

На правах рукописи



Морхова Елизавета Александровна

**КОМБИНИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НОВЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Самара - 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» и в Международном научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Блатов Владислав Анатольевич**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета

Официальные оппоненты: **Илюшин Григорий Дмитриевич** доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

Пийр Ирина Вадимовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник института химии КНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится 25 октября 2022 г. в 14 ч 00 мин на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 3322122; *e-mail*: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
кандидат химических наук, доцент

Ивлева Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время существуют различные электрохимические системы хранения и преобразования энергии, лидирующие позиции среди которых принадлежат литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). ЛИА обладают высокой плотностью хранения энергии, большой удельной мощностью и длительным сроком службы. Однако производство ЛИА сталкивается с рядом недостатков, в том числе пожароопасностью и высокой стоимостью вследствие использования дорогих элементов, таких как литий и кобальт. Тем не менее, в области портативной электроники ЛИА пока не имеют равнозначных альтернатив. Поэтому одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск ЛИА с новыми материалами электродов/электролита, или материалов для новых типов металл-ионных аккумуляторов (МИА).

Другое актуальное направление в данной области - разработка новых материалов для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в условиях повышенных температур (800-1000 °С) и находящихся применение в крупных стационарных установках мощностью ~1 МВт, силовых установках водного транспорта и других устройствах. Ввиду возможности долгой автономной работы (более 1000 часов) ТОТЭ используются в качестве источников электроэнергии для катодной защиты трубопроводов, энергообеспечения вышек мобильных операторов, энергосбережения жилых объектов, военной и космической отраслей. ТОТЭ отличаются от остальных видов топливных элементов дешевизной, безопасностью и высокой эффективностью преобразования химической энергии топлива в электрическую (свыше 70%).

Основными составными частями МИА, и ТОТЭ являются кристаллические электроды (анод и катод), а также электролит. Электроды должны обладать смешанной ион-электронной, а электролит – только ионной проводимостью. В МИА электролит обладает катионной проводимостью, а в ТОТЭ анионной, которая осуществляется за счёт миграции ионов кислорода. В настоящее время внимание электрохимиков нацелено на создание полностью твёрдотельного ионного аккумулятора (all-solid-state-battery), отличающегося безопасностью и эффективностью работы и содержащего твёрдый электролит (ТЭЛ, или суперионный проводник, СИП). СИП - это кристаллический материал, обладающий высокой ионной проводимостью, обусловленной диффузией определенного иона. Отличительной чертой СИП считают наличие свободного пространства (полостей и каналов) в структуре кристалла, в котором может перемещаться рабочий ион. Анализ свободного пространства и дальнейшее моделирование ионного транспорта в кристаллах позволяет на первых этапах исследований отобрать наиболее перспективные структуры для последующей экспериментальной проверки.

В данной работе были использованы инструменты теоретического анализа для поиска (скрининга) новых ионных проводников. Некоторые перспективные проводники были синтезированы и экспериментально протестированы.

Целью настоящей диссертационной работы являлась разработка комбинированных кристаллохимических и квантово-химических методов прогнозирования СИП в качестве компонентов МИА и ТОТЭ и применение этих методов для теоретического поиска новых кристаллических ионных проводников с разными типами рабочих ионов.

Объектами исследования являлись катионные проводники с одно- (Li^+ , K^+ , Ag^+) и мультивалентными (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) рабочими ионами и O^{2-} -анионные проводники со структурами типа перовскита, колумбита, а также молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln), образующиеся в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Модификация метода кристаллохимического анализа ионной проводимости в структурах с положительно и отрицательно заряженными рабочими ионами различного типа.
2. Разработка комбинированного кристаллохимического и квантово-химического подхода к анализу ионной проводимости и поиск с его помощью новых одно- (Li^+ , K^+ , Ag^+) и мультивалентных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) катионных проводников компьютерным скринингом базы данных по кристаллическим структурам неорганических веществ (ICSD) с последующим расчётом энергий миграции катионов для перспективных СИП.
3. Поиск методами кристаллохимического анализа новых кислород-ионных проводников и расчёт энергий миграции кислорода в структурах типа перовскита, колумбита и молибдатах РЗЭ.
4. Поиск корреляций между химическим составом, структурными особенностями и ионной проводимостью твёрдых тел.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

