

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.029

КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Наталья Александровна Кабанова

*Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия
weterrster@gmail.com*

Аннотация

Приведены результаты исследования путей диффузии иона кислорода в структурах соединений $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ и $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$, имеющих структуру типа голландита, при помощи комплексного теоретического подхода, включающего GT-анализ, BVSE-метод, DFT-моделирование. Показано, что миграция O^{2-} -ионов осуществляется по одномерной системе каналов, преимущественной является диффузия по переходам, располагающимся между атомами празеодима и молибдена. Энергетические барьеры переходов превышают 1,23 эВ, следовательно, кислород-ионная проводимость при комнатной температуре затруднена.

Ключевые слова:

оксимолибдаты лантаноидов, DFT-моделирование, кислород-ионная проводимость

Благодарности:

статья выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-23-00355.

Для цитирования:

Кабанова, Н. А. Кислород-ионная проводимость в соединениях со структурой типа голландита $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) / Н. А. Кабанова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 157–163. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.029.

Original article

OXYGEN-IONIC CONDUCTIVITY IN COMPOUNDS WITH A HOLLANDITE TYPE STRUCTURE $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Natalya A. Kabanova

*Interuniversity Research Centre for Theoretical Materials Science, Samara State Technical University,
Samara, Russia
weterrster@gmail.com*

Abstract

The results of the study of oxygen ion diffusion paths in the structures of $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ and $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ compounds having a hollandite type structure using a complex theoretical approach, including GT analysis, BVSE method, and DFT modeling, are presented. It is shown that the migration of O^{2-} ions occurs along a one-dimensional system of channels, diffusion along transitions located between the atoms of praseodymium and molybdenum is predominant. The energy barriers of the transitions exceed 1.23 eV, therefore, oxygen-ion conductivity at room temperature is difficult.

Keywords:

Lanthanide oxymolybdates, DFT modeling, oxygen-ion conductivity

Acknowledgments:

the article was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-23-00355.

For citation:

Kabanova N. A. Oxygen-ionic conductivity in compounds with a hollandite type structure $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 157–163. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.029.

Введение

Соединения со структурой типа голландита активно исследуются в качестве различных ион-проводящих материалов в электрохимических источниках токов [1, 2], однако работ по кислород-ионной проводимости в данной группе соединений недостаточно. Изоструктурные соединения $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ и $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $I4/m$ и имеют сходство со структурой минерала голландита $\text{BaMn}_6\text{O}_{14}$ [3]. Согласно [4, 5], цепочки октаэдров MoO_6 с общими ребрами образуют бесконечную структуру с каналами квадратной формы вдоль оси c ,

в которых располагаются катионы Pr^{3+} . При наложении внешнего электрического поля в данных каналах возможно перемещение иона кислорода, и в таком случае данные соединения будут работать как кислород-проводящие твердые электролиты. Ранее в наших исследованиях было показано [6, 7], что для теоретического исследования ионной проводимости в материалах оптимальных является использование комплексного подхода, включающего несколько методик. При помощи геометрико-топологического анализа [8], основанного на разбиении Вороного (GT-анализ), мы рассчитываем карту миграции ионов исходя из геометрических характеристик свободного пространства в кристаллической структуре. Далее осуществляется оценка энергетических барьеров перескоков O^{2-} -ионов по переходам в кристаллической структуре при помощи метода BVSE [9], основанного на теории валентных усилий. Квантово-механическое моделирование в рамках теории функционала плотности [10] позволяет оценить стабильность кристаллической структуры, уточнить величины энергетических барьеров и определить типы переходов способствующих диффузии. Такой комплексный подход был применен в данной работе для изучения кислород-ионной проводимости в структурах соединений $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ и $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$.

