

بررسی و مقایسه سازوکار نفوذ یون سدیم Na^+ و لیتیم Li^+ در ساختار کریستالی $NaSiCON$ ها

محمد رضا ولی زاده و فرح مرصوصی

دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک دانشگاه امیرکبیر، تهران

پست الکترونیکی: marsusi@aut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۱۷؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۰۲/۳۰)

چکیده:

طراحی و شناسایی الکترولیت های جامد می تواند منجر به پیدا کردن باتری های حالت جامد ایمن تر و کارآمدتر در محدوده دمایی گسترده تر برای سلول های سوختی شود. برای پیدا کردن الکترولیت های جامد بیش از ۲۰۰,۰۰۰ ساختاری بلوری پایگاه داده ای ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base) وجود دارد و در میان آنها بیش از ۴۴۰۰۰ ساختار تجربی در جستجوی راه حل هایی برای پیشرفت در ذخیره سازی انرژی در نظر گرفته شده است. بنابراین پیش از ساخت الکترولیت های جامد، نیاز به روش های محاسباتی جدیدی داریم تا بتوانیم به کمک آن، با سرعت و دقت بیشتری نسبت به گذشته، ساختار مناسب از میان همه این ساختارهای موجود را انتخاب کنیم. جامدات رسانای ابر یونی یکی از اجزای اصلی در ذخیره سازی و تبدیل انرژی هستند و توسعه این هادی های جدید، بدون درک جامع سازوکارهای مهاجرت یون در این ساختارها، غیرممکن است. $NaSiCON$ یک الکترولیت جامد مبتنی بر اکسید با یک چارچوب سه بعدی است. $(NZP) NaZr_2P_3O_{12}$ و $(LZP) LiZr_2P_3O_{12}$ رومبوهدرال دو نمونه اولیه همه مواد از نوع $NaSiCON$ ها هستند. در این پژوهش، ما با رویکرد محاسباتی جدیدی، نشان دادیم که با تغییر یون سدیم با لیتیم در ساختار $NaSiCON$ ها، چه میزان انرژی فعال سازی، که نقش تعیین کننده ای در طراحی و تولید باتری های تمام حالت جامد دارد، تغییر می کند و به این پرسش که آیا با این تغییر، مسیر حرکت یون های سدیم و لیتیم در داخل ساختار کریستالی، ثابت می ماند یا خیر، پاسخ دادیم.

واژه های کلیدی: الکترولیت جامد، ابر رسانای یونی، دینامیک مولکولی، سدیم یون، لیتیم یون، والانس پیوندی

۱. مقدمه

جمله ویژگی های مثبت الکترولیت های جامد می توان به موارد زیر اشاره کرد: الف) واکنش های جانبی ناخواسته ای را که در سامانه الکترولیت مایع رخ می دهد می تواند به طور مؤثر کنترل کند. ب) استفاده از الکترولیت های جامد را می توان به عنوان راهی برای افزایش چگالی انرژی، عمر باتری و نیز فعال کردن کاتد با ولتاژ بالا در نظر گرفت. ج) الکترولیت های جامد غیر قابل اشتعال هستند که همین مورد از خطرات آتش سوزی و نشت جلوگیری می کند.

توسعه مواد جامد با مهاجرت سریع یون برای دستگاه های تبدیلی مانند سلول های سوختی، سامانه باتری های هوشمند و باتری های جامد با چگالی بالا برای وسیله های نقلیه الکتریکی (EVs) به منظور تغییرات اجتماعی به سمت انرژی های تجدیدپذیر ضروری است. الکترولیت های جامد به دلیل خواص منحصر به فردشان به عنوان یک جایگزین عالی برای الکترولیت های مایع آلی در نظر گرفته شده اند. از

دو $M2$ و $M1$ در آن بیان کرد که در آن $M1_{0 \rightarrow 1}M2_{0 \rightarrow 3}A2_2(XO_4)_3$ محل برای کاتیون‌ها هستند. XO_4 به صورت چهاروجهی^۳ و AO_6 ها هشت وجهی^۴ هستند که گوشه‌هایشان را با هم به اشتراک می‌گذارند. سایت $M1$ تقارن $\bar{3}$ و سایت $M2$ تقارن $\bar{2}$ دارد و معمولاً این سایت تنها زمانی پر می‌شود که تعداد کاتیون‌های متحرک از یک فرمول در واحد بیشتر شود. باید توجه داشته باشیم که ۳ مکان برجسته یون قلیایی در ساختار NaSICONها وجود دارد. این مکان‌ها را با نام‌های $M1$ و $M2$ و $mid-M$ و به ترتیب با نمادهای وایکوف^۵ $6b$ ، $18e$ ، و $36f$ مشخص می‌کنند [۱۱].

نوع دیگری از مواد رسانایی یون لیتیوم وجود دارد که در ساختار NaSICON تثبیت می‌شود. این مواد را می‌توان به عنوان مواد NaSICON نیز نامید. ساختار چارچوب‌های این مواد از چند وجهی‌های PO_4 و ZrO_6 تشکیل می‌شود که گوشه‌هایشان را باهم به اشتراک می‌گذارند و Li^+ ها از طریق سایت‌های بینایی در داخل این چارچوب حرکت می‌کنند.

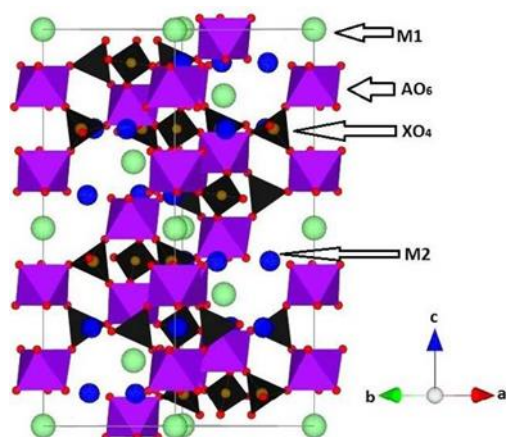
در هر دو ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ و $LiZr_2P_3O_{12}$ سدیم‌ها (لیتیوم‌ها)، زیرکونیوم‌ها، فسفرها به ترتیب در سایت‌های $6b$ ، $12c$ ، $18d$ و $36f$ قرار دارند.

پارامترهای شبکه ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ در یاخته اولیه^۷ به صورت $a=b=8/8 \text{ \AA}$ ، $c=22/83 \text{ \AA}$ و $\alpha = \beta = 90^\circ$ و $\gamma = 120^\circ$ است [۹]. همچنین پارامترهای شبکه ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ در یاخته اولیه به صورت $a=b=8/8 \text{ \AA}$ ، $c=21/82$ و $\alpha = \beta = 90^\circ$ و $\gamma = 120^\circ$ است.

۲. روش‌های محاسباتی

۲.۱. مدل والانس پیوندی^۸ (BV)

محاسبات تئوری تابعی چگالی اولیه (DFT) به صورت گسترده برای پیشبرد درک نظری ما از مواد جدید مورد بررسی



شکل ۱. ساختار خانواده NaSICONها AO_6 های هشت وجهی (بنفش رنگ) گوشه‌هایشان را با XO_4 های سه وجهی (مشکی رنگ) به اشتراک می‌گذارند. محل سایت‌های $M1$ و $M2$ به ترتیب با رنگ‌های سبز و آبی رنگ نشان داده شده است.

