

Диффузия Na^+ -ионов в кристаллической структуре мурманита

Кабанова Н. А.^{1,2}, Паниковровский Т. Л.²

¹ Самарский государственный технический университет, n.kabanova@ksc.ru

² Лаборатория природоподобных технологий и экологической безопасности Арктики КНЦ РАН, t.panikorovskii@ksc.ru

Аннотация. Изучение возможности использования природных минералов для разработки новых катодных и анодных материалов химических источников энергии является важной задачей современного материаловедения. При помощи геометрико-топологического анализа и BVSE подхода было проведено теоретическое исследование путей миграции ионов натрия в структуре мурманита. Установлено, что пустоты и каналы формируют 1D карту миграции ионов в структуре в направлении [100]. Диффузия осуществляется преимущественно через позиции Na1 (КЧ 8), так как позиции Na2 (КЧ 6) располагаются «внутри» слоя. Переход Na1-Na1 является межслоевым переходом для натрия в этой структуре. Переход Na2-Na1 менее доступен из-за геометрических затруднений, следовательно, позиция Na2 задействуется в диффузии только при повышенной температуре. Рассчитанный при помощи BVSE подхода энергетический барьер для 1D миграции равен 0.28 эВ. Результаты ГТ-анализа и BVSE подхода хорошо согласуются между собой. Энергетические барьеры Na^+ -миграции имеют значения, сравнимые с барьерами для хороших катионных проводников.

Ключевые слова: титаносиликат, природный минерал, диффузия ионов, метод ГТ анализа, BVSE подход.

Diffusion of Na^+ ions in the crystal structure of murmanite

Kabanova N. A.^{1,2}, Panikorovsky T. L.²

¹ Samara State Technical University, n.kabanova@ksc.ru

² Laboratory of nature-inspired technologies and environmental safety of the Arctic, Kola Science Center, t.panikorovskii@ksc.ru

Abstract. Studying the possibility of using natural minerals to develop new cathode and anode materials for chemical energy sources is an important task of modern materials science. Using geometric-topological analysis and the BVSE approach, a theoretical study of the migration paths of sodium ions in the structure of murmanite was carried out. It has been established that voids and channels form a 1D migration map in the structure in the [100] direction. Diffusion occurs predominantly through Na1 positions, since Na2 positions are located «inside» the layer. The Na1-Na1 transition is the interlayer transition for sodium in this structure. The Na2-Na1 transition is less accessible due to geometric difficulties; therefore, the Na2 position is involved in diffusion only at elevated temperatures. The energy barrier for 1D migration calculated using the BVSE approach is 0.28 eV. The results of the GT analysis and the BVSE approach are in good agreement with each other. The energy barriers to migration of Na^+ conductivity have values comparable to those for good cationic conductors.

Keywords: titanosilicate, natural mineral, ion diffusion, GT analysis method, BVSE approach.

Введение

Многие природные минералы активно изучаются в сфере разработки новых катодных и анодных материалов для химических источников энергии. Для некоторых титаносиликатных минералов были установлены высокие значения ионной проводимости (Belokoneva 1994; Chaupatnaik et al., 2019), что говорит об их практической ценности для материаловедения. Для возникновения суперионной проводимости в кристаллической структуре минерала должны присутствовать потенциальные каналы проводимости, по которым будут перемещаться ионы. Существует ряд теоретических подходов, позволяющих оценить наличие предпосылок к ионной проводимости для неорганических веществ. В исследовании (Shi et al., 2015) представлены как теоретические основы вычислительного материаловедения, так и часть работ по экспериментальному вычислению ионной проводимости. Существует множество статей, описывающих высокопроизводительный скрининг баз данных для поиска новых потенциальных суперионных проводников (Eremin et al., 2018; Katcho

et al., 2019; Kahle et al., 2020). Приложение CAVD (He et al., 2020) на основе разбиения Вороного и позволяет оценить геометрию свободного пространства и использует ионные радиусы Шеннона (Shannon, 1976). Популярным методом теоретического анализа ионной проводимости является геометрико-топологический (ГТ – анализ) (Blatov and Shevchenko, 2003). При помощи данного подхода были выявлены новые потенциальные твердые электролиты, для которых ионная проводимость ранее не изучалась (Eremin et al., 2018; Kabanova et al., 2023). Методы BVSE (Zhang et al., 2020), и DFT моделирования (Hohenberg and Kohn, 1964) используются для расчета энергетических характеристик диффузии ионов. В данной работе, для теоретического исследования путей миграции ионов натрия в структуре мурманита были использованы ГТ-анализ и BVSE подход.