Результаты исследований

Анализ геометрических характеристик свободного пространства в кристаллических структурах при помощи метода Вороного осуществляется по описанному алгоритму [8, 11] с использованием комплекса структурно-топологических программ ToposPro [12]. Для кристаллической структуры строится разбиение Вороного с учетом всех атомов, исключая атомы кислорода. Сетка пустот и каналов, которая получается в результате данного разбиения, соответствует карте миграции кислородного иона в структуре. В работе [13] нами были отобраны наиболее перспективные лантан-содержащие соединения, в которых кислород-ионная проводимость возможна или уже установлена экспериментально. Для структур соединений $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ и $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ были рассчитаны карты миграции и установлено, что геометрически доступными переходами для диффузии кислородного иона являются два типа каналов, проходящих параллельно параллельно оси c . Один тип каналов проходит внутри блоков из октаэдров MoO_6 , второй — обвивает катионы Pr^{3+} внутри широкого канала структуры (рис. 1).

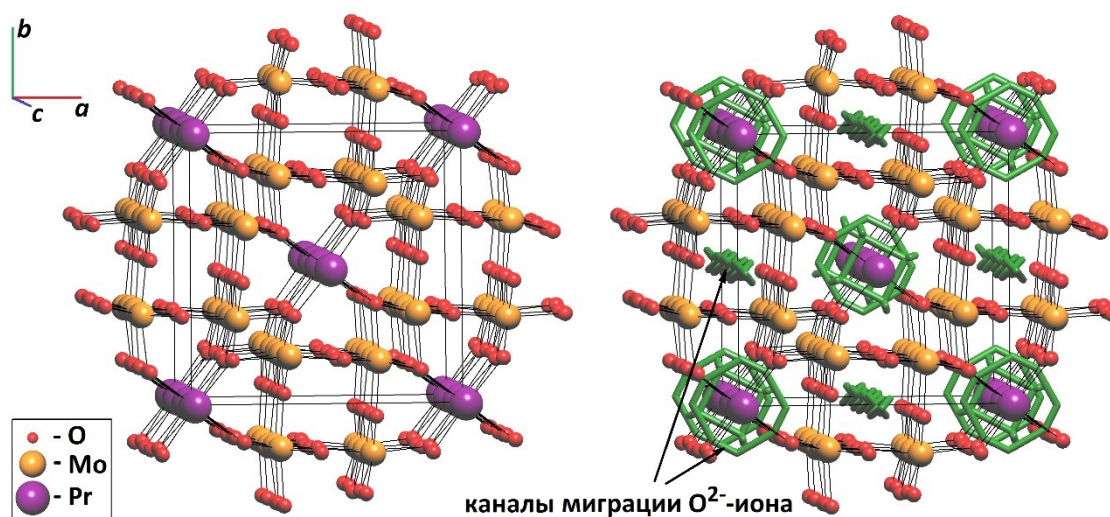


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ (а) и 1D-карта миграции O^{2-} -ионов, рассчитанная при помощи GT-анализа

Для последующего изучения диффузионных характеристик O^{2-} -иона в структуре соединений $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ и $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ были проведены расчеты энергетических барьеров при помощи метода валентных усилий [9]. Метод BVSE реализован в программе softBV [14], его основная идея заключается в расчете отклонения суммы валентностей связей от заряда рабочего иона и в определении точек

Таблица 1
Энергетические барьеры диффузии O^{2-} -иона
для 1D-, 2D- и 3D-карт миграций, полученные при помощи
BVSE-подхода для соединений $PrMo_6O_{12}$ и $NdMo_6O_{12}$

Соединение	$E_m(O^{2-}), \text{эВ}$			GII
	1D	2D	3D	
$PrMo_6O_{12}$	0,63	0,84	0,84	0,16
$NdMo_6O_{12}$	0,62	0,80	0,80	0,17

рассчитаны энергетические барьеры миграции иона кислорода для однопериодической (1D), двухпериодической (2D) или трехпериодической (3D) карты миграции (рис. 2а и б, табл. 1). Величина характеристики GII (Global Instability Index) для $PrMo_6O_{12}$ и $NdMo_6O_{12}$ составила 0,16 и 0,17 соответственно, что говорит о том, что структуры являются достаточно стабильными (считается, что при значении $GII > 0,3$ структура является нестабильной).