(د) یک الکترولیت جامد عملکرد بهتری در یک محدوده دمایی وسیع دارد. (ه) الکترولیت‌های جامد دامنه پایداری الکتروشیمیایی وسیع تری نسبت به الکترولیت‌های مایع دارند [۵-۱]. الکترولیت‌های مبتنی بر اکسید رسانایی یونی متوسط دارند اما این مواد در برابر هوا پایدار هستند [۶ و ۷].

افزایش بیش از ۷۰۰ درصدی قیمت لیتیوم از سال ۲۰۲۱ تاکنون و ارزان قیمت بودن سدیم، همچنین دسترسی بیش از ۵۰۰ برابری به معادن سدیم نسبت به معادن لیتیوم، توجه‌ها را به سمت باتری‌های حالت جامد مبتنی بر یون‌های سدیم جلب کرده است [۸].

NaSICON^۱ یک الکترولیت جامد مبتنی بر اکسید است. این ساختار در سال ۱۹۶۷ توسط هنگ^۲ با پراش پرتو X با فرمول کلی $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ به ازای $0 \leq x \leq 3$ ، کشف شد [۹]. ادامه این کار، گودناق و همکارانش رسانایی مواد را در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ترکیب‌های مختلفی از x اندازه‌گیری کردند [۱۰]. شکل ۱ ساختار خانواده NaSICONها را نشان می‌دهد که فرمول عمومی آنها را نیز می‌توان به صورت

۱. Sodium (Na) Super Ionic CONductor

۲. Hong

۳. Tetrahedral

۴. Octahedral

۵. Waychoff

۶. Rhombohedral

۷. Primitive cell

۸. Bond Valence

در این پژوهش، نیروی وارد بر هر اتم با استفاده از میدان نیروی والانس پیوندی^۵ (BVFF) پیشنهاد شده توسط آدامز و همکارانش به دست آمده است [۱۸-۱۵]. پتانسیل بین یونها با علامت مختلف (به عنوان مثال $Na-O$ ، $Zr-O$ و $P-O$) با استفاده از رابطه^(۱) یعنی پتانسیل مورس محاسبه می‌شود. پتانسیل بین یونهای هم علامت (به عنوان مثال $Na-Na$ ، $Na-Zr$ ، $P-Na$ و $Na-Na$) با استفاده از رابطه^(۲) محاسبه می‌شود. شعاع قطع نیز به صورت خودکار، توسط نرم‌افزار $softBV$ Å در ۳/۵ در نظر گرفته است [۱۹]. شکل ۲ مسیر حرکت یون سدیم و لیتیوم در داخل ساختارهای کریستالی $NaZr_2P_3O_{12}$ و $LiZr_2P_3O_{12}$ را که نرم‌افزار $softBV$ با استفاده از میدان نیروی والانس پیوندی (BVFF) ترسیم کرده است نشان می‌دهد. در کنار شکلی که نرم‌افزار $softBV$ برای مسیر حرکت یونها نمایش می‌دهد، می‌توان مسیر حرکت را با استفاده از نمودارهای شکل ۳ نیز بررسی کرد.

مقایسه بین دو شکل ۲. الف و ب نشان می‌دهد مساحت هم سطح‌های زرد رنگ، برای یون لیتیوم (Li^+) در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ ، نسبت به یون سدیم (Na^+) در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ ، بیشتر هستند و این بیانگر این است که یونهای Li^+ بهتر و راحت‌تر می‌توانند در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ ، نسبت به Na^+ در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ ، فرایند نفوذ را انجام دهند. بر طبق داده‌های نمودار شکل ۳. الف، انرژی فعال‌سازی ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ برابر با ۰/۲۹۹ eV است و مسیر حرکت یونهای سدیم به این صورت که این یونها از مکان‌های بینابینی $i1$ و $i2$ عبور کرده‌اند، پیش‌بینی شده است.

همچنین برای ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ ، انرژی فعال‌سازی برابر است با ۰/۲۶۷ eV و یونهای لیتیوم از تنها یک مکان بینابینی $i1$ عبور کرده‌اند.

قرار گرفته است اما به جهت پیچدگی، گاه به گاه به درستی انجام می‌شود و نیاز به زمان زیادی برای محاسبه و پردازش دارد. مقیاس نامطلوب، نیاز به تلاش محاسباتی زیاد و پیچدگی ترکیبات باعث می‌شود استفاده از آن محدود شود. در عوض با ارائه یک روش ساده و با هزینه محاسباتی کمتر برای جستجوی سریع‌تر جامدات ابررسانای سریع، نرم‌افزار $softBV$ توسعه داده شده است. برای این منظور، ابزار غربالگری^۱ مبتنی بر انرژی سایت والانس پیوندی، که سریع و قابل اعتماد است، در نرم‌افزار $softBV$ پیاده‌سازی شده است [۱۲-۱۴].

مدل والانس پیوندی، رابطه بین طول تجربی پیوند (R) و ارتباط بین ساختار و مهاجرت یون در الکترولیت‌های جامد را ارائه می‌دهد. میدان نیروی مبتنی بر والانس پیوندی، طیفی از الکترولیت‌های جامد را برای باتری‌های تمام حالت جامد^۲ (ASSB) با کارایی بالا بررسی کرده است. رویکرد انرژی سایت والانس پیوندی یا BVSE، برای ارزیابی مسیر انتشار یون و محاسبه سد انرژی فعال‌سازی اعمال می‌شود. قانون این است که ظرفیت اتمی باید مشابه مجموع والانس پیوندی در اطراف اتم باشد. انرژی پتانسیل مورس و پتانسیل دافعه کولونی یونها و همچنین سد مهاجرت مجاز با روش BVSE محاسبه و ارزیابی می‌شود.

معادلات پتانسیل مورس و کولونی به شرح زیرند:

$$E_{Morse} = D_0 \left\{ \left(\exp[\alpha(R_{min} - R)] - 1 \right)^2 - 1 \right\}, \quad (1)$$

$$E_{Coulombic}(A_B) = \frac{q_A q_B}{R_{A-B}} \operatorname{erfc}\left(\frac{R_{A-B}}{\rho_{A-B}}\right), \quad (2)$$

در معادلات (۱) و (۲)، α ، D_0 و R_{min} پارامترهای پتانسیل مورس هستند که به ترتیب، نرمی پیوند^۳، تفکیک انرژی^۴ و فاصله تعادلی نام دارند. R و q نیز به ترتیب با فاصله پیوند بین دو اتم و بار مؤثر اتم مطابقت دارند. ρ نیز ضریب غربالگری و برابر با ۲ است [۱۵].

¹ Screening

² All Solid State Battery

³ Bond softness

⁴ Energy dissociation

⁵ Bond Valence Force Field

گام‌های زمانی ۱fs است. داده‌های میدان نیروی والانس پیوندی (BVFF) در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است. به منظور تعیین شعاع قطع، معادله‌های (۱) و (۲) را به ترتیب برای ساختارهای $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ با استفاده از داده‌های جدول‌های ۱ و ۲ رسم کردیم. همان‌طور که شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند، شعاع قطع پتانسیل مورس برای هر دو ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ با مقدار $2/5 \text{ \AA}$ و پتانسیل کولونی در ساختارهای $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ به ترتیب 5 \AA و $5/5 \text{ \AA}$ در نظر گرفته شده است.