1. Метод кристаллохимического анализа ионной проводимости впервые параметризован для моделирования диффузии одно- (K^+ , Ag^+) и мультивалентных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) катионов и анионов (O^{2-}).
2. Разработан и экспериментально верифицирован комбинированный кристаллохимический и квантово-химический подход к анализу ионной проводимости, который заключается в последовательном применении геометрико-топологических критериев подвижности ионов, анализа распределения валентных усилий связи в ионной решетке и квантово-химического моделирования барьеров миграции ионов в рамках теории функционала плотности.
3. Теоретически найдено 736 потенциальных новых ионных проводников, для которых рассчитаны карты миграции и определена размерность проводимости.

4. Для катионных проводников обнаружены корреляции между поляризуемостью, электроотрицательностью (ЭО) каркасных ионов и величиной их энергии миграции.
5. Доказано наличие анионной проводимости в некоторых структурах типа перовскита (LaAlO_3 , LaInO_3 и $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$), колумбита ($\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$ $x = 0; 0.1; 0.2$, $M = \text{Li}, \text{Cu}$) и молибдатах РЗЭ (Ln_2MoO_6 , $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанные нами методы анализа ионной проводимости демонстрируют корректность применения геометрико-топологического подхода в комбинации с квантово-химическими расчетами для поиска путей миграции ионов в структуре кристаллов. Эти методы уже активно используются различными научными группами для поиска новых и исследования вновь синтезированных ионпроводящих материалов в Техническом университете «Фрайбергская горная академия», Мюнхенском университете имени Людвиг и Максимилиана (Германия), Национальном университете Сингапура, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН. 736 спрогнозированных новых потенциальных кристаллических ионных проводников, информация по которым внесена нами в Интернет-сервис <https://batterymaterials.info>, а также выявленные зависимости «химический состав – проводимость», «структурные особенности каркаса – проводимость» могут послужить основой для создания новых элементов МИА и ТОТЭ. Изученные вещества с Zn-ионной проводимостью (ZnM_2O_4 , $M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$; ZnP_2O_6 , $\text{Zn}_3\text{S}_2\text{O}_9$) могут быть использованы для создания полностью твердотельного цинк-ионного аккумулятора; MgNb_2O_6 и Pr_2MoO_6 , в которых доминирует ионный тип проводимости, могут быть предложены в качестве ТЭЛ для ТОТЭ; остальные рассмотренные кислород-проводящие соединения являются смешанными электрон-ионными проводниками и представляют интерес для разработки катодных материалов для ТОТЭ.

Методология, методы исследования и степень достоверности результатов

Исследование включало проведение высокопроизводительного компьютерного скрининга кристаллоструктурной базы данных ICSD при помощи кристаллохимического (геометрико-топологического, ГТ) метода анализа, количественные расчёты энергии миграции ионов с помощью метода валентных усилий связи (ВУС) и квантово-химическое моделирование ионной диффузии методом теории функционала плотности (ТФП), а также дальнейшую экспериментальную верификацию (синтез, определение кристаллической структуры, электрохимические измерения) некоторых полученных теоретических результатов. Для кристаллохимического анализа, основанного на разбиении Вороного, использовали программный пакет ToposPro (<https://topospro.com>). Для быстрой оценки величины энергии миграции методом ВУС применяли программу softBV (<http://www.dmse.nus.edu.sg/asn/>). Для

наиболее перспективных структур с точки зрения предыдущих этапов анализа рассчитывали энергии миграции ионов и энергии образования вакансий квантово-химическими методами с помощью программы Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP, <https://www.vasp.at>) с применением метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB). Для ряда перспективных структур рассчитана величина ионной проводимости при комнатной температуре при помощи кинетического Монте-Карло моделирования (КМС) в программе softBV. Полученные результаты анализировали на наличие корреляций вида «химический состав – структура – ионная проводимость». Завершающим этапом исследований являлся синтез наиболее перспективных кристаллических структур и измерения ионной проводимости и коэффициентов диффузии.