кристаллического пространства, в которых отклонение не превышает 15 %: такие области пространства доступны для миграции рабочего иона. В соединениях $PrMo_6O_{12}$ и $NdMo_6O_{12}$ празеодим имеет степень окисления 3^+ , а молибден находится в смешанной степени окисления $Mo^{3,5+}$ [4]. Исходя из этого при помощи программы softBV были

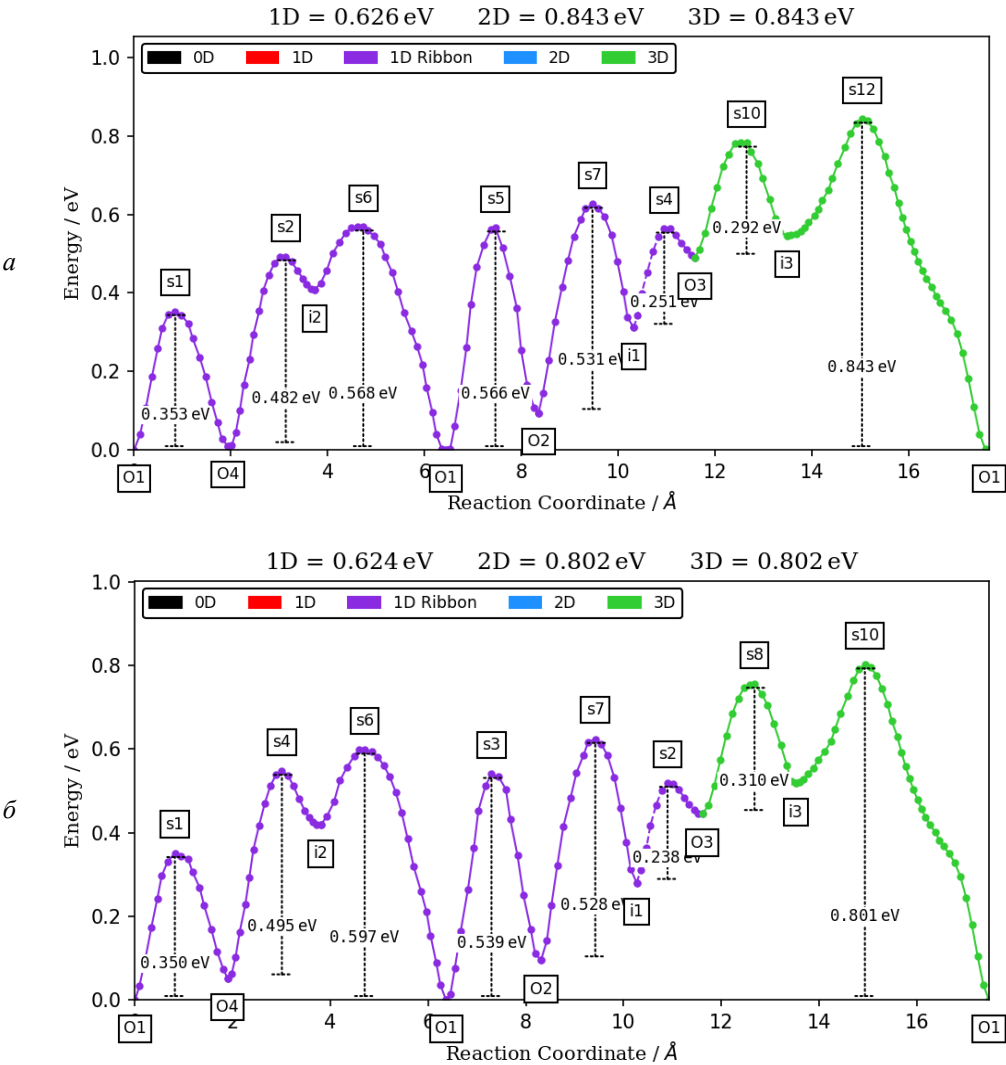


Рис. 2. Энергетический профиль миграции O^{2-} -иона в структуре соединений $PrMo_6O_{12}$ (а) и $NdMo_6O_{12}$ (б), полученный при помощи BVSE подхода

Результаты BVSE показывают, что миграция кислородного иона структуре проходит преимущественно по одному из каналов, так как энергетический барьер активации для 1D-карты миграции ниже чем для 2D- или 3D-карты.