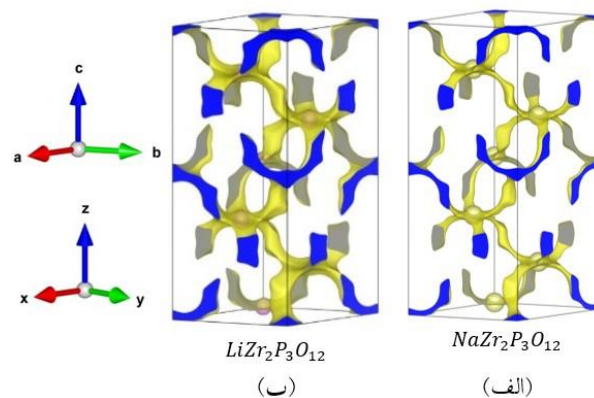
این شبیه‌سازی با آنسامبل NVE انجام شده و جهت ثابت نگه داشتن دما از ترموستات نوز-هورر^۲ استفاده شده است. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از منحنی متوسط جابه‌جایی (MSD) به منظور محاسبه ضریب نفوذ استفاده می‌شود. ضریب نفوذ با استفاده از رابطه انیشتین مطابق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$D = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\Delta \vec{r}|^2 \rangle_t}{2d\Delta t}, \quad (3)$$

که $\langle |\Delta \vec{r}|^2 \rangle_t$ بیانگر متوسط مربع جابه‌جایی در مدت زمان Δt و d نشان دهنده ابعاد در نظر گرفته شده برای بررسی نفوذ است (برای نفوذ یک بعدی $d = 1$ ، دو بعدی $d = 2$ و سه بعدی $d = 3$). سینتیک فرایند نفوذ به شدت به دما وابسته است. بدین منظور ما این شبیه‌سازی را در سه دمای ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ کلوین انجام داده‌ایم. ضریب نفوذ با یک معادله آرنیوس^۳ به دما ارتباط پیدا می‌کند.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

E_a انرژی فعال‌سازی (eV)، k_B ثابت بولتزمن ($kg \cdot m^2 \cdot K^{-1} \cdot s^{-2}$) و T دمای مطلق (K) است. D_0 ثابتی برای یک سامانه نفوذی مشخص است و با مقدار ضریب نفوذ در $\frac{1}{T} = 0$ یا $T = \infty$ برابر است. نمودار شکل ۶ منحنی متوسط جابه‌جایی



شکل ۲. (الف) مسیر حرکت یون سدیم در داخل ساختارهای کریستالی $NaZr_2P_3O_{12}$ و (ب) مسیر حرکت یون لیتیم در داخل ساختارهای $LiZr_2P_3O_{12}$. مسیر حرکت یون‌ها با هم‌سطح‌های زرد رنگ مشخص شده است. مساحت‌های آبی رنگ محل قطع شدن مسیر به وسیله سلول قراردادی را نشان می‌دهند.

مقادیر محاسبه شده برای انرژی فعال‌سازی توسط نرم‌افزار softBV یک پیش‌بینی کلی است که ممکن است گاهی دقت کافی را نداشته باشد [۲۰]. در واقع با استفاده از روش پیوند والانس و نرم‌افزار softBV ما می‌توانیم از داده‌های استاتیکی، خروجی دینامیکی بسیار مفیدی برای غربالگری میان ساختارهای متنوع گوناگون داشته باشیم. با توجه به این نگرش می‌توانیم مسیرهای احتمالی حرکت یون‌ها را در ساختارها بدانیم و سپس با معرفی کانال‌ها و اندازه‌گیری گلوگاه‌ها، مسیر حرکت یون‌ها را در ساختارها تحلیل کنیم.

۲.۲. دینامیک مولکولی (MD)

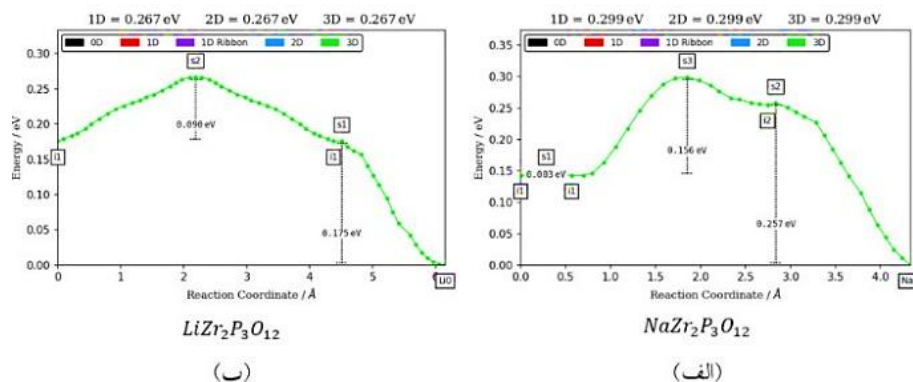
محاسبات دینامیک مولکولی اطلاعات مهاجرت یون را در بازه زمانی فمتو ثانیه به نانو ثانیه ارائه می‌دهد. محاسبه دینامیک مولکولی، روشی برای به دست آوردن حرکت اتم‌ها با استفاده از حل معادله حرکت است.

ما با توجه به داده‌های میدان نیرویی که آدامز و همکارانش به دست آوردند، با روش دینامیک مولکولی و با استفاده از نرم‌افزار لمپس^۱، آزمایش شبیه‌سازی را به روش دینامیک مولکولی پیاده‌سازی کردیم. سامانه شبیه‌سازی شامل ۹۷۲ یون معادل با ابعاد $3 \times 3 \times 1$ یاخته اولیه است. مدت زمان شبیه‌سازی ۳ns با