Достоверность теоретических результатов работы обеспечивается использованием комплекса современных методов и компьютерных программ для кристаллохимического и квантово-химического анализа ионной проводимости. Дополнительно, для группы кислород-ионных проводников проведены экспериментальные исследования, включающие в себя твёрдофазный синтез (метод сжигания органо-неорганических прекурсоров), структурное подтверждение (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия) и электрохимические измерения (импеданс- или иммитанс-спектрометрия с определением общей проводимости и измерения при изменении парциального давления кислорода с определением доли ионной проводимости), которые согласуются с результатами теоретического прогноза. Для структур $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, которые были синтезированы механохимическим методом, определены коэффициенты диффузии лития методом гальваностатического прерывистого титрования, которые также согласуются с результатами расчёта. Экспериментальные исследования проводились в лабораториях ИВТЭ УрО РАН (синтез перовскитоподобных структур и измерения проводимости при изменении парциального давления кислорода в перовскитах, магноколумбите и молибдатах РЗЭ), ИХ КНЦ УрО РАН (синтез магноколумбита и измерения проводимости методом иммитанс-спектроскопии в нем), ИХТТМ СО РАН (синтез структур типа каменной соли $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ и измерения коэффициентов диффузии методом гальваностатического прерывистого титрования) и на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова (синтез молибдатов РЗЭ и измерения проводимости методом импеданс-спектроскопии в них). Теоретические расчёты проводились с использованием суперкомпьютера «Цеолит» МНИЦТМ при Самарском Университете.

Апробация результатов

По материалам диссертационной работы опубликовано 26 работ, в том числе 8 статей и глава в монографии в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Основные результаты работ представлены на 11

русских и международных конференциях: 14th International Meeting «Fundamental problems of solid state ionics» (Черноголовка, 2018), 32nd European Crystallographic Meeting (Вена, 2019), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019), Международная научно-техническая конференция «Battery Innovation 2021» (Тольятти, 2020), 15th International Meeting «Fundamental problems of solid state ionics» (Черноголовка, 2020), International Scientific Practical Conference «Materials science, shape-generating technologies and equipment 2021» (Ялта, 2021), X Национальная кристаллохимическая конференция (Чегет, 2021), XXV General Assembly and Congress of the International Union of Crystallography, IUCr 2021 (Прага, 2021), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, 2021), XVI международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Уфа, 2021), VI Международная школа-конференция молодых учёных «Химия твердого тела в применении к материалам электрических аккумуляторов» (Москва, 2021).

Работа выполнена в рамках проектов Мегагранта (договор № 14.B25.31.0005), РФФ (проект № 19-73-10026) и РФФИ (проект № 20-33-90018).

Личный вклад соискателя

Результаты настоящей диссертационной работы получены и интерпретированы самим соискателем или при его непосредственном участии. Лично автором выполнен анализ литературных данных о кристаллических ионных проводниках и катодных материалах, разработаны методы анализа ионной проводимости, проведен ГТ анализ ионной диффузии катионов и анионов, расчёты методами ВУС и ТФП. Автор также участвовал в обсуждении и интерпретации экспериментальных результатов. Автор представлял результаты в форме устных и постерных докладов на конференциях и осуществлял подготовку статей к публикациям в научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора и экспериментальной части, заключения, списка литературы и приложений. Материал изложен на 141 странице и содержит 24 рисунка, 30 таблиц и список литературы, состоящий из 254 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** изложена актуальность темы исследования; сформулированы цель и задачи диссертационной работы; перечислены положения, выносимые на защиту; описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость и апробация результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы, который включает описание областей применения кристаллических ионных проводников, особенностей строения СИП и

предпосылок высокой ионной проводимости в них. Рассмотрены основные экспериментальные методы анализа ионной проводимости в твёрдых телах и современные методы моделирования ионной диффузии: кристаллохимический (геометрико-топологический, ГТ) анализ, метод ВУС, классическая молекулярная динамика, КМС моделирование и квантово-химические расчёты при помощи ТФП. В конце главы приводится сравнение результатов теоретических расчётов и эксперимента и описание специализированных баз данных по кристаллическим ионным проводникам.

