
МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА И ПРОЯВЛЕНИЯ ПОЛИЩЕЛОЧНОГО ЭФФЕКТА В СТЕКЛАХ И СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВАХ НИОБОФОСФАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

© 2020 г. М. С. Саламатов^{1, *}, И. А. Соколов^{1, 2}, А. В. Петров³, И. В. Мурин³

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: salamatov.marat@bk.ru

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

После доработки 17.04.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Методом молекулярной динамики получены значения коэффициентов диффузии ионов Li^+ и Na^+ в стеклах и стеклообразующих расплавах ниобофосфатов лития и натрия, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Подтверждено нелинейное изменение миграционных параметров (проявление полищелочного эффекта) при эквивалентном замещении ионов Li^+ на ионы Na^+ в этой системе. Анализ радиальных парных корреляционных функций демонстрирует повышенное образование литий-натриевых ионных пар в биметаллических составах, ответственных за проявление полищелочного эффекта.

Ключевые слова: молекулярная динамика, ниобофосфаты лития и натрия, стекло, стеклообразующий расплав, полищелочной эффект, коэффициент диффузии, радиальная функция распределения

DOI: 10.31857/S0132665120050066

ВВЕДЕНИЕ

Из литературы известно, что щелочные (в частности литиевые) ниобофосфатные стекла обладают достаточно высокими значениями ионной проводимости, по сравнению, например, с силикатными системами [1–3], что дает принципиальную возможность их применения в качестве твердых электролитов для литий-ионных батарей и других твердотельных электрохимических устройств [4, 5]. Известно также, что при помощи воздействия фемтосекундного лазерного излучения относительно невысокой мощности в этих стеклообразных системах существует возможность создания градиентных оптических структур за счет стимулированной лазером диффузии щелочных ионов из точки фокуса к краям области воздействия лазера без заметного разрушения сетки стекла в целом, что также свидетельствует в пользу высоких миграционных характеристик щелочных ионов в стеклах этой системы [6, 7]. При этом, расчеты указывают на то, что температура в точке фокуса лазерного луча достигает нескольких ты-

саяч Кельвинов [8], что несомненно вызывает интерес к миграционным процессам и в соответствующих расплавах.

Наличие Nb_2O_5 в составе щелочных фосфатных стекол приводит к увеличению химической устойчивости этих стекол [9] за счет органичного внедрения оксида ниобия в фосфатную составляющую структуры и образования связей $\text{Nb}-\text{O}-\text{P}$ [10]. С другой стороны, несмотря на то, что в литературе отсутствуют сведения о присутствии в составе щелочных ниобофосфатных стекол ионогенных ниобийсодержащих фрагментов, введение оксида ниобия (до 20 мол. %) сопровождается некоторым повышением миграционных характеристик щелочных ионов (в частности, ионов Li^+) в этих стеклах, что объясняется перераспределением щелочных ионов в фосфатную составляющую структуры и достижением оптимального для ионного транспорта соотношения $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ [11].

При содержании в составе стекла (стеклообразующего расплава) Nb_2O_5 более 20 мол. %, миграционные характеристики щелочных ионов снижаются [3, 12].

Проявление полищелочного эффекта – нелинейного изменения физико-химических свойств стекол, связанных с миграционными процессами (электрической проводимости, энергии активации электропроводности, коэффициентов диффузии и др.) при эквивалентном замещении одного носителя заряда другим, известно давно и достаточно хорошо изучено. Тем не менее, до настоящего момента не существует общепризнанной модели этого явления, и интерес исследователей к нему не ослабевает [13–17].