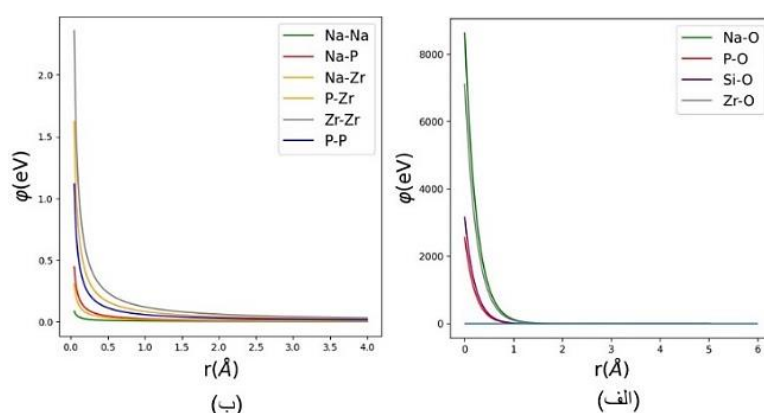
۱. Lammmps

۲. Nose-Hoover

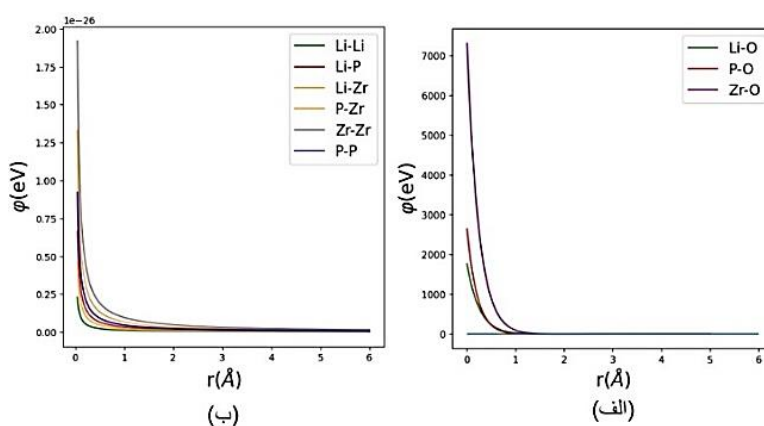
۳. Arrhenius



شکل ۳. (الف) تحلیل مسیر حرکت یون سدیم در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ ، (ب) تحلیل مسیر حرکت یون لیتیوم در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ ، با استفاده از نرم افزار softBV.



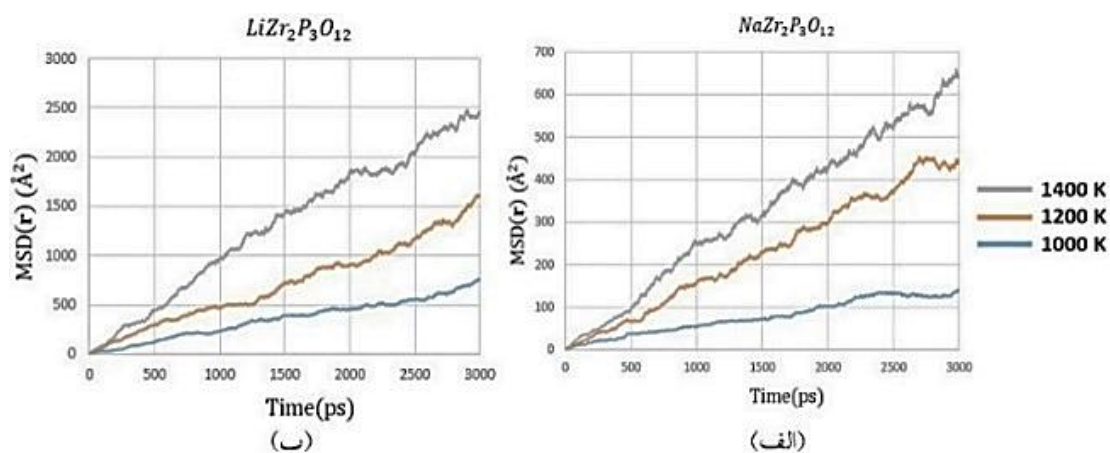
شکل ۴. (الف) سمت راست منحنی پتانسیل مورس و (ب) سمت چپ منحنی پتانسیل کولونی برای برخی از عناصر موجود ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$.



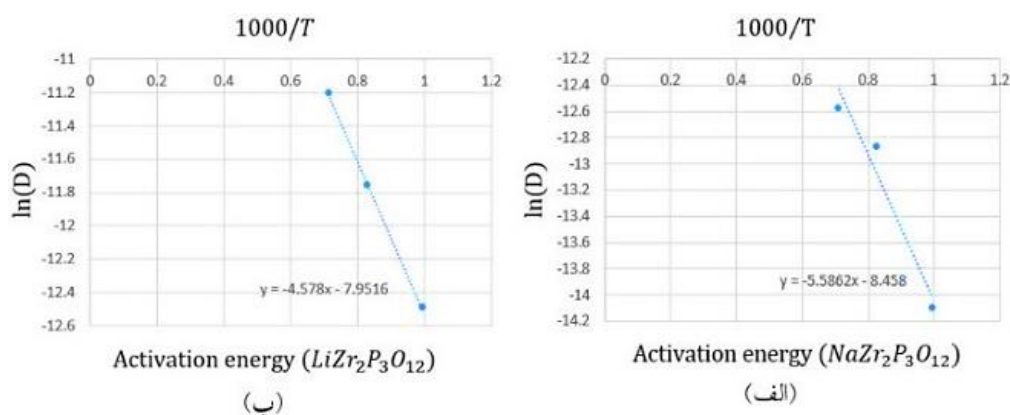
شکل ۵. (الف) سمت راست منحنی پتانسیل مورس و (ب) سمت چپ منحنی پتانسیل کولونی در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$.

شکل ۷ محاسبه انرژی فعال سازی را با استفاده از داده های میدان نیروی والانس پیوندی (BVFF) نشان می دهد. انرژی فعال سازی گزارش شده با این داده ها برای ساختارهای $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ به ترتیب برابر است با ۰/۳۹ eV و ۰/۴۷ eV.

بر حسب زمان را در سه دمای ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ کلون را در ساختارهای $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ نشان می دهد. با توجه به رابطه (۳)، ضریب نفوذ در این سه دما محاسبه شده است و با در نظر گرفتن داده های جدول ۳ و ۴، با استفاده از رابطه (۴) می توان انرژی فعال سازی را به دست آورد.



شکل ۶. منحنی MSD (الف) برای نمونه $NaZr_2P_3O_{12}$ و (ب) برای نمونه $LiZr_2P_3O_{12}$ ، با استفاده از پتانسیل مورس و داده‌های BVFF.



شکل ۷. محاسبه (الف) انرژی فعال‌سازی $NaZr_2P_3O_{12}$ و (ب) انرژی فعال‌سازی $LiZr_2P_3O_{12}$ ، با استفاده از پتانسیل مورس و داده‌های BVFF

جدول ۲. داده‌ها مربوط به معادله (۱) و (۲) برای پتانسیل مورس و کولونی، برای ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$.

اتم	q (بار جزئی)
Li	۱/۰۰۰۰۰۰۰
Zr	۲/۰۰۰۰۰۰۰
P	۲/۸۸۶۷۵۱۳
O	-۱/۱۳۸۳۵۴۵۰

پیوند	$D_0(eV)$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$r_0(\text{\AA})$
Li-O	۰/۹۸۵۴۳۹	۲/۰۷۴۶۸۹	۲/۳۲۶۱۷۲
Zr-O	۲/۱۹۱۰۰۱	۲/۰۴۰۸۱۶	۱/۹۹۶۰۰۴
P-O	۳/۸۹۶۲۵۴	۲/۲۸۸۳۳۰	۱/۴۴۰۶۶۰

جدول ۱. داده‌ها مربوط به معادله (۱) و (۲) برای پتانسیل مورس و کولونی، برای ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$.