Во второй главе изложена экспериментальная часть диссертационной работы. Описаны объекты исследования (катионные и анионные проводники), данные по строению которых были взяты из ICSD, а также актуальность их использования. Скрининг ICSD проводился по катионам и анионам, представленным в табл. 1.

Таблица 1. Результаты поиска новых СИП по данным ГТ подхода.

Рабочий ион	Окружение каналов миграции	Число изученных структур в ICSD	Структуры с 1D, 2D, 3D картами миграции	Новые СИП, не упоминавшиеся в литературе как ионные проводники или катодные материалы			Количество структур, для которых проведены ТФП-расчёты
				1D	2D	3D	
Li ⁺	O	20	20	0	2	18	2
K ⁺	O	1957	374	69	44	98	18
Ag ⁺	S/Se	826	134	53	12	22	10
Mg ²⁺	O	2778	952	9	13	19	9
	S/Se/Te	139	91	17	1	11	1
Ca ²⁺	O	4171	427	40	43	42	5
	S/Se/Te	267	80	10	6	1	0
Sr ²⁺	O	2234	188	30	37	13	8
Zn ²⁺	O	782	334	28	22	33	9
	S/Se/Te	778	310	9	5	14	7
Al ³⁺	S/Se/Te	416	82	26	4	5	8
O ²⁻	La, In(Al)	2	2	0	0	2	2
O ²⁻	Mg, Nb	1	1	0	0	1	1
O ²⁻	La/Nd/Pr, Mo	3	3	0	0	3	3

Детально описана процедура теоретического анализа ионной проводимости с использованием ГТ анализа, ВУС- и ТФП-моделирования. ГТ подход основан на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры (полиэдры Вороного), представляющие собой геометрические образы атомов или полостей в кристаллическом пространстве, и реализован в программном пакете ToposPro. Вершины полиэдров Вороного атомов соответствуют центрам элементарных пустот в структуре, а ребра – элементарным каналам, соединяющим пустоты; пустоты и каналы характеризуются радиусами R_{sd} и r_{chan} (рис. 1 - слева), соответственно. R_{sd} вычисляется как радиус сферы, объём которой равен объёму полиэдра Вороного элементарной пустоты, построенного с учетом всех атомов структуры. Значение r_{chan} рассчитывается как радиус окружности, описанной вокруг ребра полиэдра Вороного атома, так,

чтобы все атомы, формирующие канал, лежали на данной окружности. Элементарные пустоты и элементарные каналы являются доступными для миграции рассматриваемого рабочего иона, если их радиусы соответствуют следующим условиям:

$$R_{sd} \geq R_{sd}(\min) \quad (1)$$

$$r_{chan} \geq r_{chan}(\min) \quad (2)$$

Значения $R_{sd}(\min)$ являются табличными и для большинства ионов представлены в [1]. $r_{chan}(\min)$ рассчитывается как сумма ионных радиусов рабочего иона (r_{wi}) и иона окружения (r_{env}), умноженная на коэффициент деформации (γ), учитывающий возможную поляризацию (деформацию) рабочего иона в процессе миграции:

$$r_{chan}(\min) = \gamma(r_{wi} + r_{env}) \quad (3)$$

Все пустоты и каналы, размеры которых удовлетворяют условиям (1) и (2), формируют карту миграции (рис. 1 центр). Если карта миграции бесконечна хотя бы в одном из направлений (1D-, 2D- или 3D-периодическая), то кристаллическая структура имеет предпосылки к ионной проводимости. В случае 0D карты миграции диффузия ионов через структуру затруднена вследствие наличия только полостей для размещения ионов и отсутствия протяженных каналов диффузии.