Известно, что моделирование методом молекулярной динамики успешно используется для изучения ионного транспорта и полищелочного эффекта в ионопроводящих стеклах [18]. В частности, полищелочной эффект вызывает изменение ионной проводимости и ее энергии активации в смешанных силикатах натрия и рубидия [19]. В смешанных силикатах лития и калия были найдены практически независимые пути ионного переноса для различных катионов [20–22]. Полищелочной эффект был исследован с помощью временных зависимостей среднеквадратичных смещений ионов при увеличении длительности моделирования с 10 пс до 10 нс [23, 24], что позволяет эффективно использовать время 50–100 пс для расчета динамических и структурных характеристик исследуемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование методом классической молекулярной динамики проводилось для составов стекол 1) $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %), 2) $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %), 3) $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) в модуле Forcite программного комплекса “Materials Studio” [25]. Для каждого состава, с учетом экспериментальных значений плотности [3], были соответственно построены ячейки, со случайным распределением ионов с атомарным составом: 1) 600-Li, 240-Nb, 360-P, 1800-O; 2) 600-Na, 240-Nb, 360-P, 1800-O; 3) 300-Li, 300-Na, 240-Nb, 360-P, 1800-O. На рис. 1 представлена моделируемая ячейка состава $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %), в которой наблюдается равномерное распределение ионов.

Вклад короткодействующих сил в потенциальную энергию системы был определен в виде потенциала Букингема, который включает экспоненциальную функцию взаимодействия отталкивания:

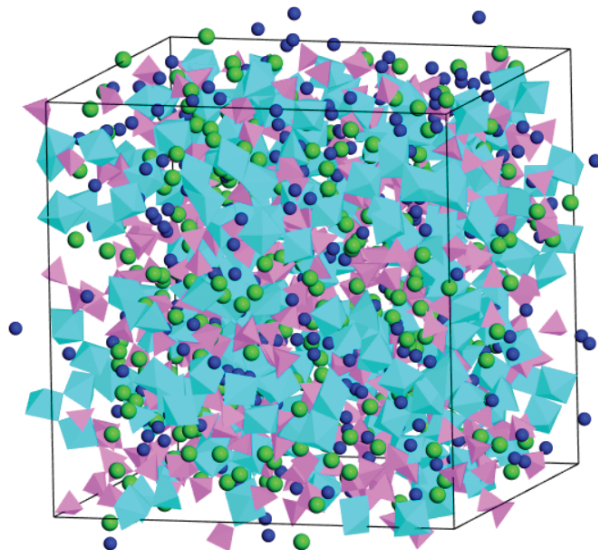


Рис. 1. Моделируемая ячейка состава $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) при 1173 К (ионы лития – синие, ионы натрия – зеленые, полиэдры $[\text{PO}_4]$ – розовые, полиэдры $[\text{NbO}_6]$ – голубые).

$$U(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

где A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} – параметры потенциала для ионов i и j .

Трехчастичные взаимодействия O–P–O и P–O–P задавали с помощью потенциала, регулирующего угол связи между тремя атомами:

$$U(\theta_{iji}) = \frac{1}{2} k_{iji} (\theta_{iji} - \theta_{0iji})^2, \quad (2)$$

где θ_{iji} – текущий угол в моделируемой структуре, θ_{0iji} – равновесный угол, k_{iji} – силовая константа.

Параметры потенциалов были взяты из работ [26–29] и представлены в табл. 1 и 2. Параметры потенциала Букингема для пары Li–Na рассчитывали как среднеквадратичное соответствующих значений пар Li–Li и Na–Na [30]. Эффективное расстояние ограничения короткодействующей части межионного потенциала (радиус обрезания) составляло 10 \AA для всех расчетов [28]. Заряды Li, Na, Nb, P, O были также взяты из работ [26, 29] и соответственно составляли 0.6, 0.6, 3, 3, -1.2 . С помощью метода Эвальда рассчитывали кулоновскую составляющую потенциальной энергии. Метод Эвальда улучшает эффективность расчетов и позволяет моделировать электростатические взаимодействия в периодических граничных условиях.