اتم	q (بار جزئی)
Na	۰/۶۵۳۷۰۶۴۹
Zr	۰/۲۶۴۵۰۵۷۱
P	۳/۲۶۸۵۳۲۴۵
O	-۱/۲۴۹۰۲۶۲۷

پیوند	$D_0(eV)$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$r_0(\text{\AA})$
Na-O	۰/۵۸۷۱۲۲	۲/۰۷۴۶۸۹	۲/۳۲۶۱۷۲
Zr-O	۲/۱۹۱۰۰۱	۲/۰۴۰۸۱۶	۱/۹۹۶۰۰۴
P-O	۳/۸۹۶۲۵۴	۲/۲۸۸۳۳۰	۱/۴۴۰۶۶۰

سایت Na1 (متناظر است با M1 در شکل ۱) که با نماد وایکوف ۶b مشخص می‌شود و با ۶ اکسیژن احاطه شده است. سایت Na2 (متناظر است با M2 در شکل ۱) که با نماد وایکوف ۱۸e مشخص می‌شود و با ۸ اکسیژن احاطه شده است. سایت Na3 (که متناظر است با mid-M) که با نماد وایکوف ۳۶f مشخص می‌شود و بین دو سایت Na1 و Na2 قرار دارد که توسط بیلوت^۱ در سال ۱۹۸۷ گزارش شده و با ۵ اکسیژن احاطه شده است [۲۱ و ۲۲].

شکل ۸ نمادگذاری سایت‌های Na1، Na2 و Na3 را با توجه به تعداد اکسیژن‌های پیرامون یون Na، نشان می‌دهد. در سال ۱۹۷۶، هونگ کانال‌های Na1-Na2 را به عنوان مسیر نفوذ سدیم در این ساختار کریستالی معرفی کرد [۹]. اما در سال ۱۹۸۱، کوی و همکاران اعلام کردند که کانال Na2-Na2 به کانال Na1-Na1 که توسط Hong معرفی شد، ارجحیت دارد [۲۳ و ۲۴]. چند سال بعد کوهلر و همکاران استدلال کردند که کانال Na1-Na2 تنها مسیر انتشار برای یون Na^+ است که توسط دو گلوگاه مثلثی محدود شده است [۲۵-۲۷]. این دو گلوگاه مثلثی در آن زمان به گلوگاه‌های T_1 و T_2 معروف بودند [۲۸]. این بحث که کدام کانال درست است حل نشده بود که بحث سایت Na3 مطرح شد [۳۲-۲۹].

اخیرا ژانگ و همکاران [۳۳] دو مسیر ممکن برای انتشار سدیم‌ها پیش‌بینی کردند که این مسیرها Na2-Na3-Na1- و Na3-Na2 است ولی جزئیات سازوکارهای ماکروسکوپی آن هنوز برای تحقیقات اضافی باقی مانده است.

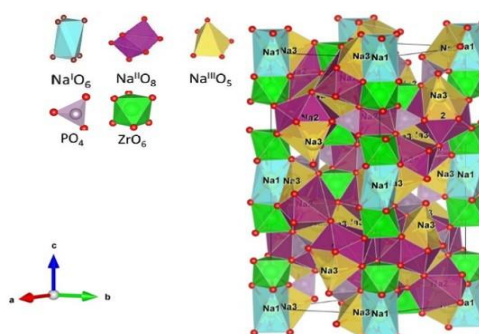
برای ساختار رومبوهدرال $LiZr_2P_3O_{12}$ ، مسیر مهاجرت Li^+ که سایت‌های مختلف را اشغال می‌کند به شرح زیر است: سایت Li0 که با نماد وایکوف ۶b مشخص می‌شود و با ۶ اکسیژن احاطه شده است. سایت Li1 که با نماد وایکوف ۳۶f مشخص می‌شود که با ۴ اکسیژن احاطه شده است.

جدول ۳. ضریب نفوذ در دماهای مختلف و انرژی فعال‌سازی با استفاده از پتانسیل مورس در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$.

T (K)	1000/T	D ($\frac{cm^2}{s}$)	ln(D)	انرژی فعال‌سازی (eV)
۱۰۰۶/۱۴۲	۰/۹۹۳۸۹	$۷/۵ \times ۱۰^{-۷}$	-۱۴/۱۰	
۱۲۰۷/۹۵۸	۰/۸۱۰۰۸	$۳/۶ \times ۱۰^{-۶}$	-۱۲/۸۵	۰/۴۷
۱۴۰۵/۷۱۲	۰/۷۱۱۳۸	$۳/۵ \times ۱۰^{-۶}$	-۱۲/۵۶	

جدول ۴. ضریب نفوذ در دماهای مختلف و انرژی فعال‌سازی با استفاده از پتانسیل مورس در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$.

T (K)	1000/T	D ($\frac{cm^2}{s}$)	ln(D)	انرژی فعال‌سازی (eV)
۱۰۰۷/۸۲۵	۰/۹۹۲۲۳	$۳/۷ \times ۱۰^{-۶}$	-۱۲/۴۸	
۱۲۰۹/۳۳۹	۰/۸۲۶۸	$۷/۸ \times ۱۰^{-۶}$	-۱۱/۷۵	۰/۳۹
۱۴۰۴/۱۷۱	۰/۷۱۲۱۶	$۱/۳ \times ۱۰^{-۵}$	-۱۱/۲۰	



شکل ۸. معرفی چندوجهی‌های ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ و سایت‌های Na1، Na2 و Na3. سایت‌های Na1 به صورت ۸ وجهی‌های آبی رنگ، سایت‌های Na2 به صورت ۵ وجهی‌های زرد رنگ و سایت Na3 به صورت ۱۲ وجهی‌های بنفش رنگ نشان داده شده‌اند.

۳.۲. شناسایی کانال‌های مهاجرتی

با رویکرد والانس پیوندی می‌توان درکی از حرکت یون در ساختار داشت، اما برای بررسی بیشتر، نیاز داریم تا بدانیم که یون‌ها از کدام سایت‌ها عبور می‌کنند و این مکان‌ها را نام‌گذاری کنیم. در ساختار رومبوهدرال $NaZr_2P_3O_{12}$ ، مسیر مهاجرت Na^+ که سایت‌های مختلف را اشغال می‌کند به شرح زیر است:

¹Boilot

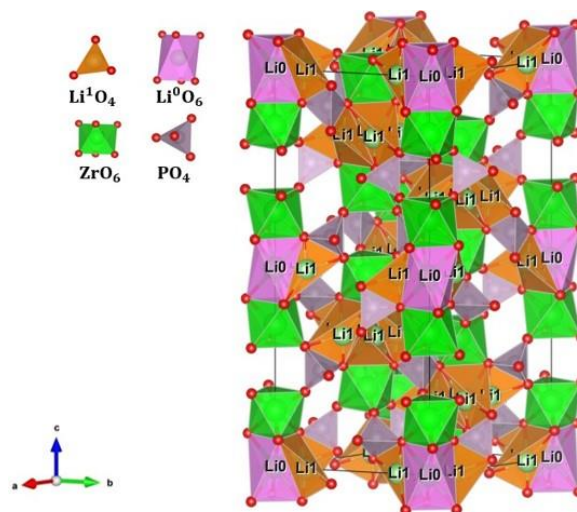
سایت‌های مختلفی می‌شوند که همین عامل باعث تغییر اندازه گلوگاه و انرژی سایت‌ها می‌شود.

