии расположены несвязывающие состояния $\text{O } 2p$, а заполненные $3d$ -состояния двухвалентных атомов M формируют потолок валентной зоны. Дно зоны проводимости обусловлено, в основном, $\text{Fe } 3d$ -состояниями с небольшим вкладом $M 3d$ и $\text{Mo } 4d$ -состояний. Для более высоких энергий, вклады от пустых $\text{Mo } 4d$ -состояний и антисвязывающих $\text{O } 2p$ -состояний возрастают, а от $M 3d$ -состояний уменьшаются. Сравнивая ПС для α - и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$, можно отметить, что их электронная структура слабо зависит от фазового состояния, и значительно сильнее — от типа $3d$ -элемента в структуре.

Следует отметить, что в работе [20] были проведены расчеты для β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$. В рамках метода GGA + U была получена ширина запрещенной зоны 1.499 eV , что больше полученного нами значения. Это расхождение вызвано использованием одного значения U для всех атомов железа в ячейке ($U_{\text{Fe}} = 5.3 \text{ eV}$), не учитывающего разное зарядовое состояние атомов железа в структуре β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также использованием другого U для атомов молибдена ($U_{\text{Mo}} = 4.38 \text{ eV}$).

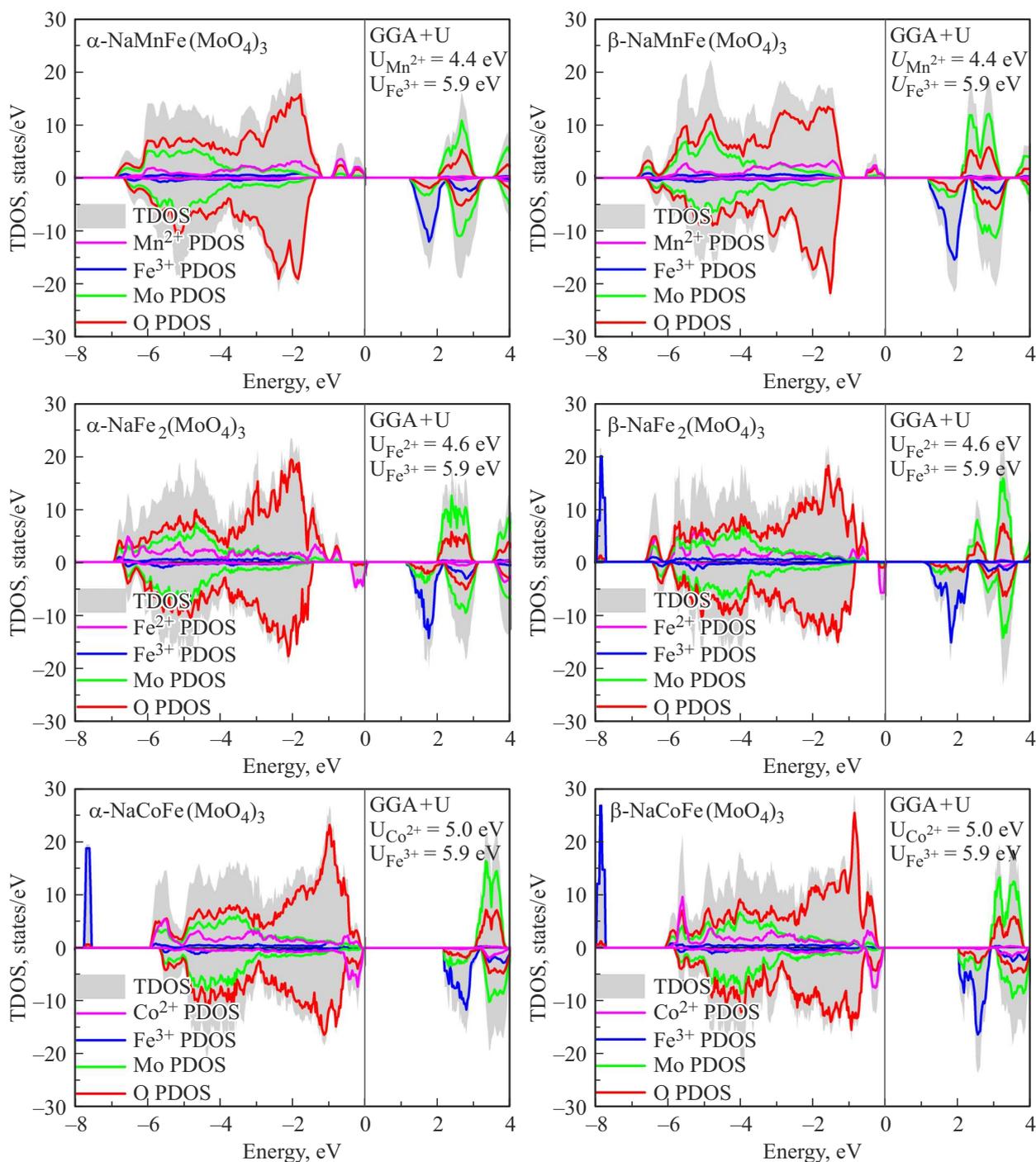


Рис. 2. Электронная структура α - и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Zn .

3.3. Моделирование процесса деинтеркаляции натрия

Моделирование извлечения натрия проведено для последовательности



Для каждого молибдата $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ рассмотрены α - и β -фазы. Рассчитанные потенциалы для

двух процессов, $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_{0.5}\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$, обозначенных V1 и V2, соответственно, приведены в табл. 1. Полученные результаты показывают, что экстракция половины натрия в этих молибдатах должна проходить при напряжении от 3.2 до 5.1 V, а полной экстракции соответствует напряжение от 3.6 до 5.3 V. Для каждого из молибдатов эти два процесса извлечения натрия должны проходить без существенных ступенек при почти по-