Расчеты проводили в широком температурном диапазоне от 413 до 1173 К для $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) и от 500 К до 1173 К для $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) в ансамблях NPT (постоянные значения количества частиц, давления и температуры) в течение 50 пс, а затем в ансамбле NVT (постоянные значения количества частиц, объема и температуры) в течение 100 пс. Шаг интегрирования уравнений дви-

Таблица 1. Параметры потенциала Букингема

Пары ионов $i-j$	A_{ij} , эВ/моль	ρ_{ij} , Å	C_{ij} , (эВ Å ⁶)/моль
Li–O	41052	0.1561	0
Na–O	4383	0.2438	30.7
O–O	1992	0.3436	192.58
P–O	27722	0.1819	86.86
Nb–O	11448	0.228	95.19
Li–Li	1082	0.14817	0
Na–Na	9500	0.23	0
Li–Na	3206	0.1846	0

Таблица 2. Параметры трехчастичного потенциала

Пары ионов $i-j-i$	k_{iji} , эВ/рад ²	θ_{0iji} , град.
O–P–O	3.5401	109.47
P–O–P	20.9326	135.58

жения по времени составлял 1 фс. Далее выполняли определение коэффициентов диффузии из данных по среднеквадратичному смещению ионов:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{r^2(t)}{6t}, \quad (3)$$

где $\langle r^2(t) \rangle$ – среднеквадратичное смещение за время t .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 показано, что расчетные значения коэффициентов диффузии лития и натрия в ниобофосфате лития и в ниобофосфате натрия лежат в области значений коэффициентов диффузии, полученных экспериментально [3], что позволяет адекватно моделировать полищелочной эффект в $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %). Данный состав моделировали при тех же условиях, что и ниобофосфаты лития и натрия. На рис. 4 представлено проявление полищелочного эффекта в расплаве состава $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) при 1173 К. Коэффициенты диффузии ионов Li^+ и Na^+ в расплаве полищелочного ниобофосфата меньше коэффициентов диффузии тех же ионов в монометаллических ниобофосфатах (лития и натрия соответственно); при этом в расплаве состава $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ коэффициент диффузии ионов лития больше коэффициента диффузии ионов натрия. Наблюдаемое понижение коэффициентов диффузии ионов лития и натрия при соизмеримом их содержании указывает на проявление полищелочного эффекта в стеклообразующем расплаве состава $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$.

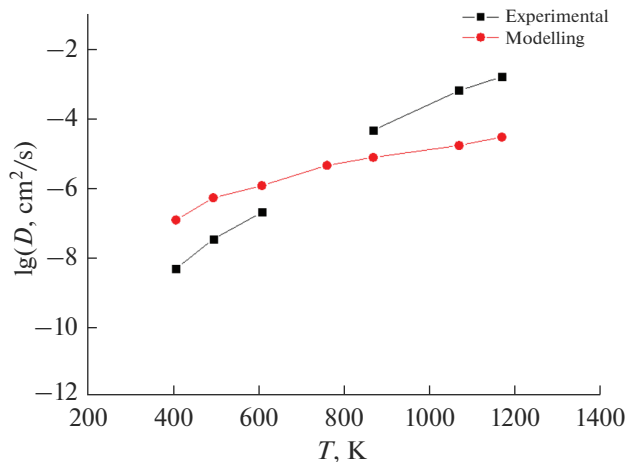


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии ионов лития в стекле и соответствующем расплаве состава $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) в широком интервале температур.

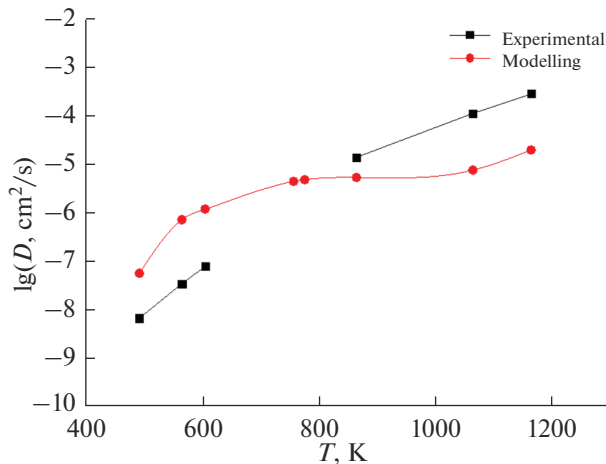


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии ионов натрия в стекле и соответствующем расплаве состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) в широком интервале температур.