سدیم‌ها ابتدا در سایت Na1 قرار دارند. انرژی سایت eV ۰ و با ۶ اکسیژن همسایه است. شعاع یون سدیم در این سایت $1/0.2 \text{ \AA}$ است. سدیم‌ها سایت Na1 را ترک کرده و وارد سایت Na3 می‌شوند که با ۵ اکسیژن احاطه شده‌اند و انرژی این سایت، با توجه به داده‌های نرم‌افزار softBV، eV ۰/۲۵۵ است. اندازه گلوگاهی که سایت Na1 را به سایت Na3 متصل می‌کند، $2/265 \text{ \AA}$ [۳۴] است. این بدان معنی است که سدیم‌ها به لحاظ اندازه می‌توانند وارد سایت Na3 شوند؛ زیرا اندازه گلوگاه اجازه عبور سدیم‌ها را می‌دهد اما هنگام ورود به این سایت با سد انرژی eV ۰/۲۵۵ مواجه می‌شوند که در صورت داشتن انرژی کافی، قادرند بر این سد انرژی غلبه کنند.

در ادامه مسیر، سدیم از سایت Na3 که انرژی eV ۰/۲۵۵ دارد و عدد همسایگی آن ۵ است، وارد سایت Na2 می‌شوند که سدیم‌ها در این سایت با ۸ اکسیژن همسایه هستند و انرژی eV ۰/۱۴۳ دارند. اندازه یون سدیم به هنگامی که عدد همسایگی آن ۵ است (چون در سایت Na2 قرار دارند) 1 \AA و اندازه گلوگاهی که دو سایت Na2 و Na3 را به هم متصل می‌کند، $2/218 \text{ \AA}$ است. انرژی سایت Na3 از انرژی سایت Na2 بالاتر است و همچنین اندازه گلوگاه از اندازه یون سدیم بزرگ‌تر است و اجازه می‌دهد سدیم‌ها بدون مواجه شدن با سد انرژی وارد سایت Na2 شوند.

پس از طی مسیر سدیم‌ها از سایت Na2 (که عدد همسایگی آن ۸، انرژی آن eV ۰/۱۴۳ و شعاع یون سدیم $1/18 \text{ \AA}$ است.) عبور کرده و وارد سایت Na3 (با عدد همسایگی ۵ و انرژی آن eV ۰/۲۵۵) دیگری می‌شوند که این سایت انرژی بالاتری دارد، پس یون‌های سدیم با یک سد انرژی eV ۰/۱۱۲ مواجه می‌شوند. اندازه گلوگاه بین دو سایت Na2 و Na3، $2/218 \text{ \AA}$ است که اجازه عبور به یون‌های سدیم $1/18 \text{ \AA}$ را می‌دهد.

در انتها سدیم‌ها از سایت Na3 (با انرژی eV ۰/۲۵۵، شعاع 1 \AA و عدد همسایگی ۵) بدون مواجه شدن با سد انرژی وارد



شکل ۹. معرفی چند وجهی‌های ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$. سایت‌های Li0 به صورت ۸ وجهی‌های صورتی و سایت‌های Li1 به صورت ۴ وجهی‌های نارنجی رنگ نشان داده شده‌اند.

شکل ۹ نمادگذاری سایت‌های Li0 و Li1 را با توجه به تعداد اکسیژن‌های پیرامون یون Li نشان می‌دهد.

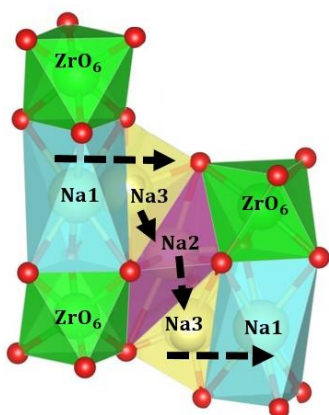
۳. تعیین مسیر نفوذ یون‌های سدیم و لیتیوم

برای تحلیل مسیر حرکت یون سدیم و لیتیوم، دو عامل مهم باید در نظر گرفته شود:

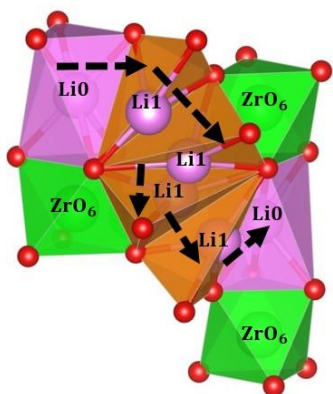
(۱) اندازه گلوگاه و اندازه یون در هنگام عبور از آن و (۲) اختلاف انرژی پتانسیلی که بین هر دو سایت وجود دارد. گلوگاه جایی است که دو سایت، که عدد همسایگی و انرژی متفاوتی دارند، را به هم متصل می‌کند. لذا سایت‌هایی که به عنوان مسیر حرکت یون‌های سدیم و لیتیوم در ساختارهای $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ معرفی شده‌اند، باید اندازه گلوگاه آنها نسبت به اندازه یون، به گونه‌ای باشد که در صورت داشتن انرژی پتانسیل کافی، اجازه عبور یون‌ها را بدهد.

۳.۱. مسیر حرکت سدیم‌ها در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$

در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ ، سدیم‌ها به هنگام نفوذ، مسیری را که شکل ۲ الف نشان می‌دهد، طی می‌کنند. در طول این مسیر، سدیم‌ها به واسطه تغییر اکسیژن‌های پیرامون خود، وارد



شکل ۱۰. مسیر حرکت یون سدیم بین دو سایت Na1 و Na1 در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ را نشان می‌دهد. سدیم در این ساختار مسیر Na1-Na3-Na2-Na3-Na1 را طی می‌کند.



شکل ۱۱. مسیر حرکت یون سدیم بین دو سایت Li0 و Li0 در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ را نشان می‌دهد. سدیم در این ساختار مسیر Li1-Li0-Li1 را طی می‌کند.

جدول ۵. مشخصات سایت‌های Na1، Na2 و Na3 در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$.

سایت	عدد همسایگی	شعاع یون	انرژی پتانسیل
Na1	۶	۱/۰۲ Å	۰ eV
Na2	۸	۱/۱۸ Å	۰/۱۲۳ eV
Na3	۵	۱/۰۰ Å	۰/۲۵۵ eV

جدول ۶. مشخصات سایت‌های Li0 و Li1 در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$.

سایت	عدد همسایگی	شعاع یون	انرژی پتانسیل
Li0	۶	۰/۷۶ Å	۰ eV
Li1	۴	۰/۵۹ Å	۰/۱۶۷ eV

سایت Na1 (با انرژی ۰ eV، عدد همسایگی ۶) می‌شوند و چون اندازه گلوگاهی که بین این دو سایت وجود دارد، $2/265 \text{ \AA}$ و بزرگ‌تر از شعاع یون سدیم 1 \AA است، مسیر نفوذ را کامل می‌کنند.

شکل ۱۰ مسیر حرکت سدیم‌ها بین دو سایت Na1 و Na1 را نشان می‌دهد.

در جدول ۵ انرژی، عدد همسایگی و شعاع یون سدیم در هر سایت گزارش شده است.