Квантово-механическое моделирование проводилось в рамках подхода DFT [15] при помощи программы VASP [10] и метода Nudged Elastic Band (NEB) [16]. Для расчетов была построена суперъячейка $1 \times 1 \times 1$. Далее проводилась оптимизация геометрии структуры, при этом критерием сходимости для полной энергии и компоненты ионной силы были выбраны 10^{-5} эВ и 10^{-4} эВ/Å соответственно. Оптимизированные параметры решетки суперъячеек приведены в табл. 2. Входные файлы для расчетов NEB были сгенерированы с использованием скрипта PATHFINDER (<https://Pathfinder.batterymaterials.info>). Для визуализации NEB результатов, использовалась программа ToposPro [12].

Для обеих смоделированных структур количество переходов О-О составило 28, из них только 20 являются наименьшими для перемещения (не являются составными из других переходов). Все значения энергетических барьеров для 20 переходов (табл. 3) не ниже 1,23 эВ, что является достаточно высокими показателями и говорит о «плохой» ионной проводимости данного соединения при комнатной температуре.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек до и после оптимизации структуры
в рамках DFT моделирования в программе VASP

Формула	Пространственная группа	До оптимизации		После оптимизации		
		Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å ³	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å ³	Энергия ячейки, эВ
PrMo ₆ O ₁₂	I4/m	9,90×9,90×8,64	846,93	9,99×9,99×8,61	860,25	–677,56
NdMo ₆ O ₁₂	I4/m	9,92×9,92×8,65	850,38	10,02×10,02×8,62	864,07	–677,48

Таблица 3

Результаты расчетов энергетических барьеров активации перескоков O^{2–}-иона
в кристаллической структуре PrMo₆O₁₂ и NdMo₆O₁₂, полученные при помощи NEB подхода
в рамках DFT моделирования

Тип перехода	Атомные позиции	PrMo ₆ O ₁₂		NdMo ₆ O ₁₂	
		Длина перехода, Å	Энергетический барьер E_m , эВ	Длина перехода, Å	Энергетический барьер E_m , эВ
Path1	O2-O1	2,74	1,23	2,74	1,27
Path2	O2-O3	2,75	1,39	2,76	1,51
Path 3	O1-O4	2,77	1,34	2,77	1,51
Path 5	O1-O2	2,80	1,35	2,80	1,61
Path 11	O1-O3	2,87	1,36	2,87	1,65
Path 12	O1-O1	2,88	1,39	2,88	1,61
Path 4	O1-O4	2,78	1,62	2,78	1,84
Path 6	O1-O3	2,83	1,89	2,82	2,08
Path 7	O1-O3	2,84	1,79	2,83	1,96
Path 8	O2-O3	2,84	1,75	2,84	1,92
Path 9	O2-O2	2,85	1,75	2,85	2,20
Path 10	O1-O1	2,86	2,02	2,86	1,84
Path 13	O2-O4	2,88	1,61	2,92	1,68
Path 14	O2-O4	2,89	1,88	2,98	2,88
Path 15	O4-O4	2,92	2,71	3,01	2,46
Path 16	O1-O2	3,00	2,47	3,29	2,81
Path 17	O2-O2	3,02	2,54	3,34	3,69
Path 18	O3-O4	3,28	3,53	3,50	> 5
Path 19	O2-O2	3,33	3,81	4,06	4,60
Path 20	O2-O4	4,08	4,97	4,09	> 5

Были отобраны шесть путей (Path1, Path2, Path3, Path5, Path11, Path12) с наиболее низкими барьерами, чтобы построить карту перемещения кислородного иона, соответствующую наименьшим энергетическим затратам (рис. 3). Каждый из шести переходов соответствует перемещению между атомами празеодима и молибдена. Система каналов, сформированная данными шестью переходами, представляет собой цепи вдоль оси *c*, которые располагаются внутри большого канала. Для диффузии иона кислорода по каналу внутри блоков из октаэдров MoO_6 , установленному в результате геометрико-топологического анализа, энергетические затраты для преодоления барьера должны быть не ниже 1,60 эВ, следовательно, перемещение внутри блоков энергетически более затруднено.