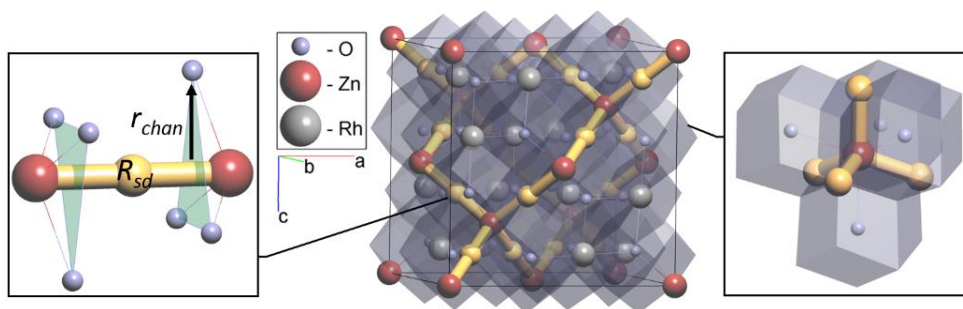


Рис. 1. Центр: 3D карта миграции Zn^{2+} в структуре $ZnRh_2O_4$ (желтые линии); основные геометрические параметры, применяемые в ГТ подходе (слева); фрагмент разбиения Вороного, состоящий из четырех полиэдров Вороного, формирующих элементарную пустоту, в которой находится ион Zn^{2+} (справа).

Параметризация ГТ метода заключается в подборе таких значений $R_{sd}(\min)$ и $r_{chan}(\min)$, которые обеспечивают периодические карты миграции для всех известных СИП с данным рабочим ионом. Анализ литературных данных выявил 918 известных ионных проводников и катодных материалов с проводимостью по Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} . По этой выборке нами проведена параметризация метода ГТ (табл. 2).

Таблица 2. Критерии для ГТ анализа ионной проводимости по различным рабочим катионам.

Рабочий ион	Окружение	$R_{sd}(\text{min}), \text{Å}$	$r_{chan}(\text{min}), \text{Å}$	γ
$\text{K}^+ (r_{wi}=1.33\text{Å})$	O	1.70	2.30	0.85
$\text{Ag}^+ (r_{wi}=1.13\text{Å})$	S/Se	1.60	2.30	0.80
$\text{Mg}^{2+} (r_{wi}=0.74 \text{Å})$	O	1.20	1.60	0.80
	S	1.50	2.00	0.80
	Se	1.70	2.15	0.80
	Te	1.90	2.30	0.80
$\text{Ca}^{2+} (r_{wi}=1.04\text{Å})$	O	1.20	1.90	0.80
	S	1.50	2.20	0.80
	Se	1.60	2.40	0.80
	Te	1.70	2.52	0.80
$\text{Sr}^{2+} (r_{wi}=1.20\text{Å})$	O	1.30	2.15	0.80
$\text{Zn}^{2+} (r_{wi}=0.83\text{Å})$	O	1.20	1.60	0.80
	S	1.50	1.90	0.75
	Se	1.55	2.00	0.75
	Te	1.70	2.20	0.75
$\text{Al}^{3+} (r_{wi}=0.57 \text{Å})$	S	1.50	1.90	0.80
	Se	1.60	2.00	0.80
	Te	1.80	2.10	0.80

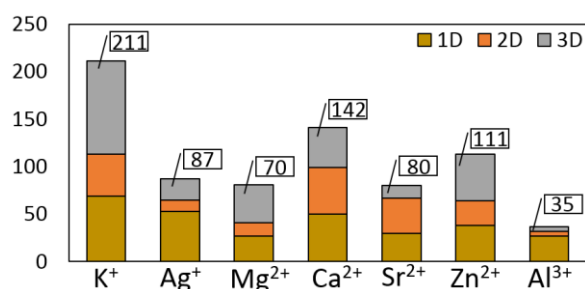


Рис. 2. Количество потенциальных катионных проводников с указанием рабочего иона и размерности карты миграции.

По результатам скрининга найдено 736 новых потенциальных катионных проводников, в структуре которых реализуются 1D, 2D или 3D карты миграции (табл. 1, рис. 2). Все найденные СИП занесены нами в электронную базу данных <https://batterymaterials.info>. Для всех новых СИП при наличии переходного металла с переменными степенями окисления, рассчитывали теоретическую гравиметрическую ёмкость (C_g):

$$C_g = \frac{n \times F}{M}, \quad (4)$$

где n – количество электронов, которые отдает электрохимически активный металл при окислительно-восстановительном процессе, F – постоянная Фарадея (26805 мА×ч), M – молярная масса вещества. Обычно перспективными катодными материалами считаются вещества, имеющие гравиметрическую ёмкость выше 160 мА×ч/г.