۳.۲. مسیر حرکت لیتیوم‌ها در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$

در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ ، لیتیوم‌ها مسیر شکل ۲. ب را طی می‌کنند، اما بر خلاف سدیم‌ها، لیتیوم‌ها در طی مسیر خود بین دو سایت Li0، از تنها یک سایت Li1 عبور می‌کنند، یعنی در طول مسیر بین دو سایت Li0، همواره ۴ اکسیژن پیرامون یون لیتیوم هستند. لیتیوم‌ها به هنگام حضور در سایت Li0، انرژی ۰ eV، عدد همسایگی ۶ و شعاع یونی $0/76 \text{ \AA}$ دارند. انرژی سایت Li1، $0/167 \text{ eV}$ و اندازه گلوگاهی که سایت Li0 را به Li1 وصل می‌کند برابر با $3/74 \text{ \AA}$ [۳۵] است. بنابراین یون‌های لیتیوم می‌توانند به آسانی وارد سایت Li1 شوند اما به هنگام ورود با سد انرژی $0/167 \text{ eV}$ مواجه می‌شوند، که در صورت داشتن انرژی کافی می‌توانند از آن عبور کنند.

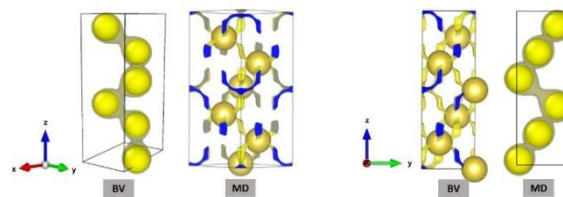
در انتها، یون‌های لیتیوم از سایت Li1 (با انرژی $0/167 \text{ eV}$ و عدد همسایگی ۴) که شعاع یونی $0/59 \text{ \AA}$ دارد، بدون مواجه با سد انرژی وارد سایت Li0 با پهنای گلوگاه $3/74 \text{ \AA}$ و انرژی ۰ eV، می‌شود و مسیر نفوذ بین دو سایت Li0 را تکمیل می‌کند.

شکل ۱۱ مسیر حرکت سدیم‌ها بین دو سایت Li0 و Li0 را نشان می‌دهد. همچنین در جدول ۶ انرژی، عدد همسایگی و شعاع یون لیتیوم در هر سایت گزارش شده است.

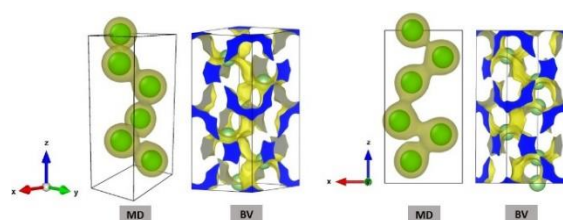
سایت های $Li0$ و $Li1$ در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ ، مسیر حرکت یون سدیم در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ که در بخش ۲ معرفی کردیم، قرار دادیم. همان طور که در بخش قبلی گفته شد، سدیم ها در ساختار کریستالی $NaZr_2P_3O_{12}$ از کانال های $Na1-Na3-Na2-Na3-Na1$ عبور می کنند. برای لیتیوم ها این مسیر در ساختار کریستالی $LiZr_2P_3O_{12}$ ، از طریق کانال های $Li0-Li1-Li0$ صورت می گیرد.

اگرچه با استفاده از روش دینامیک مولکولی نمی توان با دقت بسیار زیاد مسیر حرکت یون را مشخص کرد، اما برای مقایسه با آنچه که از نرم افزار $softBV$ و روش والانس پیوندی به دست آوردیم، سعی کردیم با استفاده از تعریف یک فایل دامپ^۱ در داخل برنامه شبیه سازی لمپس و بازکردن آن فایل دامپ در نرم افزار اویتو^۲، مسیر تقریبی حرکت سدیم و لیتیوم را بررسی کنیم. این مسیر با تقریب بسیار خوبی با تصویری که نرم افزار $softBV$ که با روش والانس پیوندی به ما خروجی داده بود، مطابقت دارد.

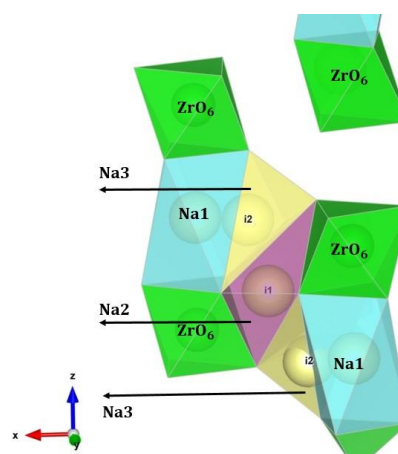
شکل ۱۲ و ۱۳ مقایسه بین این دو روش را نشان می دهد. همچنین بررسی ها نشان می دهد که نمودار شکل ۳ الف فارق از انرژی فعال سازی پیش بینی شده، سایت های بینابینی $i1$ و $i2$ که خود نرم افزار $softBV$ به صورت پیش فرض با این نام سایت های بینابینی را برای هر ساختار دلخواه نام گذاری می کند، به خوبی با سایت های $Na2$ و $Na3$ که بیشتر معرفی کردیم، مطابقت دارد. این بدان معنی است که سایت $i1$ متناظر با سایت $Na2$ و سایت $i2$ متناظر با سایت $Na3$ است. شکل ۱۴ محل سایت های $i1$ و $i2$ را در امتداد مسیری که برای حرکت یون سدیم در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ معرفی کردیم، نشان می دهد. اگرچه نمودار شکل ۳ تنها بخشی از مسیر حرکت یون را نشان می دهد، اما با تعمیم آن به کل مسیر (یعنی از سایت $Na1$ تا سایت $Na1$ بعدی) می توان با قطعیت بیشتری گفت که مسیر حرکت سدیم در این کریستال از سایت های $Na1-i2-i1-Na1$ یا به اختصار $Na1-Na3-Na2-Na3-Na1$ عبور می کند. برای ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ ، نیز سایت بینابینی $i1$ در شکل ۳ ب دقیقاً در محل های سایت $Li1$ و $i0$ در محل های $Li0$ قرار



شکل ۱۲. مسیر حرکت یون سدیم در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ بین دو روش دینامیک مولکولی (MD) و والانس پیوندی (BV) را مقایسه می کند. سدیم ها در روش MD با دایره های زرد پر رنگ و مسیر حرکت آنها با سطوح زرد کم رنگ مشخص شده است.



شکل ۱۳. مسیر حرکت یون لیتیوم در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ بین دو روش دینامیک مولکولی (MD) و والانس پیوندی (BV) را مقایسه می کند. لیتیوم ها در روش MD با دایره های زرد سبز پر رنگ و مسیر حرکت آنها با سطوح زرد کم رنگ مشخص شده است.



شکل ۱۴. محل قرار گیری دو سایت بینابینی $i1$ و $i2$. نمودار شکل ۳ در داخل سایت هایی که برای ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ معرفی کردیم، را نشان می دهد.