Для анализа структурных особенностей рассматриваемых ниобофосфатов изучены радиальные парные корреляционные функции (РПКФ). РПКФ дает распределение плотности ионов на расстоянии r от “типичного” иона в системе:

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_A N_B} \sum_{i_A} \sum_{j_B \neq i_A} \delta(r - r_{i_A j_B}), \quad (4)$$

где $r_{i_A j_B}$ – расстояние между парой ионов i_A – j_B типов А и В, $\delta(r)$ – дельта-функция, V – объем системы, N_A и N_B – количество ионов А и В.

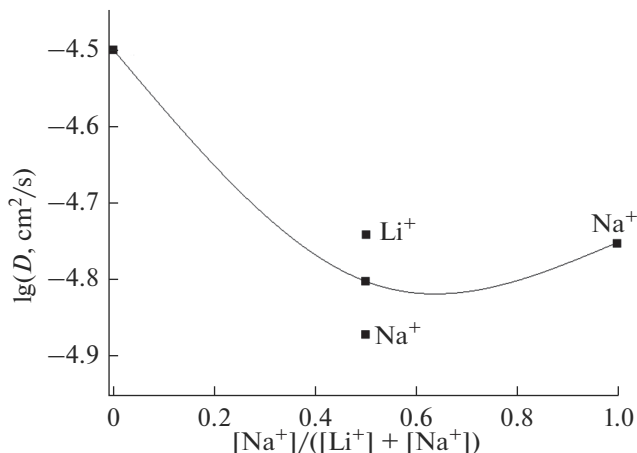


Рис. 4. Проявление полищелочного эффекта в стеклообразующих расплавах ниобофосфатов лития и натрия при 1173 К. Коэффициент диффузии всех щелочных ионов в расплаве полищелочного ниобофосфата – промежуточная точка при соотношении $[Na^+]/([Li^+] + [Na^+])$, равном 0.5.

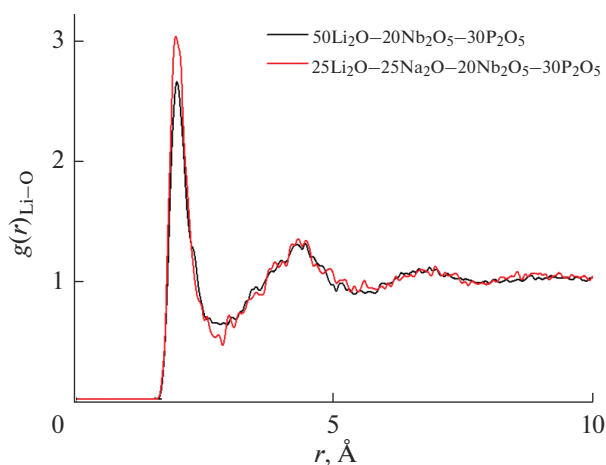


Рис. 5. РПКФ для ионных пар Li–O в $50Li_2O \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ (мол. %) и $25Li_2O \cdot 25Na_2O \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ (мол. %).

На рис. 5 представлены РПКФ $g(r)$ для ионных пар Li–O в $50Li_2O \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ (мол. %) и $25Li_2O \cdot 25Na_2O \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ (мол. %), а на рис. 6 – для ионных пар Na–O в $50Na_2O \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ (мол. %) и $25Li_2O \cdot 25Na_2O \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ (мол. %). В полищелочном составе первый пик в g_{Li-O} становится выше, а такой же в g_{Na-O} – ниже. Данный эффект указывает на более эффективное образование анион-катионных пар [21, 31], снижающих подвижность катионов.