Материалы и методы

Для проведения теоретических расчетов были взяты данные кристаллической структуры природного мурманиту (Паниковровский и др., 2022). Поиск каналов миграции Na^+ -ионов включал анализ геометрических характеристик (значений радиусов пустот и каналов), рассчитанных в рамках теории разбиения кристаллического пространства на многогранники Вороного. Ранее, на основе анализа известных натрий-ионных проводников (Fedotov et al., 2018) нами были установлены пороговые значения для радиусов пустот и каналов для возможности диффузии иона натрия: $R_{sd}(\text{min})=1.5 \text{ \AA}$ и $r_{chan}(\text{min})=2.0 \text{ \AA}$ (Fedotov et al., 2018). Разработанный нами алгоритм построения карты миграции иона в структуре приведен в работе (Anurova et al., 2009).

С помощью моделирования BVSE (Brown, 1978) выполнены количественные расчеты по определению энергетических барьеров миграции ионов натрия в программе softBV (Chen et al., 2019). Метод основан на расчете отклонения суммы валентностей связей от заряда рабочего иона и в определении точек кристаллического пространства, в которых отклонение не превышает 15 %: такие области пространства доступны для миграции рабочего иона. Данный подход позволяет определить энергетический профиль активационного барьера и провести оценку фактора стабильности *GII* (Global Instability Index). Для определения направления диффузии ионов кислорода строится изоповерхность с использованием программы Vesta (Momma and Izumi, 2011).

Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура мурманита состоит из блоков, построенными из титан-кислородных октаэдров (*О*-слой) и кремний-кислородных-тетраэдров (*Н*-слой) (рис. 1). Между слоями располагаются молекулы воды. Благодаря своей слоистой структуре мурманит рассматривают как перспективный ионообменник, так в частности проводились исследования по ионному обмену натрия на Pb^{2+} и Cd^{2+} (Паниковровский и др., 2022). При помощи ГТ-анализа для кристаллической структуры мурманита $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было построено разбиение Вороного (Blatov and Shevchenko, 2003). Применение порогового критерия $r_{chan}(\text{min})=2.0 \text{ \AA}$ позволило определить, какие из каналов и пустот в структуре мурманита будут доступными для миграции Na^+ -иона уже при комнатной температуре. Установлено, что пустоты и каналы формируют 1D карту миграции в структуре, представляющую собой большой канал вдоль направления $[100]$. В кристаллической структуре мурманита атомы натрия располагаются в двух кристаллографически независимых позициях Na1 (КЧ 8) и Na2 (КЧ 6), и рассчитанная 1D система каналов проходит только лишь через позиции Na1. Переход Na1-Na1 является межслоевым переходом для натрия в этой структуре. Геометрически этот переход хорошо доступен, так как согласно расчетам, канал имеет радиус $r_{chan}=2.02 \text{ \AA}$, однако длина этого перехода очень велика – 6 $\text{ \AA}$. Кроме того, молекулы воды, расположенные в межслоевом пространстве, могут мешать диффузии ионов натрия.

Чтобы оценить какое узкое место нужно преодолеть иону натрия для миграции из позиции Na1 в позицию Na2 мы понизили пороговый критерий до значения 1.9 $\text{ \AA}$. В результате в 1D карту миграции «включились» узкие каналы с радиусом 1.9 $\text{ \AA}$ и карта миграции стала двумерной. Полученная 2D-карта миграции Na^+ (рис. 2) представляет собой сетку пустот и каналов, проходящую в направлении $(011\bar{1})$. Переход Na2-Na1 (рис. 3) менее доступен из-за геометрических затруднений, следовательно, позиция Na2 задействуется в диффузии только при повышенной температуре.