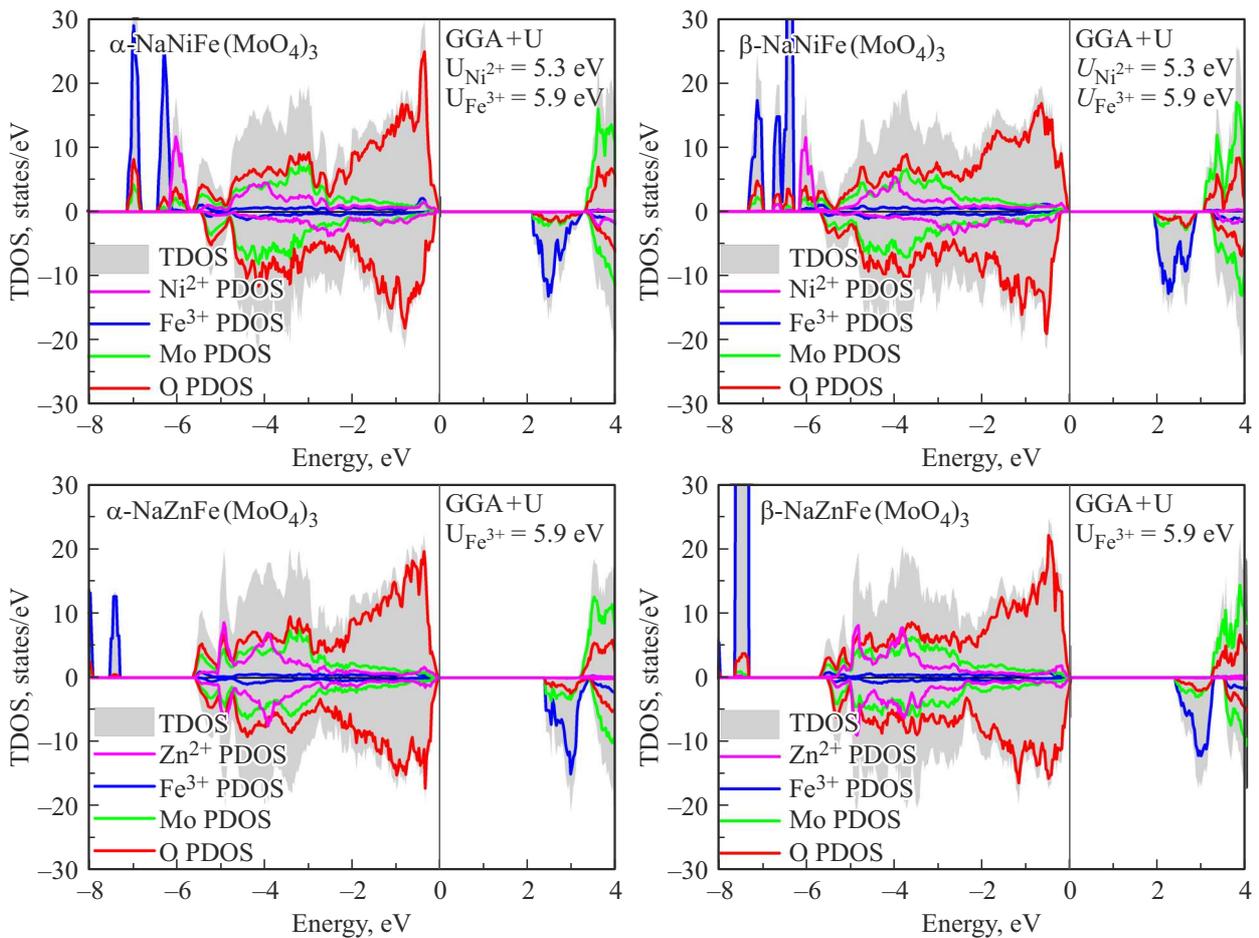


Рис. 2 (продолжение).

Таблица 1. Рассчитанные потенциалы для половинного (V1) и полного (V2) извлечения натрия из $\alpha\text{-NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ и $\beta\text{-NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$

Соединение	V1	V2
$\alpha\text{-NaMnFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.22	3.74
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.36	3.58
$\alpha\text{-NaCoFe}(\text{MoO}_4)_3$	4.30	4.23
$\alpha\text{-NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$	4.99	4.99
$\alpha\text{-NaZnFe}(\text{MoO}_4)_3$	5.08	5.08
$\beta\text{-NaMnFe}(\text{MoO}_4)_3$	4.00	3.99
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.50	3.64
$\beta\text{-NaCoFe}(\text{MoO}_4)_3$	4.43	4.62
$\beta\text{-NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$	4.97	5.22
$\beta\text{-NaZnFe}(\text{MoO}_4)_3$	5.08	5.29

стоянном напряжении. Как для $\alpha\text{-NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$, так и для $\beta\text{-NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$, потенциал возрастает с ростом атомного номера катиона M : минимальные значения потенциала получены для катионов $M = \text{Mn}$ и Fe , а максимальные для $M = \text{Zn}$. Заметим, что потенциалы экстракции, предсказанные для соединений в β -фазе

всегда выше, или, по крайней мере, сравнимы с таковыми для α -фазы. Высокие потенциалы $\sim 5 \text{ V}$ были также рассчитаны ранее для $\alpha\text{-NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$ [44] и для $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Ni}$) со структурой НАСИКОН [55]. Стоит отметить, что в аллюодитах $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) нами также были предсказаны низкие потенциалы для $M = \text{Mn, Fe}$ и высокий — для $M = \text{Ni}$ [33,34], то есть соотношение потенциалов экстракции в большей степени зависит от состава соединения, чем от его структуры. Это может позволить настраивать в широких пределах потенциалы экстракции натрия, путем частичного допирования или полной замены $3d$ -катиона в составе соединения.

