

# ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ И ВОЛЬФРАМАТАХ НАТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

А. Л. Бузлуков<sup>a\*</sup>, Д. С. Федоров<sup>b</sup>, А. В. Сердцев<sup>b</sup>, И. Ю. Котова<sup>c</sup>,  
А. П. Тютюнник<sup>b</sup>, Д. В. Корона<sup>d</sup>, Я. В. Бакланова<sup>b</sup>, В. В. Оглобличев<sup>a</sup>,  
Н. М. Кожеевникова<sup>c</sup>, Т. А. Денисова<sup>b</sup>, Н. И. Медведева<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620137, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup> Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук  
670047, Улан-Удэ, Россия

<sup>d</sup> Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина  
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 июля 2021 г.,  
после переработки 23 сентября 2021 г.  
Принята к публикации 23 сентября 2021 г.

Приводятся результаты исследований механизмов диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в соединениях  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ), принадлежащих к структурному типу NASICON (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ). Твердые растворы в области гомогенности  $0.1 \leq x \leq 0.5$  для  $X = \text{Mo}$  и  $0.4 \leq x \leq 0.6$  для  $X = \text{W}$  были получены методами твердофазного синтеза. Измерения электропроводности и данные ЯМР-спектроскопии указывают на наличие довольно быстрой диффузии натрия в исследуемых образцах: ионная проводимость достигает значений  $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T > 800 \text{ К}$ , частота элементарных ионных скачков имеет порядок величины  $10^4 \text{ с}^{-1}$  при  $T \approx 500 \text{ К}$ , а величина энергии активации 0.8–0.9 эВ. Сравнительный анализ показывает, что ионная проводимость в молибдатах выше, чем в аналогичных вольфраматах. Рост концентрации магния приводит к росту концентрации локальных координаций типа  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}$ , которые играют роль ловушек при движении натрия. Эти выводы подтверждены *ab initio* расчетами, согласно которым барьер диффузии натрия из позиции типа  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}$  должен быть выше, чем в случаях  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-Al}^{3+}$ .

DOI: 10.31857/S0044451022010059

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка новых технологий хранения электроэнергии (аккумуляторных технологий) является одной из наиболее актуальных задач в области мировой энергетики. Это обусловлено широким распространением портативных электронных устройств, возрастанием интереса к созданию электрических и гибридных автомобилей, к возобновляемым источникам энергии и т. д. На данный момент технология литий-ионных аккумулято-

ров является наиболее выигрышной с точки зрения рабочих характеристик (высокие напряжения разряда и значения удельной энергоемкости, компактность и малый вес устройств). Однако следует отметить, что из-за высокой цены не прекращаются исследования по замене лития на другой элемент, в частности натрия, который по химической природе близок к литию, но гораздо дешевле и менее токсичен. Хотя натрий-ионные аккумуляторы имеют существенно меньшие показатели удельной энергии по сравнению с литий-ионными аналогами, они перспективны для стационарных установок с высоким энергопотреблением [1–5].

\* E-mail: buzlukov@imp.uran.ru

Тенденцией последнего десятилетия является увеличение числа работ, посвященных получению и исследованию твердых электролитов для натрий-ионных батарей [6]. Соединения на основе структуры NASICON (sodium (Na) superionic conductor) рассматриваются как один из наиболее перспективных классов среднетемпературных Na-ионных проводников, поскольку в них реализуется трехмерный механизм диффузии ионов натрия, а величины проводимости достигают значений  $\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [7–11]. Особенностью структурного типа NASICON является разнообразие доступных сочетаний элементов в рамках общей формулы  $M_x A_2 (XO_4)_3$ , в которой  $x$  может варьироваться от 0 до 4, а  $A$  может быть двух-, трех-, четырех- и пятивалентным катионом ( $M$  — щелочной металл,  $A = \text{Ti, Fe, V, Co, Ni}$  и  $X = \text{P, As, Mo, W, S}$ ) [12]. Поиск новых соединений со структурой типа NASICON ведется в течение длительного времени в фосфатных, сульфатных, силикатных, арсенатных и других [2, 7, 8, 10–15], в том числе молибдатных, системах [16–20]. В последнем случае NASICON-подобные структуры (ромбоэдрические и моноклинно искаженные) реализуются в тройных молибдатах одно-, двух- и трехвалентных элементов  $M_{1-x} A_{1-x} R_{1+x} (\text{MoO}_4)_3$  ( $A = \text{Mg, Co, Ni}$ ;  $R = \text{Al, Sc, Cr, Fe}$ ). Они обнаружены в натриевых, серебряных, калиевых и рубидиевых системах [21, 22]. Все известные к настоящему времени NASICON-подобные тройные молибдаты  $M_{1-x} A_{1-x} R_{1+x} (\text{MoO}_4)_3$  плавятся инконгруэнтно, причем фазы, содержащие алюминий, обладают наименьшей температурой плавления [21, 23–25].

Строение NASICON-подобных молибдатных фаз определено в результате рентгеноструктурного анализа монокристалла  $\text{Na}_{0.625} \text{Zn}_{0.625} \text{Sc}_{1.375} (\text{MoO}_4)_3$  (ромбоэдрическая симметрия, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ) [26]. Установлено, что основой структуры является каркасная композиция из  $\text{MO}_6$ -октаэдров, поделивших свои вершины с тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ . При этом катионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$ , статистически заселяющие одни и те же кристаллографические позиции, размещаются на тройных осях, а  $\text{MoO}_4$ -группы — на двойных осях. Ионы натрия размещаются в пустотах каркаса, которые связаны между собой в систему сообщающихся каналов большого сечения. Полученные результаты объясняют широкие области гомогенности этих фаз, позволяют приписать им неоднократно приводимую ранее формулу  $M_{1-x} A_{1-x} R_{1+x} (\text{MoO}_4)_3$  и рассматривать как твердые растворы вычитания на основе  $\text{MAR}(\text{MoO}_4)_3$  [21].

Установлено, что среди исследованных тройных молибдатов, принадлежащих к данному структурному типу, наибольшей проводимостью обладают натрий- и серебрсодержащие фазы. В частности, исследование электрофизических свойств  $\text{Na}_{1-x} \text{Mg}_{1-x} \text{R}_{1+x} (\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Sc, Cr, Fe}$ ) показало, что с повышением температуры проводимость изменяется в пределах  $10^{-8} - 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  и растет с возрастанием  $x$  и с увеличением радиуса трехзарядного катиона [16, 25–28]. Наибольшей проводимостью обладают скандиевые фазы. Так, при 870 К электропроводность  $\text{Na}_{1-x} \text{Al}_{1-x} \text{Sc}_{1+x} (\text{MoO}_4)_3$  ( $A = \text{Mg, Co, Ni}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) находится в интервале от  $1.13 \cdot 10^{-2}$  до  $6.24 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [27, 28], в то время как для  $\text{NaMgCr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$  она равна соответственно  $2.15 \cdot 10^{-3}$  и  $8.26 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [23]. Таким образом, проводимость ряда составов достигает значений  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 670–870 К [29–32], что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для использования в качестве твердых электролитов.

В последние годы возрос интерес к фазам, существующим в сложноксидных вольфраматных системах. Надо отметить, что в отличие от многочисленных тройных молибдатов литературные сведения о тройных вольфраматах довольно скудны и посвящены в основном сверхструктурным шеелитным фазам, перспективным в качестве люминофоров и лазерных материалов [33, 34]. Относительно высокие проводящие характеристики ( $\sigma = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 690 К) обнаружены в недавно синтезированном тройном вольфрамате  $\text{Rb}_9 \text{Ag}_3 \text{Sc}_2 (\text{WO}_4)_9$  [35]. Первые тройные вольфраматы типа NASICON были получены методом твердофазного синтеза; для ряда фаз были определены кристаллографические характеристики и устойчивость фаз [22]. Отмечено, что в системах  $\text{Na}_2 \text{WO}_4 - \text{AWO}_4 - \text{R}_2 (\text{WO}_4)_3$  ( $A = \text{Ni, Mg, Co, Mn}$ ,  $R = \text{Sc}$ ;  $A = \text{Mg, R} = \text{In}$ ) натрий-магний-скандиевая фаза имеет наибольшую область твердых растворов. Определение электропроводящих характеристик вольфраматов до последнего времени не проводилось.

Настоящая работа предпринята с целью установления особенностей диффузии ионов натрия в тройных вольфраматах  $\text{Na}_{1-x} \text{Mg}_{1-x} \text{Al}_{1+x} (\text{WO}_4)_3$  со структурой NASICON в сопоставлении с аналогичными молибдатными фазами с использованием импедансной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{23}\text{Na}$  и *ab initio* расчетов на основе теории функционала плотности.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) синтезированы методом твердофазного синтеза путем ступенчатого отжига на воздухе через 20–30 градусов стехиометрических количеств соединений  $\text{Na}_2\text{XO}_4$ ,  $\text{MgXO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ), начиная с 820 К (для молибдатных фаз) и 970 К (для вольфраматных), с промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Отжиг реакционных смесей осуществляли в платиновых тиглях с крышками. Для определения границ областей гомогенности проводили рентгено-флуоресцентный анализ закаленных на воздухе образцов. В однофазном состоянии составы  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.5$  были получены при 820–920 К и времени прокаливании 100–120 ч,  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ ,  $0.4 \leq x \leq 0.6$  — при 970–1070 К и времени отжига 150–180 ч.

Необходимые для получения тройных солей молибдаты и вольфраматы алюминия и магния синтезировали отжигом стехиометрических количеств  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{XO}_3$  (620–870 К для  $X = \text{Mo}$  и 620–1070 К для  $X = \text{W}$  в течение 60–80 ч) и  $\text{MgO}$  и  $\text{XO}_3$  (720–1070 К для  $X = \text{Mo}$  и 870–1120 К для  $X = \text{W}$  в течение 80–100 ч). Безводные составы  $\text{Na}_2\text{XO}_4$  получали прокаливанием соответствующих кристаллогидратов при 820–870 К. Фазовую чистоту полученных соединений осуществляли сравнением рентгенограмм с материалами базы данных JCPDS PDF-2 (ISDD, Release2016).

Порошковые рентгенограммы получены на автоматическом дифрактометре STADI-P (STOE), оборудованном линейным позиционно-чувствительным детектором с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  в диапазоне  $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний (постоянная решетки  $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ). Уточнение кристаллической структуры соединений выполнено с помощью пакета программ GSAS [36, 37].

Для электрохимических измерений порошки  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  предварительно отжигали в течение 5 ч при температурах 770 К ( $X = \text{Mo}$ ) и 1070 К ( $X = \text{W}$ ), далее прессовали в таблетки и отжигали при температурах 920 К и 1120 К соответственно для молибдатов и вольфраматов. После спекания наносили порошок платины (Pt) на основания таблетированных образцов с последующим отжигом при температурах 970 К ( $X = \text{Mo}$ ) и 1070 К ( $X = \text{W}$ ). Определение электропроводности

проводили в интервале температур от 520 К до 970–1070 К в атмосфере воздуха в режиме охлаждения со скоростью 0.5 град./мин. Экспериментальные значения сопротивления для расчета проводимости измеряли двухконтактным методом при помощи измерителя параметров импеданса ИПИ-1 (Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова, Москва) или импедансметра Z-1000P (ЗАО «Элинс», Черноголовка) в частотном интервале от 1 Гц до 1 МГц. Величину энергии активации рассчитывали по наклону прямых, соответствующих аррениусовской зависимости логарифма проводимости от обратной температуры.

Расчеты электронной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием метода проекционных присоединенных волн (projector-augmented wave, PAW) [38, 39] в программном пакете VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) [40, 41]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось приближение GGA (generalized gradient approximation) в схеме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [42]. В базис включены плоские волны с энергией до 300 эВ. Интегрирование в обратном пространстве по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака [43] с использованием сетки  $k$ -точек  $4 \times 4 \times 2$ .

Для упрощения расчетов были рассмотрены составы с  $x = 0$ , которые соответствуют одинаковому числу атомов Mg и Al в элементарной ячейке, содержащей 108 атомов. Релаксация атомных координат проводилась минимизацией атомных сил градиентным методом [44] до достижения сил на всех атомах в ячейке менее  $0.02 \text{ эВ/\AA}$ . Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах натрия рассчитывались непосредственно через электронную плотность с использованием метода работы [45]. На основе рассчитанного значения главной компоненты тензора ГЭП ( $V_{zz}$ ) вычислены квадрупольные частоты,

$$\nu_Q = 3eQV_{zz}/[2I(2I - 1)h],$$

и параметр асимметрии тензора ГЭП,

$$\eta_Q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz},$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра, равный 0.108 бн для  $^{23}\text{Na}$ , а  $I$  — спин ядра ( $I = 3/2$  для  $^{23}\text{Na}$ ). Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров миграции ионов натрия из регулярной позиции в позицию вакансии использовался метод упругой ленты (nudged elastic

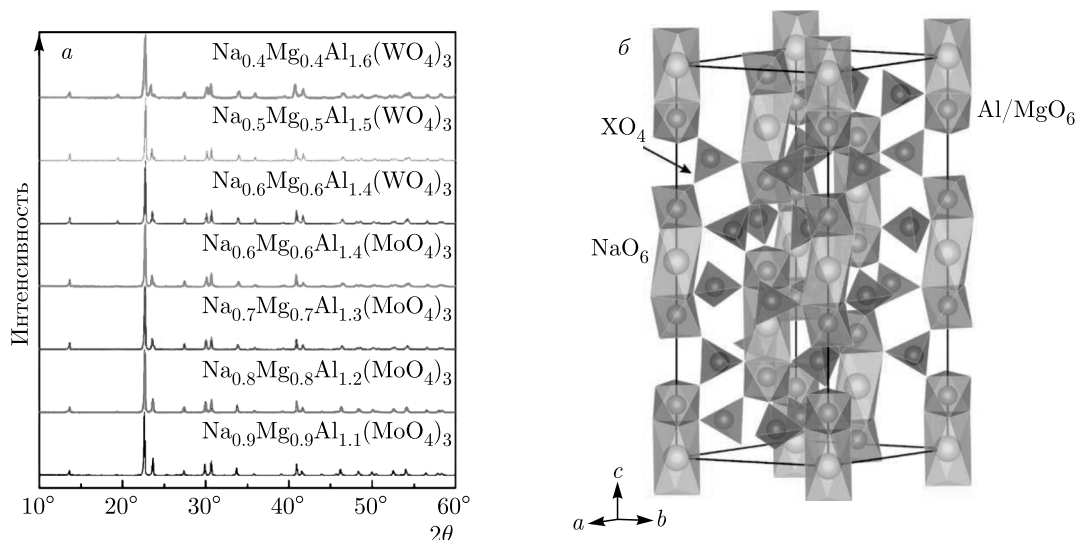


Рис. 1. (В цвете онлайн) а) Рентгенограммы и б) кристаллическая структура соединений  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$ ); октаэдры  $\text{NaO}_6$  отмечены желтым цветом, октаэдры  $\text{Al/MgO}_6$  — синим, тетраэдры  $\text{XO}_4$  — серым

Таблица. Параметры кристаллических решеток  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$ )

	$\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$
$a, \text{Å}$	9.21973(4)	9.18743(14)	9.15510(12)
$c, \text{Å}$	22.60184(12)	22.63970(27)	22.75838(31)
$V, \text{Å}^3$	1663.836(13)	1654.97(4)	1651.96(4)

band, NEB) [46]. На пути диффузии моделировалось несколько промежуточных состояний между начальной и конечной точками, величина барьера вычислялась как разница энергий в точке с максимальной энергией и в конечных точках пути.

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу были проведены для предварительно отожженных при 470 К образцов  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ . ЯМР-спектры на ядрах  $^{23}\text{Na}$  были получены на спектрометре AVANCE III 500WB (BRUKER) в температурном диапазоне 300–900 К во внешнем магнитном поле  $H_0 = 11.7$  Тл (ларморовская частота  $\omega_0/2\pi = 132.29$  МГц). Для нагрева образца в статической воздушной атмосфере использовался коммерческий высокотемпературный широкополосный зонд (Bruker Biospin GmbH), включающий РЧ-катушку с платиновым проводом, немагнитный нагреватель и термодару Е-типа. Образец был плотно упакован внутри незапаянной кварцевой ампулы. ЯМР-спектры были получены путем фурье-преобразования сигнала свободной прецессии:

$p_\tau - acq$ . Длительность возбуждающего импульса составляла  $p_\tau = 2$  мкс, что соответствует углу поворота вектора ядерной намагниченности  $\theta \approx 60^\circ$ . Для обработки спектров использовалась программа DMFit [47].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Рентгеноструктурный анализ

Полученные дифрактограммы соединений  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$ ) имеют профиль, характерный для тройного молибдата натрия-цинка-скандия  $\text{Na}_{0.625}\text{Zn}_{0.625}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$ , принадлежащего к структурному типу NASICON [26] (рис. 1а). Области гомогенности для данных рядов соединений ограничены составами с  $0.1 \leq x \leq 0.5$  для  $\text{X} = \text{Mo}$  и  $0.4 \leq x \leq 0.6$  для  $\text{X} = \text{W}$ . Рентгенограммы соединений проиндцированы в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$  (см. таблицу). С увеличением значения  $x$  наблюдается уменьшение параметра

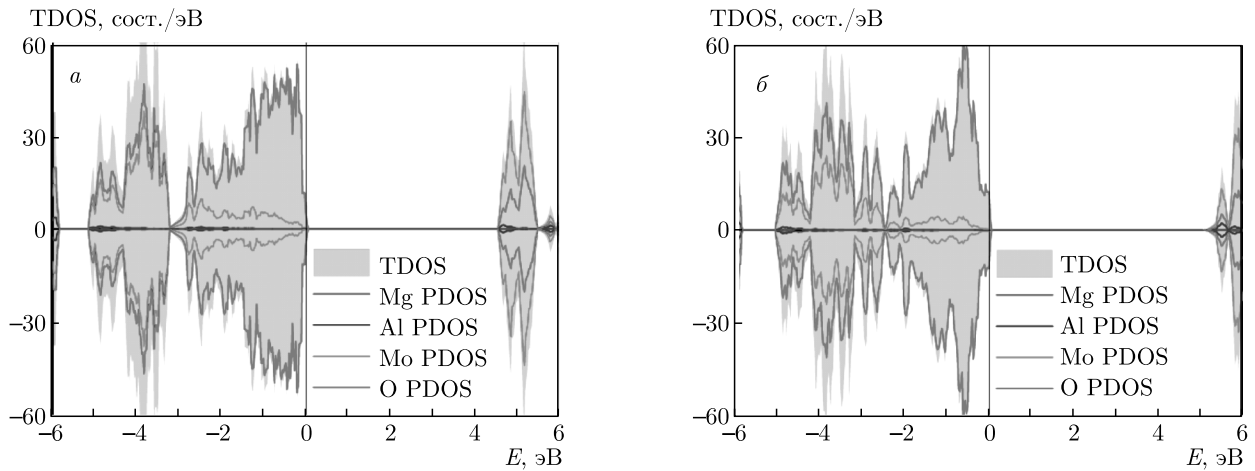


Рис. 2. (В цвете онлайн) Полные (TDOS) и парциальные (PDOS) плотности состояний а)  $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$  и б)  $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$

$a$  и объема элементарной ячейки  $V$  и увеличение параметра  $c$ . В структуре  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) октаэдры  $\text{Al}/\text{MgO}_6$ , соединенные вершинами с тетраэдрами  $\text{Mo}/\text{WO}_4$  и общими гранями с октаэдрами  $\text{NaO}_6$ , образуют трехмерный каркас. Структурные цепочки, состоящие из двух октаэдров  $\text{Al}/\text{MgO}_6$  и заключенного между ними октаэдра  $\text{NaO}_6$ , располагаются вдоль оси  $c$  и смещены на треть периода решетки. Соответственно, между этими цепочками формируются широкие каналы для трехмерной диффузии натрия (рис. 1б).

### 3.2. Электронная структура и *ab initio* моделирование диффузии натрия

Расчитанные плотности состояний для  $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$ , представлены на рис. 2. Эти соединения являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещенной щели соответственно  $E_g = 4.5$  эВ и  $E_g = 5.5$  эВ. Плотности состояний показывают, что потолок валентной зоны сформирован в основном  $2p$ -уровнями кислорода, а дно зоны проводимости —  $d$ -уровнями молибдена или вольфрама. Парциальный вклад магния и алюминия в плотность состояний небольшой. Гибридизация состояний кислорода и молибдена (вольфрама) наблюдается в широком диапазоне, наибольшая плотность приходится на интервал от  $-5$  до  $-3$  эВ.

Расчитан тензор градиента электрического поля на ядрах натрия: соответствующие квадрупольные частоты  $\nu_Q$  в соединениях  $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$  равны соответственно 1.6 и 1.7 МГц.

В силу точечной симметрии позиций  $6b$ , параметры  $\eta_Q$  в обоих случаях нулевые.

С использованием метода NEB проведено моделирование диффузии в  $\text{NaMgAl}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) (рис. 3). Ионы  $\text{Na}$  в структуре соединений занимают одну позицию  $6b$  и окружены катионами  $\text{Al}$  и  $\text{Mg}$ , которые статистически расположены в позиции  $12c$ . Следовательно, для ионов натрия вдоль оси  $c$  возможны три варианта ближайшего окружения, когда вблизи натрия находятся только ионы  $\text{Mg}$  ( $\text{Na}_{\text{Mg}}$ ), только ионы  $\text{Al}$  ( $\text{Na}_{\text{Al}}$ ) либо оба катиона ( $\text{Na}_{\text{MgAl}}$ ). В расчетах рассмотрен путь диффузии ионов натрия  $\text{Na}_{\text{Al}} \leftrightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$ , который проходит через промежуточную позицию  $18e$  ( $\text{Na}_i$ ).

В молибдате рассчитанный барьер диффузии натрия в направлении  $\text{Na}_{\text{Al}} \rightarrow \text{Na}_i \rightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$  равен 0.56 эВ, а в обратном направлении — 0.85 эВ. Разница в величине барьера объясняется различием в энергиях образования вакансий натрия в позициях  $\text{Na}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Na}_{\text{Al}}$ , которые показывают, что натрий в позиции  $\text{Na}_{\text{Al}}$  слабее связан с ближайшим окружением, чем в позиции  $\text{Na}_{\text{Mg}}$ . Энергетический барьер для мигрирующего иона натрия обусловлен как ближайшими атомами кислорода, так и катионами тетраэдрической группы  $\text{XO}_4$ . Барьеры диффузии в вольфрамате равны 0.77 и 1.15 эВ соответственно для  $\text{Na}_{\text{Al}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Na}_{\text{Mg}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Al}}$ , т.е. заметно выше, чем в молибдате (рис. 3б). Анализ локальной структуры показал, что расстояния  $\text{Na}-\text{O}$  в вольфраматах возрастают, однако уменьшаются расстояния  $\text{Na}-\text{X}$ , что и приводит к росту барьера диффузии.

Таким образом, барьер диффузии в  $\text{NaMgAl}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) для пути  $\text{Na}_{\text{Mg}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Al}}$

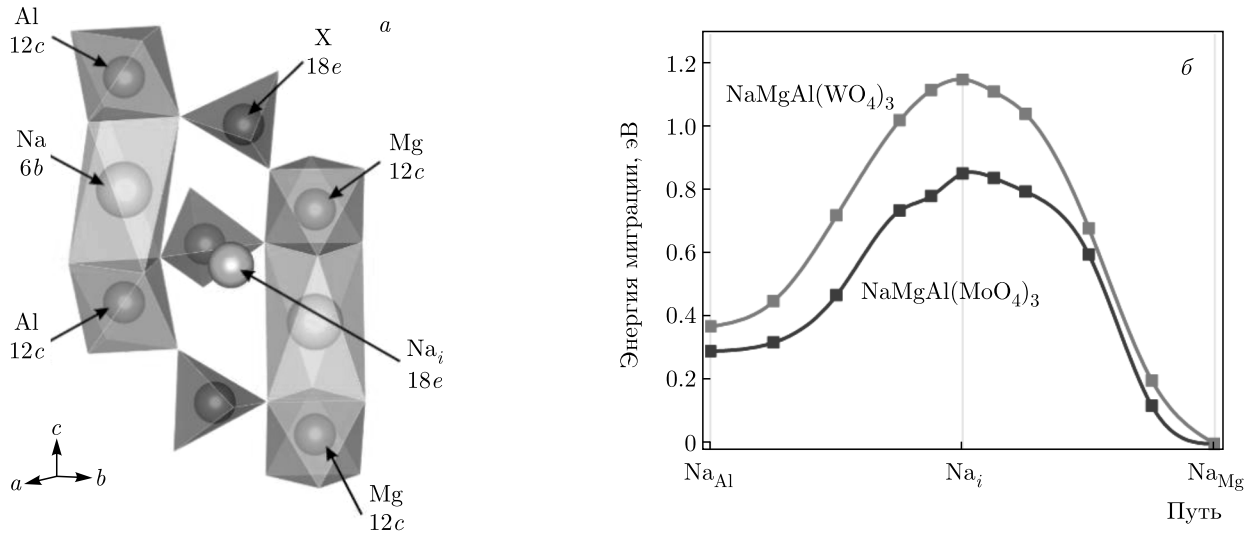


Рис. 3. (В цвете онлайн) а) Фрагмент структуры типа NASICON и б) энергия миграции натрия в NaMgAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и NaMgAl(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

больше, чем в обратном направлении. Так как атомы Mg и Al занимают одну позицию в структуре NASICON, можно предположить, что снижение доли магния уменьшит барьеры диффузии натрия.

### 3.3. Электропроводность

На рис. 4 показаны зависимости электропроводности от температуры для натриевых молибдатов и вольфрамата алюминия-магния со структурой NASICON. На вставке к рис. 4 в качестве примера представлены годографы импеданса для Na<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.9</sub>Al<sub>1.1</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> при температурах 725 и 780 К. Вид годографов и температурных зависимостей  $\lg \sigma(T^{-1})$  позволяют сделать заключение, что все исследованные составы имеют ионный характер проводимости, величины которой для молибдатов натрия при 770 К имеют значения, близкие к  $5 \cdot 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>, характерные для большинства твердых натриевых электролитов [16, 27, 48]. Повышение температуры до 920 К приводит к увеличению проводимости составов до величин  $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>. Ниже температуры 730 К кривые электропроводности позволяют проследить за изменением проводимости для составов молибдатов натрия: для составов с большим значением  $x$  проводимость выше. Похожие закономерности были обнаружены ранее в Na<sub>1-x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>1+x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.2$ ) [21] и в серебросодержащих аналогах состава Ag<sub>1-x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>1+x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [49]. Было высказано предположение, что фактор увеличе-

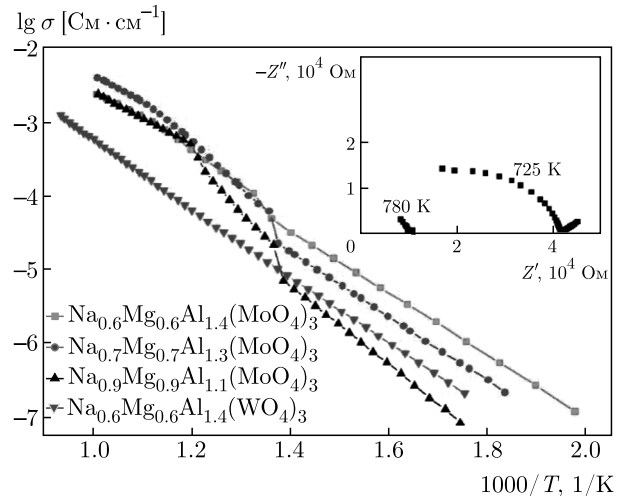
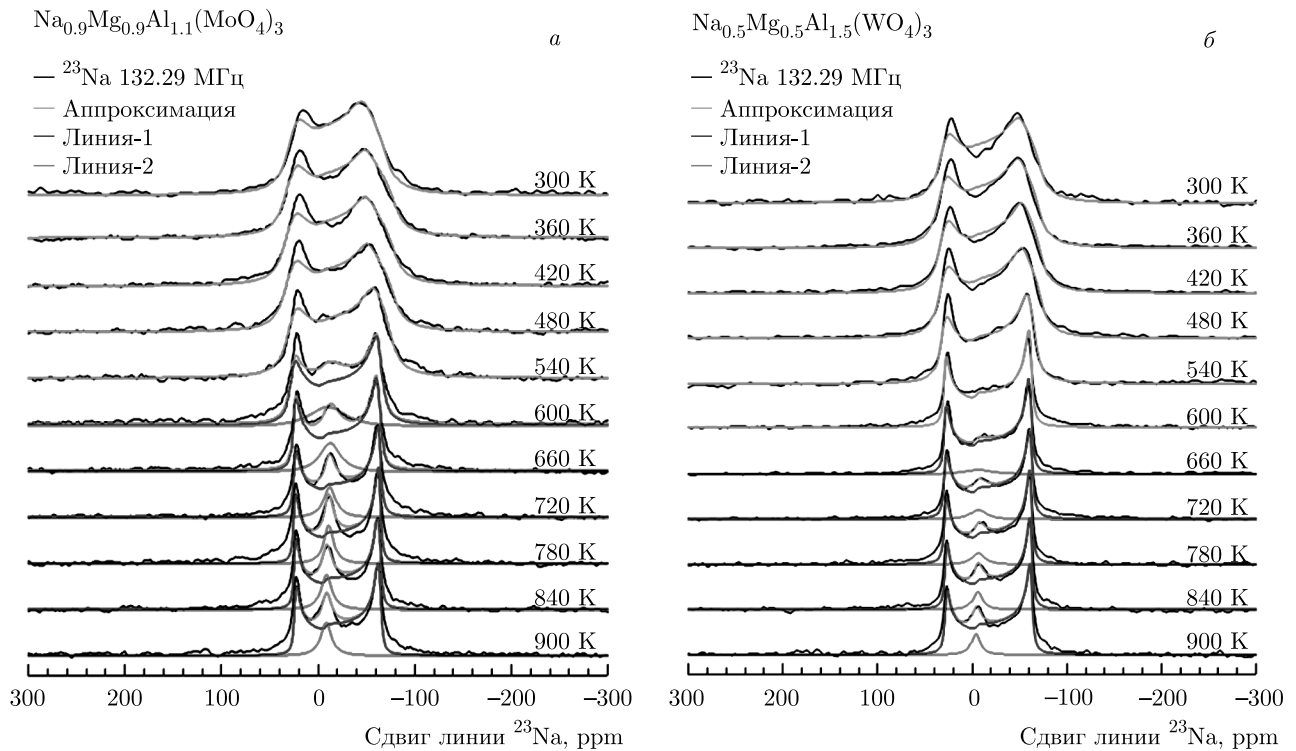


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурные зависимости электропроводности образцов Na<sub>1-x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>1+x</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (X = Mo, W). Вставка — годографы импеданса для состава Na<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.9</sub>Al<sub>1.1</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

ния числа вакансий в каналах проводимости ионов натрия за счет роста количества атомов алюминия превалирует над эффектом уменьшения числа носителей заряда.

На кривых проводимости в интервалах температур 715–740 К и 815–845 К в исследованных молибдатах магния-алюминия наблюдаются перегибы. Поскольку температурные зависимости проводимости до и после перегибов практически линейны, кривые могут быть описаны уравнениями Аррениуса с

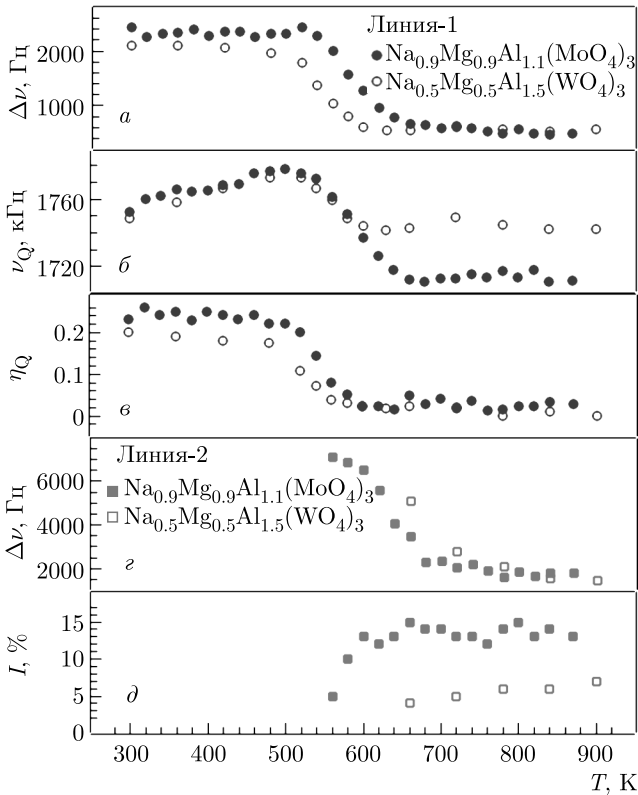
Рис. 5. Температурные изменения спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$ 

разными значениями энергии активации  $E_a$ . Для области ниже 730 К значения  $E_a$  составили 0.80, 0.86, 0.96 эВ соответственно для составов с  $x = 0.4, 0.3, 0.1$ . В диапазоне выше 730 К для вышеперечисленных составов величины  $E_a$  изменяются в диапазоне 1.2–1.6 эВ, и для соединений с большим значением  $x$  энергии активации имеют меньшие значения. При температурах выше 830 К значения энергии активации близки для всех соединений этого семейства и равны 0.7 эВ. Проводимость вольфрамата состава  $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{1.4}(\text{WO}_4)_3$  ниже его молибденового аналога примерно на порядок величины, зависимость  $\lg \sigma(T^{-1})$  имеет линейный характер без каких-либо изломов и скачков.

### 3.4. ЯМР-спектры $^{23}\text{Na}$ NMR в $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$

Наилучшая аппроксимация спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (рис. 5) достигается в рамках модели, предполагающей доминирующую роль квадрупольных эффектов второго порядка. Ядра со спином  $I > 1/2$  имеют несферическое распределение заряда. Это приводит к появлению квадрупольного момента  $Q$ , который, в свою очередь, взаимодействует с ГЭП, возникающим на ядре [50]. В случае сильных магнитных по-

лей влияние квадрупольного взаимодействия обычно описывается как малые поправки к зеемановской энергии в рамках теории возмущений. В первом порядке теории возмущений наличие квадрупольного взаимодействия приводит к характерному расщеплению спектра ЯМР и появлению (в случае  $^{23}\text{Na}$  с  $I = 3/2$ ) трех линий: линии, соответствующей центральному переходу ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ ), и двух сателлитных линий ( $m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ). Для порошкового образца сателлиты смещены относительно центральной линии на расстояние  $\pm 1/2\nu_Q(1 - \eta_Q)$ , где квадрупольная частота  $\nu_Q$  и параметр асимметрии  $\eta_Q$  определяются компонентами тензора ГЭП. Квадрупольные эффекты второго порядка проявляются в характерном расщеплении линии центрального перехода, которое пропорционально квадрату квадрупольной частоты и обратно пропорционально резонансной частоте. В рамках данной модели спектры в области температур 300–600 К могут быть описаны как одиночная линия, что согласуется со структурными особенностями исследуемых соединений, где предполагается одна кристаллографическая позиция ионов натрия. Значения  $\nu_Q \approx 1.75$  МГц и  $\eta_Q \approx 0.2$ , полученные при  $T < 500$  К (рис. 5) хорошо согласуются с оценками соответствующих величин, полученными из DFT-расчетов (см. разд. 3.2).



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Температурные зависимости параметров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в образцах  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  (заполненные символы) и  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$  (пустые символы) в диапазоне температур 300–900 К: дипольного уширения (а); квадрупольной частоты (б) и параметра асимметрии (в) для основной спектральной компоненты (Линия-1 на рис. 5, синие символы), а также поведение ширины линии (г) и интенсивности (д) ЯМР-сигнала, помеченного как Линия-2 на рис. 5 (красные символы)

Температурная эволюция спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  характеризуется резким уменьшением дипольного уширения линии,  $\Delta\nu$ , при  $T > 500$  К, которое сопровождается также уменьшением величины  $\eta_Q$ . Подобное поведение является типичным для систем с быстрой атомной диффузией. Действительно, в нашем случае величина  $\Delta\nu$  определяется главным образом межъядерным диполь-дипольным взаимодействием. Для пары взаимодействующих ядер оно зависит от расстояния между ядрами и ориентации этой пары по отношению к внешнему магнитному полю. Скачки атомов приводят к изменению как расстояний, так и ориентаций. В результате с повышением температуры и ростом частоты ионных перескоков дипольное взаимодействие усредняется и значение  $\Delta\nu$  резко уменьшается [50, 51]. Как ожидается, динамическое сужение ЯМР-спектра проис-

ходит при температуре, при которой характерная частота ионных скачков  $\tau_d^{-1}$  становится сравнимой с шириной линии  $\Delta\nu_{RL}$  «жесткой решетки» (т. е. в отсутствие атомного движения):  $\tau_d^{-1} \sim 2\pi\Delta\nu_{RL}$ . Принимая в расчет величину  $\Delta\nu_{RL} \approx 2000$  кГц (рис. 6), мы можем оценить величину  $\tau_d^{-1} \sim 10^4$  с $^{-1}$  при  $T \sim 500$  К.

Помимо частоты ионных перескоков анализ зависимости  $\Delta\nu(T)$  позволяет оценить также и величину энергии активации для движения,  $E_a$ . Так, в частности, простейший подход, который был предложен Уо и Федеиным [52] предполагает, что  $E_a$  [мэВ] = 1.617 $T_0$  [К], где  $T_0$  — температура начала динамического сужения линии. Оценив величину  $T_0 \sim 500$  К (см. рис. 6), мы получим значение энергии активации для ионных перескоков:  $E_a \approx 0.8$  эВ. Интересно, что изменения, связанные с диффузией натрия, для образца  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$  обнаруживаются при гораздо более низких температурах, чем для соединения  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  (с разницей порядка 50 К, см. рис. 6). Этот результат указывает на более медленную ионную динамику в последнем случае.

При температурах выше 550 и 650 К для образцов соответственно  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$  помимо «основного» ЯМР-сигнала (см. Линия-1 на рис. 5) появляется дополнительная спектральная компонента. На рис. 5 она представлена как одиночная линия лоренцевой формы. Тем не менее следует отметить, что полученные при такой аппроксимации величины  $\Delta\nu > 5$  кГц (см. рис. 6г) являются несколько преувеличенными в случае ядер  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ . Действительно, второй момент линии «жесткой решетки» определяется как [53]

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \langle \Delta\omega_{II}^2 \rangle + \langle \Delta\omega_{IS}^2 \rangle = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \times \\ \times \sum \frac{1}{r_{ij}^6} + \frac{4}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum \frac{1}{r_{ij}^6},$$

где первое слагаемое учитывает диполь-дипольное взаимодействие между одинаковыми ядрами ( $^{23}\text{Na}$ - $^{23}\text{Na}$  в нашем случае), а второе — между разными (в нашем случае  $^{23}\text{Na}$ - $^{27}\text{Al}$ ). Величины  $\gamma_I$  и  $\gamma_S$  определяют гироманнитные отношения соответствующих ядер,  $I$  и  $S$  — их спин (3/2 для  $^{23}\text{Na}$  и 5/2 для  $^{27}\text{Al}$ ), а  $r_{ij}$  — расстояние между взаимодействующими ядрами. Ближайшее окружение ионов  $\text{Na}^+$  в  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  сформировано двумя ионами  $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  на расстоянии



$r_{\text{Na-Al/Mg}} \approx 3.08 \text{ \AA}$ , шестью ионами  $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  на расстоянии  $r_{\text{Na-Al/Mg}} \approx 5.33 \text{ \AA}$  и шестью ионами  $\text{Na}^+$  на расстоянии  $r_{\text{Na-Na}} \approx 6.50 \text{ \AA}$ . В этом случае величина второго момента  $\langle \Delta\omega^2 \rangle \sim 10^7 \text{ с}^{-2}$ , что, в свою очередь, дает значение  $\Delta\nu \approx 1.5 \text{ кГц}$ .

Таким образом, можно предполагать, что наблюдаемая дополнительная спектральная компонента, так же как и «основная» ЯМР-линия, является квадрупольно расщепленной. Тем не менее, поскольку эта линия не регистрируется в явном виде, точно оценить ее квадрупольные параметры не представляется возможным. В то же время подобная аппроксимация («Quad 2nd») существенно увеличивает число подгоночных параметров и, соответственно, снижает достоверность аппроксимации экспериментальных данных. С ростом температуры «ширина» этой линии резко уменьшается, а относительная интенсивность возрастает и достигает при  $T > 850 \text{ К}$  значений порядка 5 и 15% для образцов соответственно  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  (рис. 6).

Для построения непротиворечивой картины, позволяющей описать как результаты ЯМР-экспериментов, так и данные по электропроводности, необходимо, с одной стороны, принять во внимание результаты *ab initio* расчетов, свидетельствующие о существенно более низком энергетическом барьере для выхода иона  $\text{Na}^+$  из позиции  $\text{Na}_{\text{Al}}$  (0.56 эВ) по сравнению с соответствующей величиной для узлов  $\text{Na}_{\text{Mg}}$  (0.85 эВ, см. разд. 3.2). С другой стороны, необходимо привлечь результаты статистического анализа. Ближайшими неокислородными соседями натрия в структуре типа NASICON являются два катиона  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ . Простейший комбинаторный анализ показывает, что вероятность нахождения ионов  $\text{Na}^+$  с координациями  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-Al}^{3+}$  составляет 0.06, 0.38, 0.56 и 0.2, 0.5, 0.3 соответственно для соединений  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ . Исходя из этого, становится понятной разница в ионной динамике в образцах с разным содержанием алюминия (см. рис. 4 и 6): в образце  $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{Mo/WO}_4)_3$  большинство ионов натрия находится в локальных координациях с двумя ионами  $\text{Al}^{3+}$ , характеризующихся наименьшей величиной  $E_a$ . В то же время в  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{Mo/WO}_4)_3$  основной является конфигурация  $\text{Na}_{\text{MgAl}}$ , для которой значение  $E_a$  должно быть несколько выше.

Данный анализ позволяет также объяснить природу возникновения дополнительного ЯМР-сигнала, наблюдаемого в спектрах при высоких темпера-

турах. С ростом температуры уширение этой линии резко уменьшается (по-видимому, вследствие усреднения диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий). Кроме того, на температурной зависимости интенсивности этого сигнала,  $I(T)$ , обнаруживается наличие некоторого плато. Подобная комбинация наблюдаемых эффектов позволяет предполагать формирование в структуре исследуемых оксидов неких «особых» позиций ионов  $\text{Na}^+$ , в которых ионная динамика существенно отличается от «регулярной» и которые выступают в роли «ловушек» для движения натрия (похожие явления рассматривались в наших более ранних работах, см., например, [54, 55]). Такими ловушками являются, наиболее вероятно, позиции  $\text{Na}_{\text{Mg}}$ . Действительно, теоретические оценки дают максимально высокое значение  $E_a$  для этих узлов. Кроме того, вероятности формирования подобных конфигураций хорошо согласуются с наблюдаемыми величинами относительной интенсивности соответствующей ЯМР-линии.

Таким образом, мы можем предложить следующий сценарий движения натрия в соединениях  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{Mo/WO}_4)_3$ . С ростом температуры в первую очередь «активируются» узлы  $\text{Na}_{\text{Al}}$  и  $\text{Na}_{\text{MgAl}}$ . Атомные перескоки  $6b \leftrightarrow 6b$  между такими позициями (через промежуточную позицию  $18e$ ) приводят к возникновению диффузии натрия на далекие расстояния. Частота данных перескоков достигает значений порядка  $10^4 \text{ с}^{-1}$  при  $T \sim 500 \text{ К}$ , а энергия активации по данным ЯМР и электропроводности составляет  $E_a \sim 0.8\text{--}0.9 \text{ эВ}$ . В то же время перескоки натрия в позициях  $\text{Na}_{\text{Mg}}$  отсутствуют (на шкале частот ЯМР) вплоть до температур 550 К. При  $T > 550 \text{ К}$  эти ионы начинают, по-видимому, совершать локальные перескоки (например, типа  $6b \leftrightarrow 18e$ ), что приводит к усреднению квадрупольного и диполь-дипольного взаимодействий для соответствующих ядер  $^{23}\text{Na}$  и, как следствие, к появлению дополнительной линии на спектрах ЯМР. Дальнейшее повышение температуры (до 700 К) приводит к тому, что энергия скачка становится достаточной для выхода иона из ловушки  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}$  и совершения полного перескока  $6b \leftrightarrow 18e \leftrightarrow 6b$ . Вовлечение этих атомов в диффузионные процессы приводит к скачкообразному росту электропроводности при  $T = 715\text{--}740 \text{ К}$  в образцах  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  (см. рис. 4). Энергия активации позиций  $\text{Na}_{\text{Mg}}$  составляет по нашим данным  $1.4 \pm 0.2 \text{ эВ}$ .

Следует, однако, отметить, что разница в вероятностях локального скачка  $6b \leftrightarrow 18e$  и полного перескока  $6b \leftrightarrow 18e \leftrightarrow 6b$  сохраняется, по-видимому,

вплоть до самых высоких температур. Другими словами, ион  $\text{Na}^+$ , диффундируя по кристаллу и попадая в позицию с координацией  $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$ , совершает много локальных перескоков  $\text{Na}_{\text{Mg}} \leftrightarrow \text{Na}_i$  (18e), прежде чем покинуть эту «ловушку» (осуществив полный скачок в ближайшую свободную позицию 6b). Об этом свидетельствует наличие дополнительной спектральной компоненты, наблюдаемой на спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  вплоть до 900 К. Кроме того, предположение о замедлении ионной динамики вследствие роста концентрации «ловушек» подтверждается и данными по электропроводности. Действительно, как видно на рис. 4, значения  $\sigma$  в области самых высоких температур примерно равны для всех образцов  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ , хотя общая концентрация носителей тока различается практически в два раза.

Также на зависимости  $\sigma(T)$  в образцах  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$  обнаруживается и второй излом при  $T \approx 830$  К (см. рис. 4). На данный момент детальное объяснение наблюдаемых эффектов является довольно затруднительным. В качестве гипотезы можно высказать предположение о том, что появление подобной особенности обусловлено смещениями ионов  $\text{Mg}^{2+}$  из их равновесных положений. Действительно, в ряде NASICON-подобных фосфатов наблюдалась даже довольно быстрая диффузия ионов  $\text{Mg}^{2+}$  [56]. Таким образом, в случае наших Mo/W-содержащих оксидов предположение о локальных смещениях магния в области высоких температур кажется вполне разумным. Смещения магния могут, в свою очередь, приводить к локальным искажениям структуры и, как следствие, к уменьшению величины  $E_a$  для скачков натрия, что и отражается на зависимости  $\sigma(T)$  (см. рис. 4).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами твердофазного синтеза получены соединения  $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ), принадлежащие к структурному типу NASICON (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ). Области гомогенности для данных соединений ограничены составами с  $0.1 \leq x \leq 0.5$  для  $X = \text{Mo}$  и  $0.4 \leq x \leq 0.6$  для  $X = \text{W}$ . DFT-расчеты показывают, что указанные оксиды являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещенной зоны  $E_g$ , равной 4.5 и 5.2 эВ соответственно для  $X = \text{Mo}$  и  $X = \text{W}$ . Измерения электропроводности и дан-

ные ЯМР-исследований указывают на наличие довольно быстрой диффузии натрия в исследуемых образцах: частота ионных перескоков достигает значений  $10^4 \text{ c}^{-1}$  при  $T \sim 500$  К с энергией активации 0.8–0.9 эВ. Сравнительный анализ показывает, что ионная проводимость в молибдатах выше, чем в вольфраматах, что подтверждается рассчитанными барьерами диффузии натрия. Моделирование диффузии показало также, что перескоки иона натрия вблизи магния характеризуются более высокими энергетическими барьерами, чем вблизи алюминия из-за разницы в энергиях связи. Рост концентрации магния приводит к росту концентрации локальных координаций типа  $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$ , которые играют роль ловушек при движении натрия: величина энергетического барьера для выхода иона  $\text{Na}^+$  из этих позиций составляет  $1.4 \pm 0.2$  эВ. Ионная проводимость достигает значений  $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T > 800$  К, что позволяет рассматривать исследуемые соединения как перспективные для ряда практических приложений.

**Финансирование.** Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-12-00395). В. В. Оглобличев благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (Тема № АААА-А19-119012990095-0).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Guin, F. Tietz, and O. Guillon, *Sol. St. Ionics* **293**, 18 (2016).
2. J. K. Kim, Y. J. Lim, H. Kim et al., *Energy Environ. Sci.* **8**, 3589 (2015).
3. Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, *Электрохим. энергетика* **16**, 122 (2016).
4. Firouzi, R. Qiao, S. Motallebi et al., *Nature Comm.* **9**, 861 (2018).
5. А. М. Скундин, Т. Л. Кулова, А. Б. Ярославцев, *Электрохимия* **54**, 131 (2018).
6. G. G. Eshetu, G. A. Elia, M. Armand et al., *Adv. Energy Mater.* **10**(20), 2000093 (2020).
7. N. Anantharamulu, R. K. Koteswara, G. Rambabu et al., *J. Mater. Sci.* **46**, 2821 (2011).

8. Y. Noguchi, E. Kobayashi, L. S. Plashnitsa et al., *Electrochim. Acta* **101**, 59 (2013).
9. M. Mhiri, B. Badri, M. L. Lopez et al., *Ionics* **21**, 2511 (2015).
10. Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji, and W. Chen, *Adv. Mater.* **29**, 1601925 (2017).
11. M. I. Kimpa, M. Z. H. Mayzan, J. A. Yabagi et al., *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **140**, 012156 (2018).
12. S. R. S. Prabaharan, A. Fauzi, M. S. Michael, and K. M. Begam, *Sol. St. Ionics* **171**, 157 (2004).
13. В. И. Петьков, *Успехи химии* **81**, 606 (2012).
14. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga et al., *Energy Environ. Sci.* **5**, 5884 (2012).
15. S. Chen, C. Wu, L. Shen et al., *Adv. Mater.* **29**, 1700431 (2017).
16. Н. М. Кожевникова, И. Ю. Котова, *Ж. неорган. химии* **45**, 102 (2000).
17. S. Zhou, G. Varim, B. J. Morgan et al., *Chem. Mater.* **28**, 4492 (2016).
18. D. Du, R. Lan, K. Xie et al., *RSC Adv.* **7**, 13304 (2017).
19. K. Feng, F. Wang, H. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A* **6**, 19107 (2018).
20. M. Sonni, I. Jendoubi, and M. F. Zid, *Acta Crystallogr. E* **74**, 406 (2018).
21. Н. М. Кожевникова, М. В. Мохосоев, *Тройные молибдаты*, Изд-во Бурятского госуниверситета, Улан-Удэ (2000).
22. И. Ю. Котова, С. Ф. Солодовников, З. А. Солодовникова, Е. Г. Хайкина, *Научное обозрение* **5**, 143 (2016).
23. И. Ю. Котова, *Дисс...* канд. хим. наук., Улан-Удэ (2001).
24. Н. М. Кожевникова, А. В. Имехенова, *Ж. неорган. химии* **51**, 589 (2006).
25. Н. М. Кожевникова, А. В. Имехенова, *Ж. неорган. химии* **54**, 695 (2009).
26. Б. И. Лазорьяк, В. А. Ефремов, *Ж. неорган. химии* **32**, 652 (1987).
27. Н. М. Кожевникова, *Ж. неорган. химии* **59**, 1060, 1225 (2014).
28. Н. М. Кожевникова, С. Ю. Цыретарова, *Ж. неорган. химии* **60**, 581 (2015).
29. Н. И. Сорокин, *ФТТ* **51**, 1069 (2009).
30. H. Li, L. Zhang, and G. Wang, *J. Alloys Compd.* **478**, 484 (2009).
31. B. Xiao, Z. Lin, L. Zhang et al., *PLoS ONE* **7**, e40631 (2012).
32. Y. Pan, Y. Chen, Y. Lin et al., *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 3930 (2012).
33. J. Hu, X. Gong, J. Huang et al., *Opt. Mater. Express* **6**, 190 (2016).
34. G. Q. Wang, X. H. Gong, Y. J. Chen et al., *Dalton Trans.* **46**, 6776 (2017).
35. T. S. Spiridonova, S. F. Solodovnikov, A. A. Savina et al., *Acta Crystallogr. B* **76**, 28 (2020).
36. B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
37. A. C. Larson and R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, NM (2004).
38. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
39. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
40. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
41. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
43. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).

44. D. M. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee. Phys. Rev. B **42**, 1394 (1990).
45. H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **57**, 14690 (1998).
46. H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, ed. by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, World Sci. (1998), p. 385.
47. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron et al., Magn. Reson. Chem. **40**, 70 (2002).
48. A. L. Buzlukov, N. I. Medvedeva, Y. V. Baklanova et al., Sol. St. Ionics **351**, 115328 (2020).
49. И. Ю. Котова, Д. А. Белов, С. Ю. Стефанович, Ж. неорг. химии **56**, 1259 (2011).
50. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
51. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
52. Дж. Уо, Э. И. Федин, ФТТ **4**, 2233 (1962).
53. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
54. A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, S. V. Verkhovskii et al., J. Sol. St. Electrochem. **20**, 609 (2016).
55. A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, Y. V. Baklanova et al., J. Phys. Chem. C **120**, 23911 (2016).
56. P. W. Jaschin, Y. Gao, Y. Li, and S. Bo, J. Mater. Chem. A **8**, 2875 (2020).