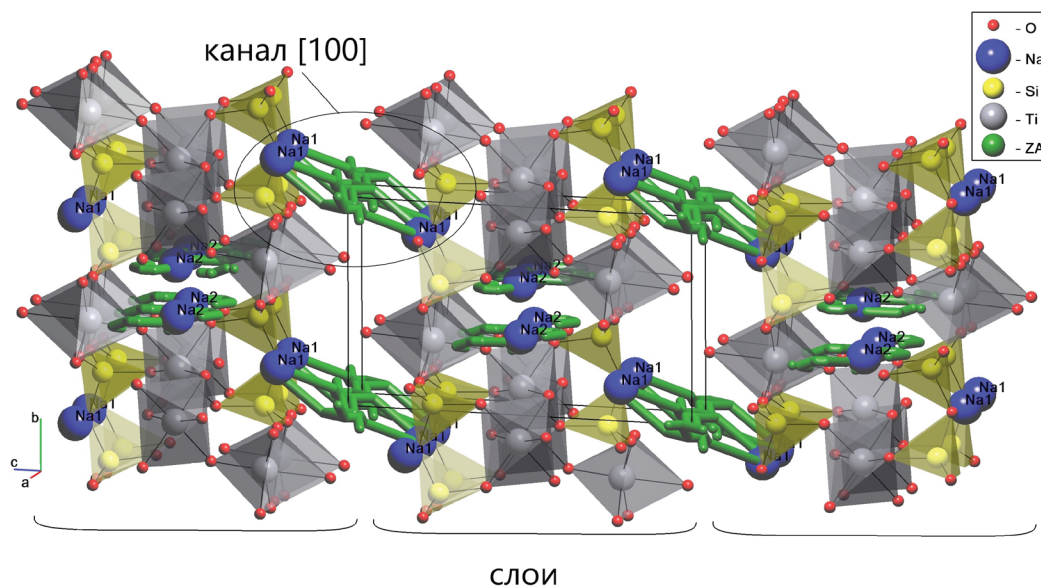


Рис. 1. Кристаллическая структура мурманита и карта миграции Na^+ -ионов, полученная при помощи ГТ-анализа (при $r_{\text{chan}}(\text{min})=2.0 \text{ \AA}$).

Fig. 1. Crystal structure of murmanite and Na^+ -ion migration map obtained using GT analysis (at $r_{\text{chan}}(\text{min})=2.0 \text{ \AA}$).

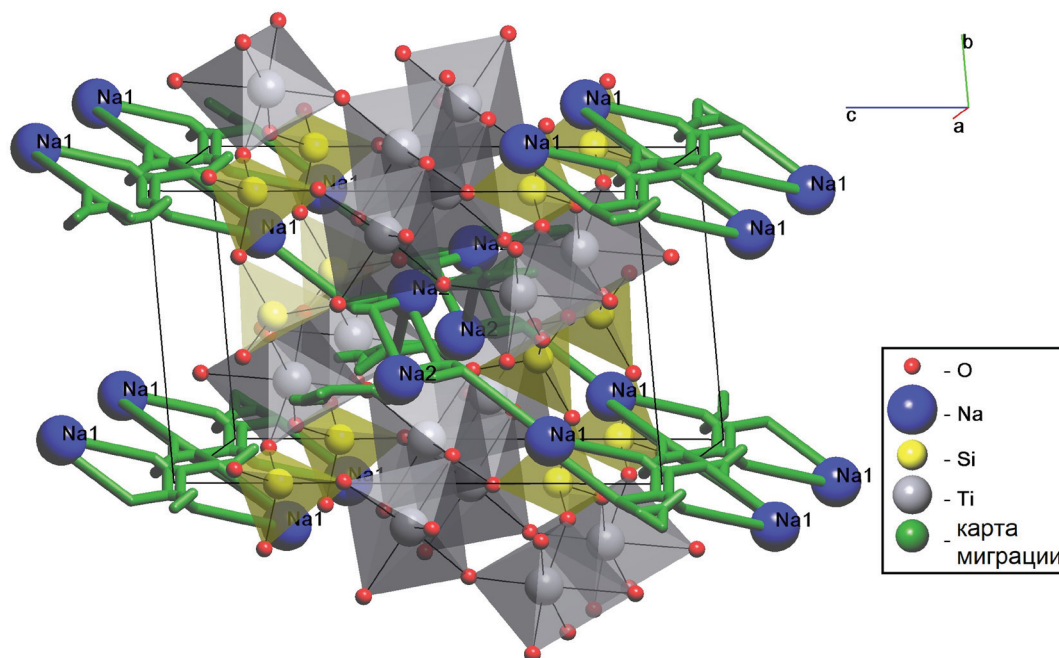


Рис. 2. 2D карта миграции Na^+ -ионов для кристаллической структуры мурманита полученная при помощи ГТ анализа (при $r_{\text{chan}}(\text{min})=1.9 \text{ \AA}$).