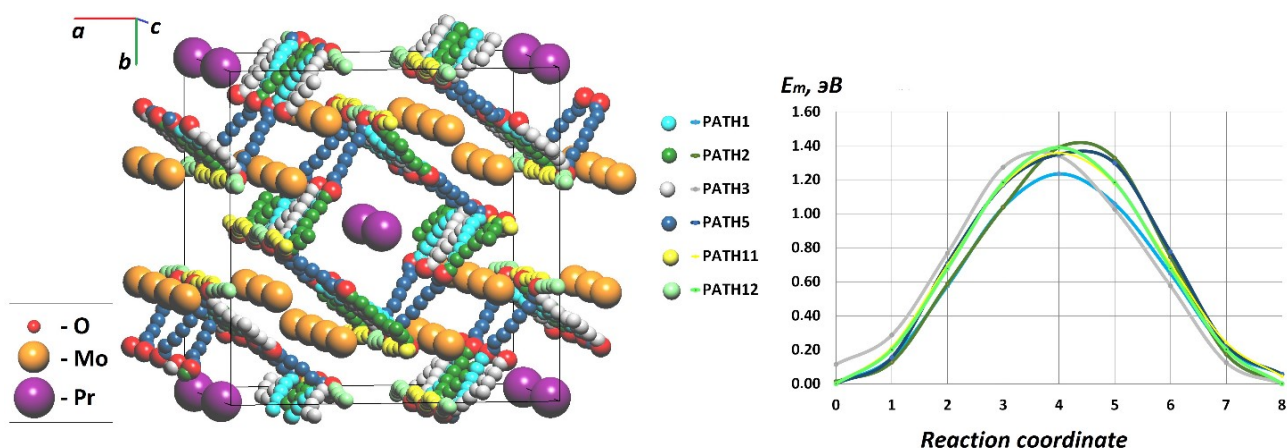


Рис. 3. Пути диффузии O^{2-} -ионов, энергетический барьер активации которых не превышает 1,40эВ, рассчитанные в результате DFT-моделирования для кристаллической структуры $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$

Результаты квантово-механического моделирования показывают, что диффузия ионов кислорода при комнатной температуре сильно затруднена, однако при повышенных температурах будут возможны перемещения O^{2-} -ионов вдоль параллельного оси *c* канала, в котором располагаются катионы Pr^{3+} . Экспериментальные исследования проводимости для соединения $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ к настоящему времени не проводились. Электрическая проводимость соединения $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ при комнатной температуре составляет $0,45 \cdot 10^{-3}$ См/м [5]. Однако в работе [5] не указан тип проводящей компоненты. Будущие более глубокие экспериментальные исследования данных материалов позволят установить характер проводимости.

Выводы

В рамках комплексного теоретического подхода, включающего GT-анализ, BVSE-метод, DFT-моделирование, проведено исследование путей диффузии иона кислорода в структурах соединений $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ и $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$, имеющих структуру типа голландита. Установлено, что миграция O^{2-} -ионов осуществляется по одномерной системе каналов, преимущественной является диффузия по переходам, располагающимся между атомами празеодима и молибдена. Энергетические барьеры переходов превышают 1,23 эВ, следовательно, кислород-ионная проводимость при комнатной температуре затруднена.

Список источников

1. Deepening into the charge storage mechanisms and electrochemical performance of TiO_2 hollandite for sodium-ion batteries / A. Duarte-Cárdenas [et al.] // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 427. P. 140872.
2. Hollandite-type potassium titanium oxide with exceptionally stable cycling performance as a new cathode material for potassium-ion batteries / J. H. Jo [et al.] // *Energy storage mater.* 2022. Vol. 54. P. 680–688.
3. Miura H. The crystal structure of hollandite // *Mineral. J.* 1986. Vol. 13. P. 119–129.