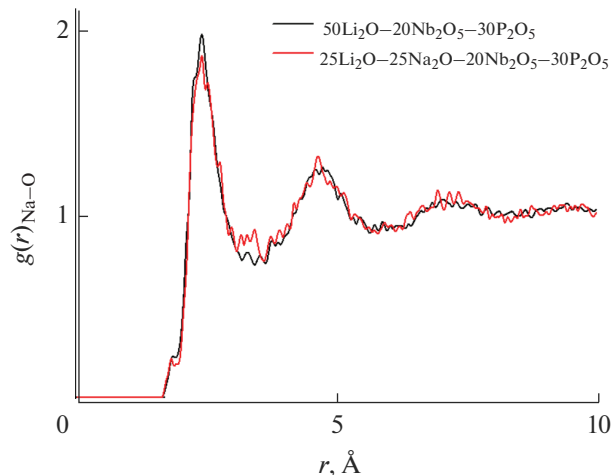


Рис. 6. РПКФ для ионных пар Na–O в $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) и $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом молекулярной динамики получены значения коэффициентов диффузии ионов лития и натрия в твердых стеклообразных ниобофосфатах лития и натрия и соответствующих стеклообразующих расплавах, что позволило провести сравнение с соответствующими экспериментальными данными. Понижение коэффициентов диффузии этих щелочных ионов в расплаве состава $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) при одинаковом их соотношении указывает на проявление полищелочного эффекта в этой модельной системе. Анализ радиальных парных корреляционных функций свидетельствует о повышенном образовании ионных пар, что также подтверждает наличие полищелочного эффекта.

Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра “Вычислительный центр СПбГУ” (<http://cc.spbu.ru>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graça M.P.F., Valente M.A., Da Silva M.G.F. The electric behavior of a lithium-niobate-phosphate glass and glass-ceramics // J. Materials Science. 2006. Т. 41. № 4. С. 1137–1144.
2. Okada T., Honma T., Komatsu T. Synthesis and Li^+ ion conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses and glass-ceramics // Materials Research Bulletin. 2010. Т. 45. № 10. С. 1443–1448.
3. Markov V.A. Electrodiffusion of alkali ions in alkali niobophosphate glasses and glass-forming melts // International Journal of Applied Glass Science. 2019. Т. 10. № 1. С. 69–74.
4. Das S.S., Srivastava P.K., Singh N.B. Fast ion conducting phosphate glasses and glass ceramic composites: Promising materials for solid state batteries // J. Non-Crystalline Solids. 2012. Т. 358. № 21. С. 2841–2846.
5. Berbano S.S. Lithium Thiophosphate Glasses and Glass-Ceramics as Solid Electrolytes: Processing, Microstructure, and Properties // International J. Applied Glass Science. 2013. Т. 4. № 4. С. 414–425.
6. Manshina A. A. Structure of lithium-niobium phosphate glass promising for optical phase elements creation with femtosecond laser radiation // Glass Physics and Chemistry. 2015. Т. 41. №. 6. С. 572–578.