Fig. 2. 2D migration map of Na^+ -ion diffusion for crystal structure of murmanite obtained by means GT-analysis.

Для оценки энергетических характеристик диффузии в структуре мурманита мы использовали метод BVSE. Была проведена оценка фактора стабильности GII (Global Instability Index) и определен энергетический профиль активационного барьера (рис. 4). Установлено, что для структуры мурманита $GII=0.2$ и соответственно она является достаточно стабильной. Энергетические барьеры Na^+ -диффузии для 1D миграции значительно ниже, чем для 2D и 3D миграции. Следует отметить, что теория валентных усилий не учитывает кулоновское отталкивание между рабочими ионами, что приводит к определенной неточности результатов. Значения энергетических барьеров, полученные при помощи программы softBV зачастую занижены по сравнению со значениями, полученными

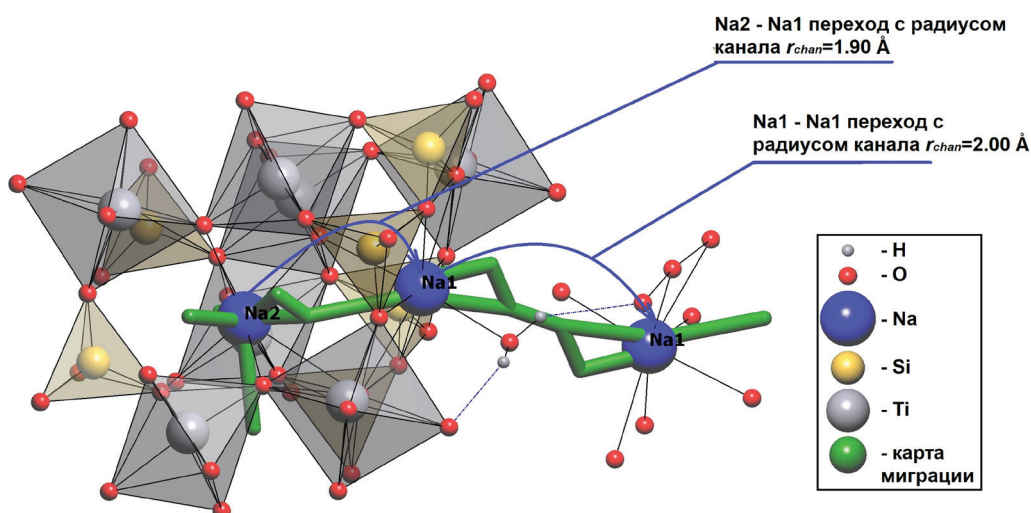


Рис. 3. Фрагмент структуры мурманита с описанием двух важных переходов при диффузии ионов натрия.
Fig. 3. Fragment of murmanite crystal structure with describing two main transition for Na^+ -ion diffusion.

при экспериментальных исследованиях. Однако, в предыдущих исследованиях нами были установлены условные диапазоны значений для энергетических барьеров, рассчитанных при помощи BVSE подхода: 0–0.80 эВ – высокая ионная проводимость, 0.80–1.20 эВ – низкая ионная проводимость, > 1.20 эВ – очень низкая ионная проводимость. Таким образом, можно заключить, что для мурманита будет наблюдаться высокая ионная проводимость в направлении [100] ($E_m(\text{Na}^+)1\text{D}=0.28$ эВ), но по всему объему структуры ионная проводимость будет низкой ($E_m(\text{Na}^+)3\text{D}=1.16$ эВ). Значения энергетических барьеров для диффузии ионов H^+ ниже, чем для Na^+ , из чего можно сделать вывод и возможной дополнительной высокой протонной проводимости.

Таблица 1. Результаты расчетов BVSE подхода для ионной диффузии в структуре мурманита
Table 1. Results of the BVSE calculations for cation diffusion in murmanite structure

Соединение	Тип проводящего иона	$E_m(\text{Na}^+)$, eV			GII	Ref
		1D	2D	3D		
Мурманит $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na^+	0.28	1.07	1.16	0.20	–
	H^+	0.12	0.45	0.57		–

Примечание. – значения энергетических барьеров отмечены: 0–0.80 эВ < 0.80–1.20 эВ < 1.20 эВ.