Исследование зависимости объема элементарной ячейки α - и $\beta\text{-Na}_x\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$ от содержания натрия x показывает, что сжатие решетки в процессе экстракции слабо зависит от количества извлеченных атомов натрия. Уменьшение объема ячейки не превышает 0.6% при экстракции от $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ до $\text{Na}_{0.5}\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$, что соответствует удалению половины атомов натрия из элементарной ячейки. Даже при полной экстракции натрия, уменьшение объема ячейки составляет не более 1–2%. Это существенно меньше, чем в соединениях

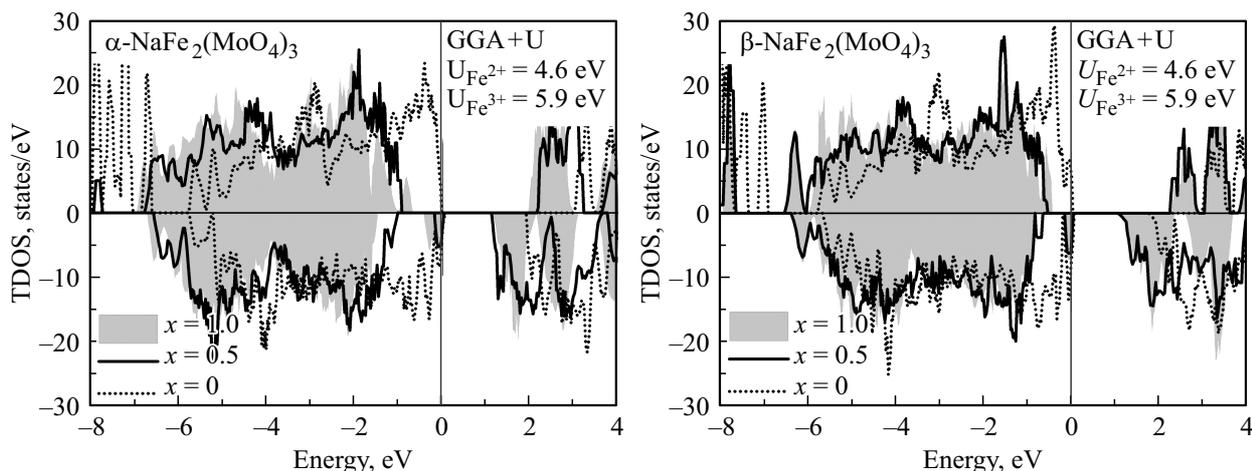


Рис. 3. Полные плотности состояний (TDOS) α - $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в зависимости от содержания натрия x .

со структурами NASICON $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}; R = \text{Cr}, \text{Fe}$) и аллюодита $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), где минимальное сокращение объема при полной экстракции составило 2 и 4% соответственно [33,34,55].

Энтальпия образования ΔH_f , рассчитанная относительно простых веществ, также слабо зависит от количества извлеченного натрия в $\text{Na}_x\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$ (табл. 2), что должно было бы свидетельствовать о стабильности структуры в процессе зарядки/разрядки. Однако полученные значения ΔH_f показывают отсутствие предпочтения к одному структурному типу и возможность фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ (разница в энтальпии между структурами составляет менее 0.01 eV/atom). Это подтверждается экспериментальными данными [20], где α - и β -фазы $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ были получены одновременно в рамках одного синтеза. Мы также сравнили энтальпии образования молибдатов $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ со структурами α -, β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и NASICON. Согласно расчетам, разница энтальпий образования этих структур очень мала: < 0.03 eV/atom, что составляет менее 1.5%, а значит, они тоже могут конкурировать друг с дру-

гом. Полученные близкие величины ΔH_f указывают на важную роль температуры и давления в стабилизации того или иного типа структуры. Как показали наши расчеты (табл. 1), потенциалы для половинного (V1) и полного (V2) извлечения натрия примерно одинаковы для α - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$. Это означает, что возможные фазовые переходы $\alpha \leftrightarrow \beta$ в процессе экстракции натрия не будут сопровождаться изменением потенциалов, поскольку структурный тип почти не влияет на их величину.