۴. بحث و نتایج

ما نتایج حاصل از روش دینامیک مولکولی و روش والانس پیوندی را در کنار سایت های $Na1$ و $Na2$ و $Na3$ برای ساختار

۱. Dump file
۲. Ovito

مسیر حرکت یون‌های لیتیوم را سایت‌های $Li0-Li1-Li0$ معرفی کردیم که این سایت‌ها با استفاده از روش‌های دینامیک مولکولی، والانس پیوندی و نمودار تحلیلی که نرم‌افزار $softBV$ ارائه می‌دهد، تطبیق داده و نشان دادیم که هر سه روش، مسیر حرکت یون‌های سدیم و لیتیوم را در این سایت‌ها گزارش می‌دهند.

با توجه به نتایج این پژوهش، نشان داده شده اگرچه سطوح هم‌سطح در دسترس برای یون لیتیوم در ساختار $LiZr_2P_3O_{12}$ نسبت به یون سدیم در ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ بیشتر است و انرژی فعال‌سازی کمتری نسبت به آن دارد، اما با توجه به داده‌های موجود در این پژوهش (نظیر مقایسه انرژی فعال‌سازی و مسیرهای نفوذ بین لیتیوم و سدیم) و در نظر گرفتن مشکلات پیش روی باتری‌های لیتیومی، ساختار $NaZr_2P_3O_{12}$ می‌تواند جایگزین مناسب برای الکترولیت‌های جامد مبتنی بر لیتیوم یون‌ها باشد.

همچنین این پژوهش نشان می‌دهد که با تغییر یون سدیم با یون لیتیوم، علاوه بر انرژی فعال‌سازی، مسیر حرکت یون در داخل ساختار نیز دستخوش تغییر می‌شود.

دارند. و به همین دلیل این سایت را $Li1$ و $Li0$ نام‌گذاری کردیم تا هماهنگ با نماد گذاری نرم‌افزار $softBV$ باشد.

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش تلاش کردیم تا اطلاعات درباره مسیر و حرکت یون‌های سدیم و لیتیوم و نیز انرژی فعال‌سازی را در ساختارهای کریستالی $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ بررسی کنیم. بدین منظور از نرم‌افزار شبیه‌سازی دینامیک مولکولی لمپس برای محاسبه انرژی فعال‌سازی و از نرم‌افزار $softBV$ با استفاده از روش والانس پیوندی برای مشخص کردن مسیر حرکت یون‌های سدیم بهره گرفتیم. ما نشان دادیم که انرژی فعال‌سازی برای ساختارهای کریستالی $LiZr_2P_3O_{12}$ و $NaZr_2P_3O_{12}$ با استفاده از پتانسیل مورس و کولونی با ضرایبی که آدامز و همکاران برای میدان نیروی والانس پیوندی (BVFF) به دست آورده بودند، به ترتیب برابر 0.47 eV و 0.39 eV است. مسیر حرکت یون‌های سدیم در داخل ساختار کریستالی $NaZr_2P_3O_{12}$ را سایت‌های $Na1-Na3-Na2-Na3-Na1$ و

مراجع

1. X Feng, H Fang, N Wu, P Liu, P Jena, J Nanda, and D Mitlin, *Joule*. B **6** (2022) 543.
2. L Ye-Fei and L Zhi-Pan, *Phys. Rev. Lett.* **128** (2022) 226102.
3. L Kong, Li C, J Jiang, and MG Pecht, *Energies* **11** (2018) 2191.
4. PV Chombo and Y Laoonual, *J Power Sources* **478** (2020) 228649.
5. R Chen, W Qu, X Guo, L Li, and F Wu, *Mater Horiz* **3** (2016) 487.
6. X Liang, L Wang, X Wu, X Feng, Q Wu, Y Sun, H Xiang, and J Wang, *J. Energy Chem.* **73** (2022) 370.
7. N Zhao, W Khokhar, Z Bi, C Shi, X Guo, L-Z Fan, and C-W Nan, *Joule* **3** (2019) 1190.
8. <https://www.gep.com/blog/strategy/lithium-ion-vs-sodium-ion-battery>.
9. H P Hong, *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 173.
10. J Goodenough, H P Hong, and J Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 203.
11. J P Boilot, G. Collin, and P. Colomban, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 160.
12. R P Rao, H Chen, and S Adams, *Chem. Mater* **31** (2019) 8649.
13. S Adams, "Practical Considerations in Determining Bond Valence Parameters. In *Bond Valences Struct*", Springer **158** (2014) 91.
14. H Chen, L. L Wong, and S Adams, *Cryst. Eng. Mater* **75** (2019) 18.
15. S Adams and RP Rao, *Phys Status Solidi A* **208** (2011) 1746.
16. S Adams, *Acta Crystallogr.* B **57** (2001) 278.
17. H Chen, L. L Wong, and S. Adams, *Acta Crystallogr.* B **75** (2019) 18.
18. S Adams and RP Rao, *J. Mater. Chem* **22** (2012) 1426.
19. L L Wong, K Phuah, R Dai, H Chen, W Shin Chew and S Adams, *J. Mater. Chem* **33** (2021) 625.
20. B He, S Chi, A Ye, et al. , *SciData* **7** (2020) 151.
21. J P Boilot, G Collin, and P Colomban, *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 669.
22. J P Boilot, G Collin, and P Colomban, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 160.
23. D T Qui, J J Capponi, J C Joubert, and R D Shannon *J. Solid State Chem.* **39** (1981) 219.
24. D T Qui, J J Capponi, M. Gondrand, M. Saïb, J. C. Joubert, and R. D. Shannon, *Solid State Ionics* **3** (1981) 219.
25. H Kohler and H Schulz, *Solid State Ionics* **9** (1983) 795.

26. H Kohler and H Schulz, *Mater. Res. Bull* **20** (1985) 1461.
27. H Kohler and H Schulz, *Mater. Res. Bull* **21** (1986) 23.
28. E R Losilla, M A Aranda, S Bruque, M A Paris, J Sanz, and A R West, *Chem. Mater* **10** (1998) 665.
29. D Mazza, *J. Solid State Chem* **156** (2001) 154.
30. P. P. Kumar and S. Yashonath, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7081.
31. Z Jian, C Yuan, W Han, X Lu, L Gu, X Xi, Y S Hu, H Li, W Chen, D Chen, Y Ikuhara, and L Chen, *Adv. Funct. Mater* **24** (2014) 4265.
32. Y Deng, C Eames, L H B Nguyen, O Pecher, K J Griffith, M Courty, B Fleutot, J N Chotard, C P Grey, M S Islam, and C Masquelier, *Chem. Mater* **30** (2018) 2618.
33. Z Zhang, Z Zou, K Kaup, R Xiao, S Shi, M Avdeev, Y S Hu, D Wang, B He, H Li, X Huang, L F Nazar, and L Chen, *Adv. Energy Mater* **9** (2019) 1902373.
34. Z Zou, , N Ma , A Wang , Y Ran, T Song, Y Jiao, J Liu, H Zhou, W Shi, B He, D Wang, Y Li, M Avdeev, and S Shi, *Adv. Energy. Mater* **10** (2020) 2001486.
35. H Zhiwei, Z Bingkai, Z Jiajie, L Zhan, and P Feng, *American Chemical Society* **13** (2021) 50948.