

МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ НАТРИЯ В ПОЛИАНИОННЫХ МОЛИБДАТАХ - ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЕВЫХ БАТАРЕЙ

Суетин Д.В.,^a Сердцев А.В.,^{a,б} Медведева Н.И.^a

^a *Институт химии твердого тела УрО РАН,
Первомайская 91, Екатеринбург, 620990, Россия, e-mail: suetin@ihim.uran.ru*

^б *Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Мира 19, Екатеринбург, 620002, Россия*

В последнее время натриево-ионные аккумуляторы привлекают огромный интерес в качестве многообещающей альтернативы широко используемым литий-ионным аккумуляторам. В качестве электролитных и/или катодных материалов для натриевых батарей предложены новые перспективные классы полианионных оксидов.¹⁻³ В этой работе представлены результаты ab initio исследований диффузии ионов Na в молибдатах со структурами NASICONa, глазерита и аллюодита. Расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) проводились с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW), который реализован в Венском пакете для первопринципного моделирования (VASP). Ионные диффузионные барьеры для натрия были рассчитаны с использованием метода подтянутой упругой ленты (NEB).

Впервые исследована электронная структура соединений с кристаллической структурой типа аллюодита $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) и $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), глазерита $\text{A}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и NASICONa $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$). Для всех молибдатов были рассчитаны тензоры градиента электрического поля на ядрах натрия, которые необходимы для интерпретации экспериментальных спектров ЯМР ^{23}Na . Разупорядочение в заполнении позиций моделировалось в рамках различных структурных моделей. Миграционные барьеры для иона Na были рассчитаны для возможных путей в этих молибдатах, и установлены их сильные зависимости от положений натрия, типа металла и его концентрации. Наши результаты показывают, что молибдаты со структурой аллюодита и NASICONa являются перспективными электролитными и/или катодными материалами для натриевых батарей.

Литература

1. Kubota, K.; Komaba, S. J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A2538.
2. Yabuuchi N.; Kubota K.; Dahbi M.; Komaba S. Chem. Rev., 2014, 114, 11636.
3. Barpanda, P.; Lander, L.; Nishimura S.; Yamada, A. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1703055.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 18-12-00395.