Расчеты электронной структуры демонстрируют, что при экстракции половины натрия запрещенная зона этих молибдатов меняется незначительно. Однако при дальнейшем извлечении натрия, расчеты предсказывают резкое увеличение запрещенной зоны в 1.5–2 раза (рис. 3), что может негативно сказаться на электрохимических свойствах исследуемых соединений. Заметим, что согласно нашим предыдущим расчетам, при экстракции натрия в соединениях с аналогичным составом и со структурами аллюодита и NASICON наблюдается противоположный процесс — ширина запрещенной зоны уменьшается на 0.1–2.0 eV [33,34,55]. В молибдате никеля со структурой аллюодита полное извлечение натрия ведет к металлическому поведению [34].

Таблица 2. Энтальпия образования, $-\Delta H_f$ (eV/atom) $\text{Na}_x\text{MFe}(\text{MoO}_4)_3$

Соединение	$x = 1$	$x = 0.5$	$x = 0$
α - $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.110	3.087	3.068
α - $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2.905	2.892	2.871
α - $\text{Na}_x\text{CoFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.032	2.996	2.959
α - $\text{Na}_x\text{NiFe}(\text{MoO}_4)_3$	2.965	2.907	2.846
α - $\text{Na}_x\text{ZnFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.092	3.035	2.975
β - $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.101	3.075	3.048
β - $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2.894	2.877	2.854
β - $\text{Na}_x\text{CoFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.024	2.984	2.936
β - $\text{Na}_x\text{NiFe}(\text{MoO}_4)_3$	2.957	2.898	2.816
β - $\text{Na}_x\text{ZnFe}(\text{MoO}_4)_3$	3.084	3.027	2.960

3.4. Диффузия натрия

В этом разделе представлены результаты моделирования диффузии натрия в α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, которые позволили установить влияние типа структуры на энергетические барьеры. В α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ наиболее вероятным является зигзагообразный путь в плоскости ac , состоящий из двух прыжков натрия, с расстояниями 6.2 и 4.6 Å. Согласно нашим расчетам, эти прыжки характеризуются значениями барьеров 0.60 и 0.83 eV, что несколько меньше величин (0.77 и 0.99 eV), полученных в

α - $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$ [44]. Наиболее вероятный путь диффузии в β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ соответствует скачкам натрия через междоузлие, с расстоянием 3.6 Å. В этом случае расстояние Na-O в седловой точке существенно больше, чем в структуре α -фазы, и это приводит к значительно меньшему барьеру 0.31 eV.

Полученные результаты коррелируют с экспериментальными данными по электропроводности для α - $\text{NaMnFe}(\text{MoO}_4)_3$, β - $\text{NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{NaZnFe}(\text{MoO}_4)_3$, для которых энергия активации равна 0.95, 0.29 и 0.36 eV соответственно [17,18]. В аналогичных молибдатах со структурой NASICON, энергетический барьер имеет примерно промежуточное значение (0.6 eV в NASICON-type $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$) [55].

4. Заключение

В рамках приближения функционала электронной плотности и с учетом электронной корреляции в модели Хаббарда показано, что молибдаты $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) изоструктурные α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1.1 до 2.6 eV. Установлено, что энергетический барьер диффузии натрия в соединениях со структурой β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ почти в два раза ниже, чем со структурой α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Моделирование экстракции натрия предсказывает, что потенциал $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ увеличивается от 3 до 5 V с ростом атомного номера исследуемых катионов M и не зависит от типа структуры. Это означает, что фазовые переходы между различными структурами могут повлиять на диффузию натрия, но не снижают величину потенциала. Согласно проведенным расчетам, низкосимметричные молибдаты $\text{NaMFe}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) обладают диффузионными и окислительно-восстановительными свойствами, сходными с соединениями структурного типа NASICON, и также могут быть перспективными катодными материалами для натрий-ионных источников тока.