Энергетический профиль на рисунке 4 показывает, что переход из положения Na1 в положение Na2 имеет барьер выше 1 эВ. Представленная изоповерхность миграции катионов натрия в структуре мурманита подтверждает одномерный характер проводимости в данной структуре.

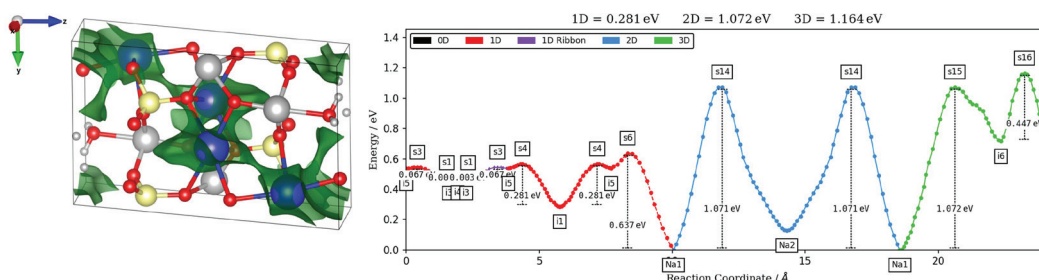


Рис. 4. 1D изоповерхность, соответствующая диффузии с минимальными энергетическими барьерами, полученная при помощи BVSE подхода для кристаллической структуры мурманита.

Fig. 4. 1D isosurfaces of the Na^+ -ion diffusion and corresponding energy profile of the activation barriers for murmanite structure calculated by means BVSE approach.

В настоящее время исследование Na^+ -ион проводящих свойств проведено для ряда титано-силикатных минералов. Для некоторых из них (табл. 2) нами были проведены расчеты карт миграции и энергетических барьеров, чтобы определить согласованность описываемых расчетных методов с экспериментально полученными результатами. Установлено, что энергетические барьеры миграции как Na^+ -проводимости, так и H^+ -проводимости имеют значения, сравнимые с барьерами для хороших катионных проводников (табл. 2).

Таблица 2. Результаты расчетов ГТ-анализа и BVSE подхода для титаносиликатных минералов изученных экспериментально

Table 2. Calculation results of GT analysis and BVSE approach for titanosilicate minerals studied experimentally

Минерал	Формула	ППр.гр	ГТ анализ	BVSE подход				ICSD code	Источник
				1D	2D	3D	GI		
Vinogradovite	$\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O},\text{Na},\text{K})_3$	<i>A2/a</i>	1D	0.09	1.39	<5	0.18	20936	Belokoneva, 1994
Natisite	$\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$	<i>P4/nmm</i>	2D(001)	0.54	0.54	1.68	0.20	1533	Ivanov-Schitz et al., 2000
Narsarsukite	$\text{Na}_2(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})\text{Si}_4(\text{O},\text{F})_{11}$	<i>I4/m</i>	3D	0.58	0.62	0.62	0.21	27708	Chaupatnaik et al., 2019
Paranatisite	$\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$	<i>Pmma</i>	3D	0.71	0.72	0.73	0.24	63517	Patterson, 2018

Примечание. – значения энергетических барьеров отмечены: $0-0.80$ эВ < $0.80-1.20$ эВ < 1.20 эВ.

Заключение

Проведено теоретическое исследование путей миграции ионов натрия в кристаллической структуре мурманита. Установлено, что миграция Na^+ -ионов осуществляется преимущественно по каналам [100] и задействует только кристаллографические позиция Na1. В следствии того, что позиции Na2 располагаются «внутри» слоя, они задействуется в диффузии только при повышенной температуре. Расчеты энергетических барьеров, полученные при помощи BVSE подхода подтверждают одномерный характер проводимости. Установлено, что энергетические барьеры миграции как Na^+ -проводимости, так и H^+ -проводимости имеют значения, сравнимые с барьерами для хороших катионных проводников

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания 122022400093-9.

