



4. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2020. Вып. 43. С. 58–66..
5. Чуканова М.К. // Ж. общей химии. 1976. Т. 46. С. 2170–2171.
6. Demiray A.F., Brockner W. // Monatsh. Chem. 1980. V. 111. S. 21–27.
7. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981–989.

УДК 541.13

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И (ДЕ)ИНТЕРКАЛЯЦИИ НАТРИЯ В $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ НАСИКОН

А.В. Сердцев*, Н.И. Медведева

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия***e-mail: alexander.serdtshev@urfu.ru*

Полианионные соединения натрия в последнее время привлекают исследователей как перспективные материалы для натриевых источников энергии – более дешевой альтернативы литиевым батареям и аккумуляторам [1,2]. Соединения со структурой НАСИКОН (NASICON – NA Super Ionic CONductor) [3] имеют трехмерную сеть каналов, позволяющих диффузию ионов натрия. НАСИКОН-молибдаты $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Cr}, \text{Fe}; x = 0, 0.3$) согласно [4], $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ имеют преимущественно ионную проводимость до 10^{-2} Ом \cdot см $^{-1}$ при 600°C. Изоструктурные $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Cr}, \text{Fe}; x = 0, 0.3$) [5,6] также имеют высокую проводимость.

В данной работе проведено первопринципное моделирование диффузии и (де)интеркаляции натрия в $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}; \text{R} = \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой НАСИКОН. Расчеты выполнены в программе VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [7]. Использовались приближения GGA (PBE) [8] и GGA+U в формализме Дударева [9] с эффективным параметром Хаббарда $U_{\text{eff}} = U - J$ (U и J соответствуют кулоновскому и обменному электронным взаимодействиям). Релаксация атомных координат проводилась минимизацией атомных сил градиентным методом [10] до достижения сил на всех атомах в ячейке менее 0.02 eV/Å. Расчеты проведены при экспериментальных параметрах решетки [4–6].

Расчеты показали, что во всех молибдатах более предпочтительным является упорядочение. Разница с ФМ упорядочением составила не более 0.03 эВ/ф.е. Магнитные моменты, рассчитанные в схеме GGA (GGA+U), равны 2.5 (2.8), 4.0 (4.3) и 1.6 (1.8) μB для хрома, железа и никеля, соответственно, независимо от магнитного упорядочения. Плотности состояний $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}; \text{R} = \text{Cr}, \text{Fe}$) были исследова-



ны в предположении ФМ и АФМ упорядочений магнитных моментов хрома, железа и никеля. Согласно GGA-ФМ расчетам, запрещенная зона исследуемых молибдатов составила от 0.39 эВ в $\text{NaNiFe}(\text{MoO}_4)_3$ до 1.10 эВ в $\text{NaMgCr}(\text{MoO}_4)_3$. Применение схемы GGA+U увеличивает ширину запрещенной щели на 1.5–1.7 эВ. Разница между ФМ и АФМ упорядочениями в ширине запрещенной щели составила не более 0.3 эВ.

Диффузия натрия в структуре НАСИКОН была исследована в рамках метода NEB (Nudged Elastic Band) [11]. Получены величины барьеров от 0.37 до 0.89 эВ в зависимости от состава и локального окружения пути. Установлено, что барьер диффузии всегда выше вблизи М атомов, чем вблизи R атомов. Показано, что применение метода GGA+U вместо GGA изменяет величины барьеров на 0.01–0.11 эВ.

Согласно GGA+U расчетам, экстракция натрия происходит при напряжении 4.7–5.7 В, что превышает операционный предел существующих электролитов. Для применения в качестве катодных материалов молибдаты $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ должны быть модифицированы, например, путем легирования или нанесения нанопленок. Интеркаляция натрия происходит при значительно меньшем напряжении.

Проведенные расчеты показали, что исследованные соединения являются перспективными материалами для изготовления катодов для натриевых батарей.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (Проект № 18-12-00395).

Список литературы

1. *Chen L. et al.* // *Adv. Sust. Sys.* 2018. V. 2. P. 1700153.
2. *Watanabe E. et al.* // *Chem. Rec.* 2019. V. 19. P. 792–798.
3. *Hong H.Y.P.* // *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 173–182.
4. *Котова И.Ю., Кожевникова Н.М.* // *ЖПХ* 2003. Т. 76. С. 1614–1618.
5. *Кожевникова Н.М., Имехенова А.В.* // *ЖНХ* 2006. Т. 51. С. 589–592.
6. *Кожевникова Н.М., Имехенова А.В.* // *ЖНХ* 2009. Т. 54. С. 695–700.
7. *Blöchl P.E.* // *Phys. Rev. B* 1994. V. 50, P. 17953–17979.
8. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
9. *Dudarev S. L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 1505–1509.
10. *Bylander D. M., Kleinman L., Lee S.* // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 1394–1403.
11. *Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W.* // *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* / ed. B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 1998. С. 385–404.