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] L. Chen, M. Fiore, J.E. Wang, R. Ruffo, D.-K. Kim, G. Longoni. *Adv. Sustain. Syst.* **2**, 3, 1700153 (2018).
- [2] C. Fang, Y. Huang, W. Zhang, J. Han, Z. Deng, Y. Cao, H. Yang. *Adv. Energy Mater.* **6**, 5, 1501727 (2016).
- [3] I. Hasa, S. Mariyappan, D. Saurel, P. Adelhelm, A.Y. Kuposov, C. Masquelier, L. Croguennec, M. Casas-Cabanas. *J. Power Sources* **482**, 228872 (2021).
- [4] X. Wang, S. Roy, Q. Shi, Y. Li, Y. Zhao, J. Zhang. *J. Mater. Chem. A* **9**, 4, 1938 (2021).
- [5] Q. Wang, S. Mariyappan, J. Vergnet, A.M. Abakumov, G. Rousse, F. Rabuel, M. Chakir, J. Tarascon. *Adv. Energy Mater.* **9**, 36, 1901785 (2019).
- [6] L. Liu, X. Li, S.-H. Bo, Y. Wang, H. Chen, N. Twu, D. Wu, G. Ceder. *Adv. Energy Mater.* **5**, 22, 1500944 (2015).
- [7] N. Yabuuchi, R. Hara, K. Kubota, J. Paulsen, S. Kumakura, S. Komaba. *J. Mater. Chem. A* **2**, 40, 16851 (2014).
- [8] J. Xiao, F. Zhang, K. Tang, X. Li, D. Wang, Y. Wang, H. Liu, M. Wu, G. Wang. *ACS Cent. Sci.* **5**, 12, 1937 (2019).
- [9] C. Henriksen, J.K. Mathiesen, Y.-M. Chiang, K.M.Ø. Jensen, D.B. Ravnsbæk. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 11, 8060 (2019).
- [10] S. Jeong, B.H. Kim, Y.D. Park, C.Y. Lee, J. Mun, A. Tron. *J. Alloys Compd.* **784**, 720 (2019).
- [11] Y. Fang, Q. Liu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 32, 17977 (2015).
- [12] M. Sonni, M.F. Zid, C. Issaoui. *J. Solid State Chem.* **272**, 244 (2019).
- [13] P. Barpanda, G. Oyama, S.I. Nishimura, S.-C.C. Chung, A. Yamada. *Nature Commun.* **5**, 1, 4358 (2014).
- [14] D. Dwibedi, R.B. Araujo, S. Chakraborty, P.P. Shanbogh, N.G. Sundaram, R. Ahuja, P. Barpanda. *J. Mater. Chem. A* **3**, 36, 18564 (2015).
- [15] D. Dwibedi, R. Gond, A. Dayamani, R.B. Araujo, S. Chakraborty, R. Ahuja, P. Barpanda. *Dalt. Trans.* **46**, 1, 55 (2017).
- [16] Z. Jian, Y.-S. Hu, X. Ji, W. Chen. *Adv. Mater.* **29**, 20, 1601925 (2017).
- [17] M. Mhiri, A. Badri, M. Ben Amara. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **72**, 6, 864 (2016).
- [18] M. Mhiri, A. Badri, M.L. Lopez, C. Pico, M. Ben Amara. *Ionicity (Kiel)* **21**, 9, 2511 (2015).
- [19] M. Mhiri, A. Badri, M.L. Lopez, M. Ben Amara. *J. Tunis. Chem. Soc.* **11**, 05, 158 (2017).
- [20] E. Muessig, K.G. Brannik, H. Ehrenberg. *Acta Crystallogr. Sect. B* **59**, 5, 611 (2003).
- [21] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba. *Electrochem.* **80**, 10, 716 (2012).
- [22] H. Yoshida, N. Yabuuchi, S. Komaba. *Electrochem. Commun.* **34**, 60 (2013).
- [23] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C.S. Johnson. *Electrochem. Commun.* **18**, 1, 66 (2012).
- [24] H. Kim, R.A. Shakoob, C. Park, S.Y. Lim, J.-S. Kim, Y.N. Jo, W. Cho, K. Miyasaka, R. Kahraman, Y. Jung, J.W. Choi. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 9, 1147 (2013).
- [25] B.L. Ellis, W.R.M. Makahnouk, W.N. Rowan-Weetaluktuk, D.H. Ryan, L.F. Nazar. *Chem. Mater.* **22**, 3, 1059 (2010).
- [26] S.-M. Oh, S.-T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y.-K. Sun. *Electrochem. Commun.* **22**, 1, 149 (2012).
- [27] J. Kim, D.H. Seo, H. Kim, I. Park, J.K. Yoo, S.K. Jung, Y.U. Park, W.A. Goddard, K. Kang. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2, 540 (2015).
- [28] C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodríguez-Carvajal, J. Gaubicher, L. Nazar. *Chem. Mater.* **12**, 2, 525 (2000).
- [29] K. Shiva, P. Singh, W. Zhou, J.B. Goodenough. *Energy Environ. Sci.* **9**, 10, 3103 (2016).
- [30] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, M. Ben Amara, C. Delmas. *Chem. Mater.* **22**, 19, 5554 (2010).