Далее описаны методики проведения количественных расчётов ВУС-методом, который основан на определении отклонения суммы валентных усилий связи, сходящихся в данной точке пространства кристалла, окруженной ионами каркаса, от модуля степени окисления рабочего иона, с помощью программы softBV, а также квантово-химического моделирования в программе VASP. Программа softBV позволяет оценить энергию миграции ионов (E_m , эВ) и параметр, характеризующий стабильность структуры (Global Instability Index, GII). GII представляет собой

среднеквадратичное отклонение валентности связи от суммы валентных усилий связи. Обычно упорядоченная структура стабильна при $GI < 0.20$ (для разупорядоченных структур предел стабильности может быть увеличен до 0.26). ВУС-методом рассчитывали энергии миграции для каждого иона, присутствующего в соединениях, с целью определения возможности смешанной проводимости. ТФП расчёты применяли для более точной оценки E_m и энергий образования вакансий в структуре (E_v , эВ). Размерность карты миграции при ТФП моделировании определяли из рассмотрения путей с минимальными значениями энергий миграции, необходимыми для образования 1D, 2D или 3D карт миграции. В качестве допустимых значений энергии миграции для одновалентных катионных проводников были приняты $E_m < 0.5$ эВ, для высоковалентных $E_m < 0.9$ эВ. Наибольший практический интерес представляют ионные проводники, в которых реализуются 2D или 3D карты миграции, которые обеспечивают непрерывность ионной проводимости в поликристаллических образцах на границах зерен. Таким образом, в данной работе нами впервые предложен и опробован на большой выборке комбинированный подход к анализу ионной проводимости, в котором последовательно применяются все три описанных метода (рис. 3).

Дополнительно при помощи КМС моделирования определена ионная проводимость при комнатной температуре (σ_{rt}) для структур, перспективных с точки зрения количественных методов. Данный метод также реализован в программе softBV.

Для оценки электронной проводимости в структурах, для которых проводили ТФП моделирование, использовали значения ширины запрещенной зоны (E_g , эВ) из базы данных Materials Project (<https://materialsproject.org>). В частности, для катодных материалов, для которых важно наличие электронной проводимости, E_g не должно превышать 1 эВ.

Третья глава состоит из трёх частей. **Первая часть** посвящена моделированию катионного транспорта одновалентных рабочих ионов.

- Моделирование Li^+ -ионной диффузии в $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ и $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$

Li -избыточные разупорядоченные оксиды со структурой каменной соли $Li_{1+x}M_{1-y}O_2$ (M – переходный металл) обладают высокой емкостью (250-300 мАч/г), которая достигается за счет использования двух окислительно-восстановительных пар: переходного металла (например, Mn^{n+1}/Mn^{n+}) и кислорода $O^{2-}/O^{\cdot-}$. Для структур этого класса наблюдается периодическая по всем

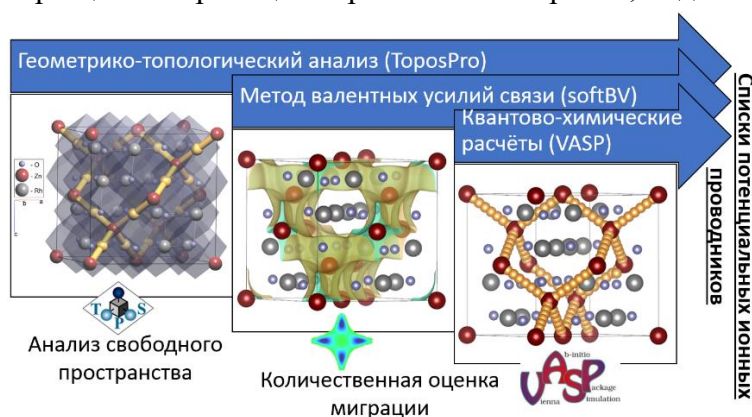


Рис. 3. Стадии комбинированного анализа ионной проводимости, предложенного и использованного в работе.