4. Barrier N., Tortelier J., Gougeon P. A new reduced molybdenum oxide with a hollandite-type structure, $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ // *Acta Crystallogr. Sect. E*. 2001. Vol. 57. P. i3–i5.
5. Tortelier J., McCarroll W. H., Gougeon P. Synthesis, crystal structure, and characterization of the new ordered hollandite-type $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 136. P. 87–92.
6. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches / R. A. Eremin [et al.] // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 328. P. 188–199.
7. E. I. Orlova [et al.] Mechanism of conductivity in the rare earth layered Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations // *J. Phys. Chem. C*. 2022. Vol. 126. P. 9623–9633.
8. Blatov V. A., Shevchenko A. P. Analysis of voids in crystal structures: The methods of “dual” crystal chemistry // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 2003. Vol. 59. P. 34–44.
9. Brown I. D. Bond Valences-A Simple Structural Model for Inorganic Chemistry. 1978.
10. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
11. Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds / N. A. Anurova [et al.] // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 2248–2254.
12. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package Topospro // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.
13. Prospective oxygen-ion conductors $\text{Ln}_a\text{X}_b\text{O}_z$: Geometry and energy calculations / N. A. Kabanova [et al.] // *Solid State Ionics*. 2023. Vol. 391. P. 1116142.
14. Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV — a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2019. Vol. 75. P. 18–33.
15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. B864–B871.
16. Henkelman G., Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. P. 9978–9985.

References

1. Duarte-Cárdenas A., Díaz-Carrasco P., Kuhn A., Basa A., García-Alvarado F. Deepening into the charge storage mechanisms and electrochemical performance of TiO_2 hollandite for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2022, Vol. 427, p. 140872.
2. Jo J. H., Kim H. J., Yaqoob N., Ihm K., Guillon O., Sohn K.-S., Lee N., Kaghazchi P., Myung S.-T. Hollandite-type potassium titanium oxide with exceptionally stable cycling performance as a new cathode material for potassium-ion batteries. *Energy storage materials*, 2022, Vol. 54, pp. 680–688.
3. Miura H. The crystal structure of hollandite. *Mineralogical Journal*, 1986, Vol. 13, pp. 119–129.
4. Barrier N., Tortelier J., Gougeon P. A new reduced molybdenum oxide with a hollandite-type structure, $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$. *Acta Crystallographica. Sect. E*, 2001, Vol. 57, pp. i3–i5.
5. Tortelier J., McCarroll W. H., Gougeon P. Synthesis, crystal structure, and characterization of the new ordered hollandite-type $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, Vol. 136, pp. 87–92.
6. 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, Vol. 328, pp. 188–199.
7. Orlova E. I., Morkhova Y. A., Egorova A. V., Kharitonova E. P., Lyskov N. V., Voronkova V. I., Kabanov A. A., Veligzhanin A. A., Kabanova N. A. Mechanism of conductivity in the rare earth layered Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{and Nd}$) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, Vol. 126, pp. 9623–9633.
8. Blatov V. A., Shevchenko A. P. Analysis of voids in crystal structures: The methods of “dual” crystal chemistry. *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography*, 2003, Vol. 59, pp. 34–44.
9. Brown I. D. Bond Valences-A Simple Structural Model for Inorganic Chemistry. 1978.
10. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, Vol. 54, pp. 11169–11186.
11. Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Ivanov-Schitz A. K., Dem'yanets L. N., Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds. *Solid State Ionics*, 2008, Vol. 179, pp. 2248–2254.
12. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package Topospro. *Crystal Growth & Design*, 2014, Vol. 14, pp. 3576–3586.
13. Kabanova N. A., Morkhova Y. A., Antonyuk A. V., Frolov E. I. Prospective oxygen-ion conductors $\text{Ln}_a\text{X}_b\text{O}_z$: Geometry and energy calculations. *Solid State Ionics*, 2023, Vol. 391, pp. 1116142.

14. Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV — a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 2019, Vol. 75, pp. 18–33.
15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 1964, Vol. 136, pp. B864–B871.
16. Henkelman G., Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, Vol. 113, pp. 9978–9985.

Информация об авторах

А. Н. Кабанова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. A. Kabanova — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 04.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.