Литература

1. Паниковский Т. Л., Калашникова Г. О., Яковенчук В. Н., Базай А. В., Грязнова Д. В., Кривовичев С. В. Механизм вхождения Pb^{2+} и Cd^{2+} в кристаллическую структуру мурманита $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Труды ФНС ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 275–278.
2. Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Ivanov-Shits A. K., Dem'yanets L. N. Analysis of Li^+ cation migration paths in oxygen-containing compounds // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. С. 417–428. https://doi.org/10.1134/S1023193509040107.
3. Belokoneva E. L. The structures of new germanates, gallates, borates, and silicates with laser, piezoelectric, ferroelectric, and ion-conducting properties // Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. С. 533–549. https://doi.org/10.1070/rc1994v063n07abeh000103.
4. Blatov V. A., Shevchenko A. P. Analysis of voids in crystal structures: The methods of 'dual' crystal chemistry // Acta Crystallogr. 2003. A 59. С. 34–44. https://doi.org/10.1107/S0108767302020603.
5. Brown I. D. Bond valences- a simple structural model for inorganic chemistry // Chemical society reviews. 1978. V. 7. С. 359–376. https://doi.org/ 10.1039/CS9780700359.
6. Chaupatnaik A., Srinivasan M., Barpanda P. Narsarsukite $\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{10}$ as a low voltage silicate anode for rechargeable Li-ion and Na-ion Batteries // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. P. 2350–2353. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01906.
7. Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors // Acta Crystallogr. 2019. B 75. P. 18–33. https://doi.org/ 10.1107/S2052520618015718.

8. Eremin R. A., Kabanova N. A., Morkhova Y. A., Golov A. A., Blatov V. A. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches // *Solid State Ionics*. 2018. V. 326. P. 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.009>.
9. Fedotov S. S., Kabanova N. A., Kabanov A. A., Blatov V. A., Khasanova N. R., Antipov E. V. Crystallochemical tools in the search for cathode materials of rechargeable Na-ion batteries and analysis of their transport properties // *Solid State Ionics*. 2018. V. 314. P. 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.008>.
10. He B., Ye A., Chi S., Mi P., Ran Y., Zhang L., Zou X., Pu B., Zhao Q., Zou Z., Wang D., Zhang W., Zhao J., Avdeev M., Shi S. CAVD, towards better characterization of void space for ionic transport analysis // *Sci. Data*. 2020. V. 7. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0491-x>.
11. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
12. Ivanov-Schitz A. K., Kireev V. V., Mel'nikov O. K., Chaban N. G., Schoonman J. Growth and ionic conductivity of the A_2TiGeO_5 ($A = Na, Li$) single crystals // *Solid State Ionics*. 2000. V. 5. P. 159–163. https://doi.org/10.1142/9789812791979_0023.
13. Kabanova N. A., Morkhova Y. A., Antonyuk A. V., Frolov E. I. Prospective oxygen-ion conductors Ln_aXbO_z : Geometry and energy calculations // *Solid State Ionics*. 2023. V. 391. P. 1116142. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4255822>.
14. Kahle L., Marcolongo A., Marzari N. High-throughput computational screening for solid-state Li-ion conductors // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 928–948. <https://doi.org/10.1039/c9ee02457c>.
15. Katcho N. A., Carrete J., Reynaud M., Rousse G., Casas-Cabanas M., Mingo N., Rodríguez-Carvajal J., Carrasco J. J. An investigation of the structural properties of Li and Na fast ion conductors using high-throughput bond-valence calculations and machine learning // *Appl. Crystallogr.* 2019. V. 52. P. 148–157. <https://doi.org/10.1107/S1600576718018484>.
16. Momma K., Izumi F. J. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
17. Patterson P. The synthesis and ion-exchange chemistry of vanadium doped natisite and paranatisite. Thesis. 2018. University of Central Lancashire.
18. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1023/A:1018927109487>.
19. Shi S., Gao J., Liu Y., Zhao Y., Wu Q., Ju W., Ouyang C., Xiao R. Multi-scale computation methods: Their applications in lithium-ion battery research and development // *Chinese Phys.* 2015. B. 25. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/018212>.
20. Zhang L., He B., Zhao Q., Zou Z., Chi S., Mi P., Ye A., Li Y., Wang D., Avdeev M., Adams S., Shi S. A Database of ionic transport characteristics for over 29000 inorganic compounds // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. C. 1–11. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003087>