- [31] J. Gao, W. Huang, S. Qin, X. Wu. *J. Solid State Chem.* **247**, 11, 2016, 156 (2017).
- [32] K. Walczak, A. Kulka, J. Molenda. *Solid State Sci.* **87**, 21 (2019).
- [33] A.V. Serdtsev, N.I. Medvedeva. *J. Alloys Compd.* **2**, 151667 (2019).
- [34] A.V. Serdtsev, S.F. Solodovnikov, N.I. Medvedeva. *Mater. Today Commun.* **22**, 10, 100825 (2020).
- [35] S.Y. Lim, H. Kim, R.A. Shakoor, Y. Jung, J.W. Choi. *J. Electrochem. Soc.* **159**, 9, A1393 (2012).
- [36] G. Ceder, Y.M. Chiang, D.R. Sadoway, M.K. Aydinol, Y.I. Jang, B. Huang. *Nature* **392**, 6677, 694 (1998).
- [37] Y.S. Meng, M.E. Arroyo-De Dompablo. *Energy Environ. Sci.* **2**, 6, 589 (2009).
- [38] S.P. Ong, V.L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C.J. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder. *Energy Environ. Sci.* **4**, 9, 3680 (2011).
- [39] M. Nakayama, S. Yamada, R. Jalem, T. Kasuga. *Solid State Ionics* **286**, 40 (2016).
- [40] B. Xu, S. Meng. *J. Power Sources* **195**, 15, 4971 (2010).
- [41] M. Aryanpour, L. Miara, Y.-G. Ryu. *J. Electrochem. Soc.* **162**, 4, A511 (2015).
- [42] R.J. Clément, D.S. Middlemiss, I.D. Seymour, A.J. Ilott, C.P. Grey. *Chem. Mater.* **28**, 22, 8228 (2016).
- [43] R.B. Araujo, S. Chakraborty, P. Barpanda, R. Ahuja. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 14, 9658 (2016).
- [44] A.V. Serdtsev, N.I. Medvedeva. *J. Comput. Chem.* **43**, 14, 953 (2022).
- [45] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 20, 14251 (1994).
- [46] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1, 15 (1996).
- [47] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [48] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 24, 17953 (1994).
- [49] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [50] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, 23, 16223 (1994).
- [51] H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **57**, 23, 14690 (1998).
- [52] H. Jonsson, G. Mills, K.W. Jacobsen. In: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* / Eds B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker. World Scientific, Singapore (1998). P. 385.
- [53] M.K. Aydinol, A.F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos. *Phys. Rev. B* **56**, 3, 1354 (1997).
- [54] E.B. Linscott, D.J. Cole, M.C. Payne, D.D. O'Regan. *Phys. Rev. B* **98**, 23, 235157 (2018).
- [55] A.V. Serdtsev, I. Kotova, N.I. Medvedeva. *Ionics* **27**, 8, 3383 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская