

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ И ВОЛЬФРАМАТАХ НАТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

А. Л. Бузлуков^{a*}, Д. С. Федоров^b, А. В. Сердцев^b, И. Ю. Котова^c,
А. П. Тютюнник^b, Д. В. Корона^d, Я. В. Бакланова^b, В. В. Оглобличев^a,
Н. М. Кожеевникова^c, Т. А. Денисова^b, Н. И. Медведева^b

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия

^b Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^c Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Улан-Удэ, Россия

^d 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 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 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 MO_6 -октаэдров, поделивших свои вершины с тетраэдрами MoO_4 . При этом катионы Zn^{2+} и Sc^{3+} , статистически заселяющие одни и те же кристаллографические позиции, размещаются на тройных осях, а 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 серебросодержащие 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 сложнооксидных 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}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 Na_2XO_4 , 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 прокаливания 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 XO_3 (620–870 К для $X = \text{Mo}$ и 620–1070 К для $X = \text{W}$ в течение 60–80 ч) и MgO и XO_3 (720–1070 К для $X = \text{Mo}$ и 870–1120 К для $X = \text{W}$ в течение 80–100 ч). Безводные составы Na_2XO_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° . 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 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}Na , а I — спин ядра ($I = 3/2$ для ^{23}Na). Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров миграции ионов натрия из регулярной позиции в позицию вакансии использовался метод упругой ленты (nudged elastic

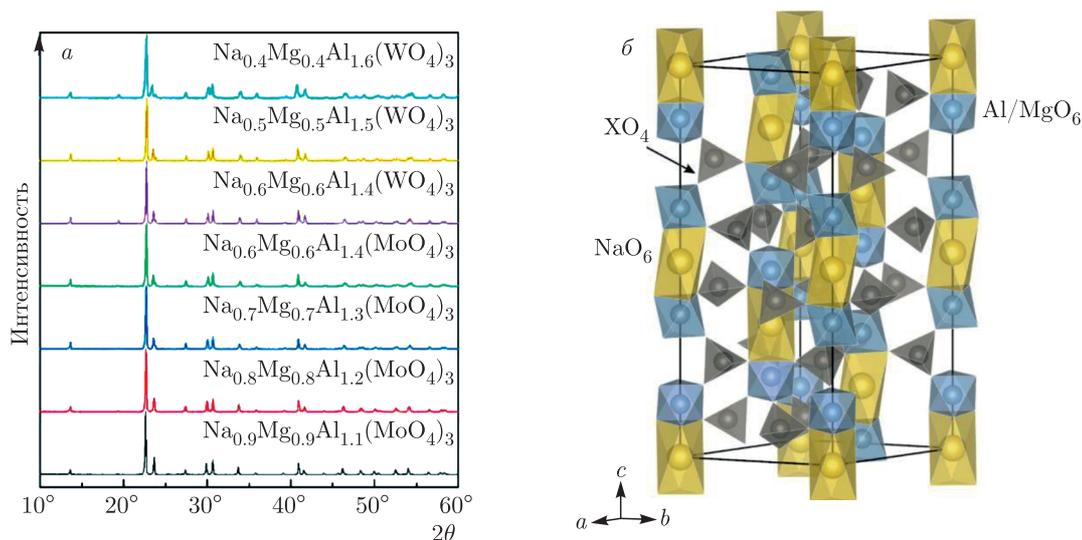


Рис. 1. (В цвете онлайн) а) Рентгенограммы и б) кристаллическая структура соединений $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$); октаэдры NaO_6 отмечены желтым цветом, октаэдры Al/MgO_6 — синим, тетраэдры XO_4 — серым

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

	$\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$
$a, \text{Å}$	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}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 термопару E-типа. Образец был плотно упакован внутрь 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 $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) 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 $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$. Рентгенограммы соединений проиндексированы в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 6$ (см. таблицу). С увеличением значения x наблюдается уменьшение параметра

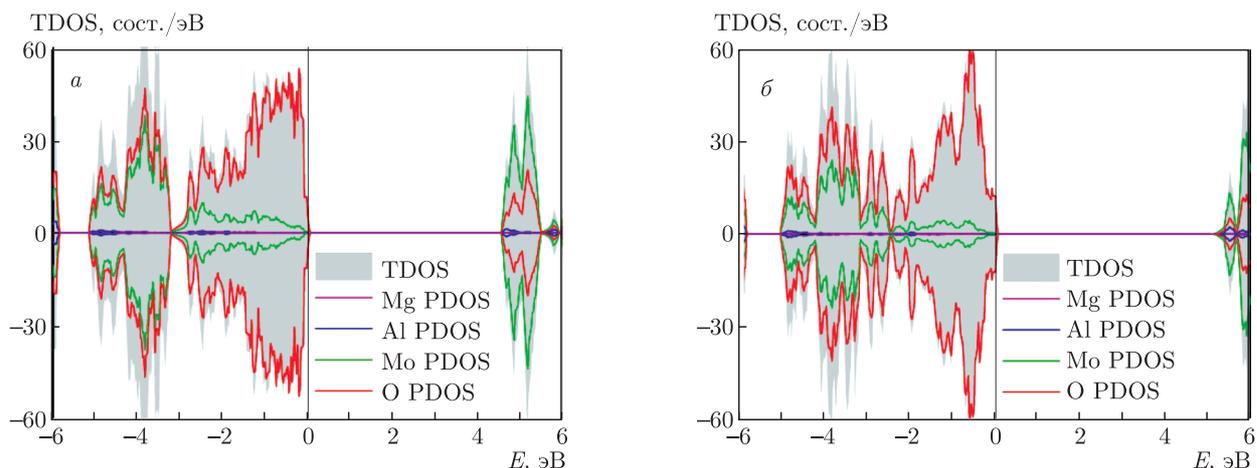


Рис. 2. (В цвете онлайн) Полные (TDOS) и парциальные (PDOS) плотности состояний *a*) $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и *б*) $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$

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 Al/MgO_6 , соединенные вершинами с тетраэдрами Mo/WO_4 и общими гранями с октаэдрами NaO_6 , образуют трехмерный каркас. Структурные цепочки, состоящие из двух октаэдров Al/MgO_6 и заключенного между ними октаэдра 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

Рассчитанные 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.

Рассчитан тензор градиента электрического поля на ядрах натрия: соответствующие квадрупольные частоты ν_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 η_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 Na в структуре соединений занимают одну позицию $6b$ и окружены катионами Al и 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 Mg (Na_{Mg}), только ионы Al (Na_{Al}) либо оба катиона (Na_{MgAl}). В расчетах рассмотрен путь диффузии ионов натрия $\text{Na}_{\text{Al}} \leftrightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$, который проходит через промежуточную позицию $18e$ (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 Na_{Mg} и Na_{Al} , которые показывают, что натрий в позиции Na_{Al} слабее связан с ближайшим окружением, чем в позиции Na_{Mg} . Энергетический барьер для мигрирующего иона натрия обусловлен как ближайшими атомами кислорода, так и катионами тетраэдрической группы 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 $\text{Na}_{\text{Mg}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Al}}$

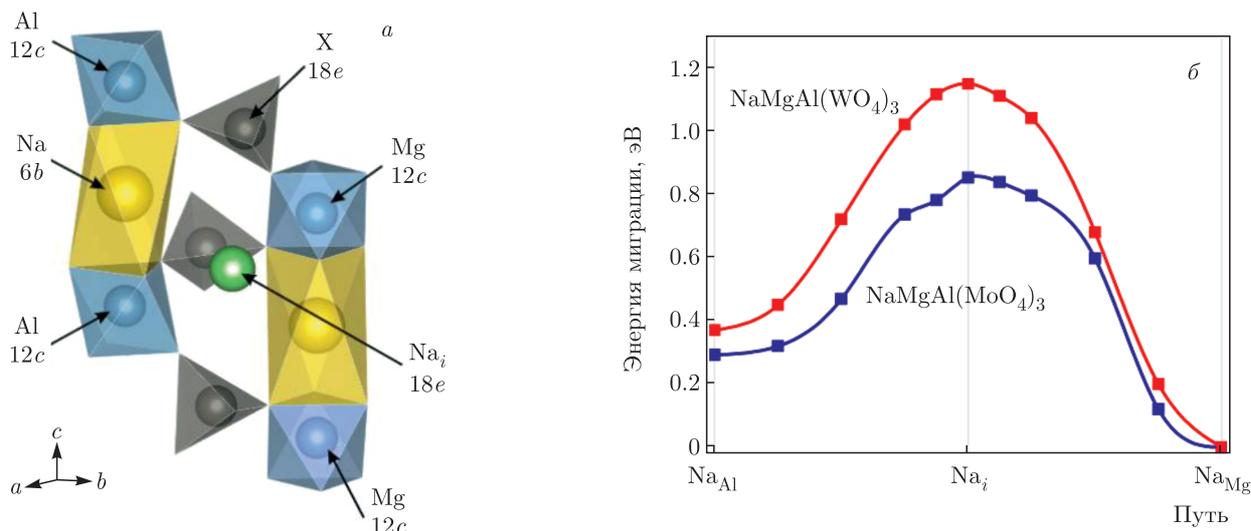


Рис. 3. (В цвете онлайн) а) Фрагмент структуры типа NASICON и б) энергия миграции натрия в $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$

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 $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ 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 $5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, характерные для большинства твердых натриевых электролитов [16, 27, 48]. Повышение температуры до 920 К приводит к увеличению проводимости составов до величин $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. 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 $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0, 0.2$) [21] и в серебросодержащих аналогах состава $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [49]. Было высказано предположение, что фактор увеличе-

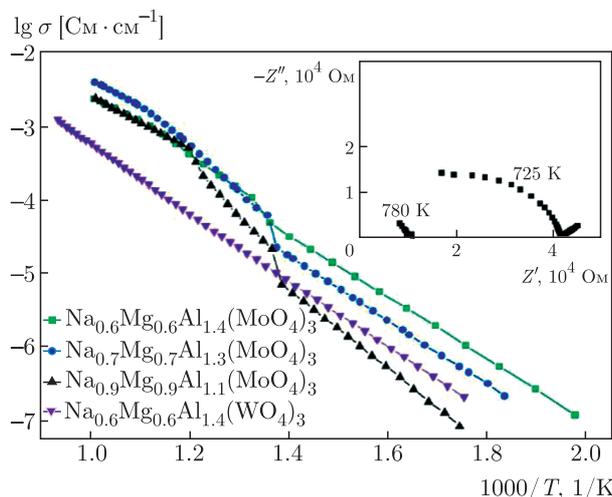
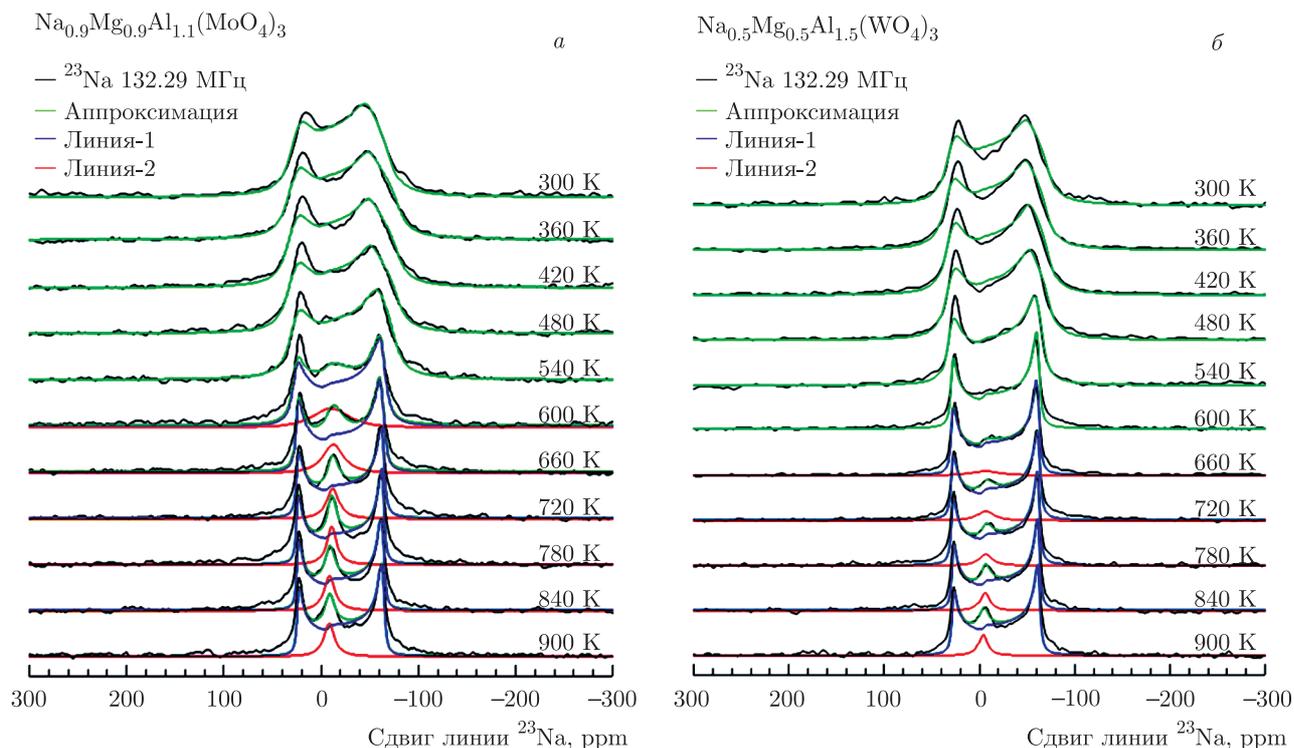


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$). Вставка — годографы импеданса для состава $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$

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}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}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}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}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 ν_Q и параметр асимметрии η_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).

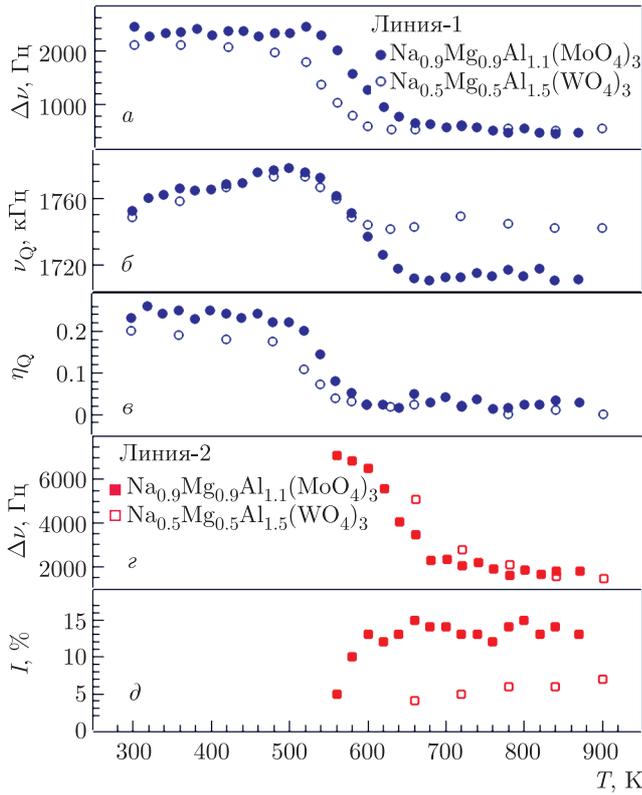


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости параметров ЯМР ^{23}Na в образцах $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ (заполненные символы) и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ (пустые символы) в диапазоне температур 300–900 К: дипольного уширения (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}Na характеризуется резким уменьшением дипольного уширения линии, $\Delta\nu$, при $T > 500$ К, которое сопровождается также уменьшением величины η_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 τ_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] = $1.617T_0$ [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}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}Na - ^{23}Na в нашем случае), а второе — между разными (в нашем случае ^{23}Na - ^{27}Al). Величины γ_I и γ_S определяют гиромангнитные отношения соответствующих ядер, I и S — их спин (3/2 для ^{23}Na и 5/2 для ^{27}Al), а r_{ij} — расстояние между взаимодействующими ядрами. Ближайшее окружение ионов 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 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 $\Delta\nu \approx 1.5 \text{ ГГц}$.

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 Na^+ из позиции Na_{Al} (0.56 эВ) по сравнению с соответствующей величиной для узлов Na_{Mg} (0.85 эВ, см. разд. 3.2). С другой стороны, необходимо привлечь результаты статистического анализа. Ближайшими некислородными соседями натрия в структуре типа NASICON являются два катиона $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. Простейший комбинаторный анализ показывает, что вероятность нахождения ионов 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 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 Na_{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 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 Na_{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 Na_{Al} и Na_{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 с^{-1} при $T \sim 500 \text{ К}$, а энергия активации по данным ЯМР и электропроводности составляет $E_a \sim 0.8-0.9 \text{ эВ}$. В то же время перескоки натрия в позициях Na_{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}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 $T = 715-740 \text{ К}$ в образцах $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ (см. рис. 4). Энергия активации позиций Na_{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 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}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 σ 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 Mg^{2+} из их равновесных положений. Действительно, в ряде NASICON-подобных фосфатов наблюдалась даже довольно быстрая диффузия ионов 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 с^{-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 Na^+ из этих позиций составляет 1.4 ± 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. неорганической химии* **45**, 102 (2000).
17. S. Zhou, G. Barim, 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 государственного университета, 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. неорганической химии* **51**, 589 (2006).
25. Н. М. Кожевникова, А. В. Имехенова, *Ж. неорганической химии* **54**, 695 (2009).
26. Б. И. Лазорьяк, В. А. Ефремов, *Ж. неорганической химии* **32**, 652 (1987).
27. Н. М. Кожевникова, *Ж. неорганической химии* **59**, 1060, 1225 (2014).
28. Н. М. Кожевникова, С. Ю. Цыретарова, *Ж. неорганической 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. Во, J. Mater. Chem. A **8**, 2875 (2020).