7. *Manshina A.A.* The formation of optical phase structures in the volume of phosphate glasses by means of thermal diffusion caused by the action of femtosecond laser radiation // *J. Optical Technology*. 2015. T. 82. № 2. C. 120–126.
8. *Miura K.* Formation mechanism and applications of laser induced elemental distribution in glasses // *PIERS Proc.* 2012. C. 19–23.
9. *Chenu S.* Structure and properties of $\text{NaPO}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. T. 358. № 15. C. 1795–1805.
10. *Maeda H.* Structure and physicochemical properties of $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}$ glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. T. 432. C. 60–64.
11. *Kraevskii S.L., Solinov V.F.* Ionic conductivity of glasses in the $\text{Me}_n\text{O}_m\text{--P}_2\text{O}_5\text{--M}_2\text{O}$ systems and the effect of reduction in the percolation volume // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. T. 32. № 3. C. 271–279.
12. *Atafi Y., Liu S.* Conductivity and dielectric properties of $\text{Na}_2\text{O--K}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ glasses with varying amounts of Nb_2O_5 // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. T. 447. C. 74–79.
13. *Yu Y., Mauro J.C., Bauchy M.* Stretched Exponential Relaxation of Glasses: Origin of the Mixed Alkali Effect // arXiv preprint arXiv:1801.01969. 2018.
14. *Guo H.* Alkali barium glasses for hermetic compression seals: Compositional effect, processing, and sealing performance // *Ceramics International*. 2019. T. 45. № 17. C. 22589–22595.
15. *Jain H., Peterson N.L., Downing H.L.* Tracer diffusion and electrical conductivity in sodium-cesium silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1983. T. 55. № 2. C. 283–300.
16. *Imre A. W., Voss S., Mehrer H.* Ionic conduction, diffusion and glass transition in $0.2 [\text{XNa}_2\text{O} \cdot (1 - \text{X})\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. T. 333. № 3. C. 231–239.
17. *Habasaki J., Leon C., Ngai K.L.* Electrical Response of Ionic Conductors // *Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors*. Springer, Cham, 2017. C. 89–250.
18. *Habasaki J., Leon C., Ngai K.L.* The Mixed Alkali Effect Examined by Molecular Dynamics Simulations // *Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors*. Springer, Cham, 2017. C. 459–481.
19. *Vessal B.* Cation microsegregation and ionic mobility in mixed alkali glasses // *Nature*. 1992. T. 356. № 6369. C. 504.
20. *Balasubramanian S., Rao K.J.* A molecular dynamics study of the mixed alkali effect in silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1995. T. 181. № 1–2. C. 157–174.
21. *Habasaki J., Okada I., Hiwatari Y.* MD study of the mixed alkali effect in a lithium& potassium metasilicate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 1995. T. 183. № 1–2. C. 12–21.
22. *Habasaki J., Okada I., Hiwatari Y.* MD study of the mixed alkali effect in terms of the potential surface in the lithium-potassium metasilicate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. T. 208. № 1–2. C. 181–190.
23. *Lammert H., Heuer A.* Contributions to the mixed-alkali effect in molecular dynamics simulations of alkali silicate glasses // *Physical Review B*. 2005. T. 72. № 21. C. 214202.
24. *Habasaki J., Ngai K.L.* The mixed alkali effect in ionically conducting glasses revisited: A study by molecular dynamics simulation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007. T. 9. № 33. C. 4673–4689.
25. <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
26. *Clark E.B., Mead R.N., Mountjoy G.* A molecular dynamics model of the atomic structure of Tb metaphosphate glass (Tb_2O_3 0.25 (P_2O_5) 0.75 // *J. Physics: Condensed Matter*. 2006. T. 18. № 29. C. 6815.
27. *Liang J.J., Cygan R.T., Alam T.M.* Molecular dynamics simulation of the structure and properties of lithium phosphate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2000. T. 263. C. 167–179.
28. *Al Hasni B.* Molecular dynamics modelling of sodium and calcium metaphosphate glasses for bio-material applications // *Physics and Chemistry of Glasses-European J. Glass Science and Technology Part B*. 2016. T. 57. № 6. C. 245–253.
29. *Macháček J., Gedeon O.* Q-species in alkali-disilicate glasses // *Silikaty-Ceramics (Prague)*. 2003. T. 47. C. 45–49.
30. *Rappé A.K.* UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // *J. American Chemical Society*. 1992. T. 114. № 25. C. 10024–10035.
31. *Lewis J.W.E., Singer K., Woodcock L.V.* Thermodynamic and structural properties of liquid ionic salts obtained by Monte Carlo computation. Part 2. Eight alkali metal halides // *J. Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1975. T. 71. C. 301–312.