направлениям диффузия лития [3], а структуры с замещением марганца на другой d-металл являются более стабильными [4]. Поэтому для анализа Li^+ -ионной диффузии были выбраны разупорядоченные оксиды с различными d-металлами: $\text{Li}_{1+x}(\text{M}/\text{Mn})_{1-y}\text{O}_2$, $\text{M}=\text{Ti}$ ($x=0.2$) или Nb ($x=0.3$). По результатам ГТ и ВУС подходов установлено, что в структурах реализуются идентичные 3D карты миграции Li^+ , но в областях концентрации ионов марганца имеются разрывы миграционных карт, что затрудняет диффузию Li^+ (рис. 4).

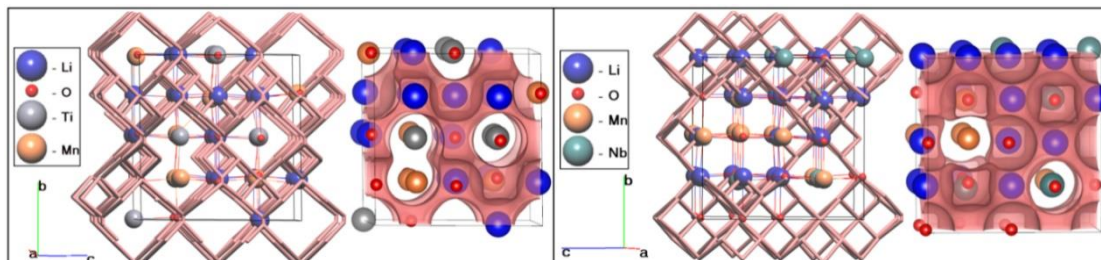


Рис. 4. 3D карты миграции Li^+ по результатам ГТ (розовые линии) и ВУС (области с розовой заливкой) подходов для $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (слева) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (справа).

По результатам ГТ анализа радиусы элементарных пустот и каналов Li^+ в приведенных оксидах меньше, чем для известных литий-ионных проводников (табл. 3). Расчёты ВУС и ТФП методами также указывают на затруднённую диффузию лития.

Таблица 3. Характеристики свободного пространства и энергии миграции Li^+ в разупорядоченных оксидах по данным ВУС и ТФП подходов.

Структура	$r_{chan}(\text{min}), \text{Å}$	$R_{sd}(\text{min}), \text{Å}$	$E_m, \text{эВ (ВУС)}$	$E_m, \text{эВ (ТФП)}$
$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	1.60*	1.25*	1.69	0.99
$\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$			1.60	1.28

*значения геометрических параметров были определены подбором значений, при которых в структурах начинали образовываться периодические карты миграции; для известных литиевых СИП $r_{chan}(\text{min})=1.85 \text{ Å}$, $R_{sd}(\text{min})=1.38 \text{ Å}$ [5].

По данным ТФП $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ обладает меньшей энергией миграции, чем $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. Экспериментально обнаруженные методом гальваностатического прерывистого титрования (ГИТТ) значения коэффициентов диффузии лития также показывают облегченную диффузию лития в титан-содержащей структуре: 1.5×10^{-13} и $9.8 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ при первом заряде и 3.8×10^{-13} и $1.4 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ при первом разряде для $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, соответственно.

- *Теоретический поиск новых K^+ - и Ag^+ -ионных проводников в тернарных и кватернарных соединениях*

ГТ подход был применен в качестве первого этапа поиска новых K^+ -проводящих тернарных и кватернарных оксидов. Для 18 перспективных упорядоченных структур с наиболее простыми картами миграции, отобранных из 211 потенциальных СИП, проведены ТФП расчёты, которые позволили выделить наиболее перспективные СИП, имеющие низкие значения энергии миграции (табл. 4).

Таблица 4. Перспективные K^+ -ионные проводники среди сложных оксидов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)*	C_g , мАч/г	E_m , эВ (ТФП)		
				1D	2D	3D
$K_2Al_2Sb_2O_7/280310$	$P\bar{3}m$	2D	-	-	0.14	-
$K_4V_2O_7/250388$	$C2/m$	1D	217	0.22	0.34	0.39
$K_5As_3O_{10}/23302$	$P2_12_12_1$	1D	-	0.28	0.30	0.43
$K_2Sb_4O_{11}/2061$	$C2/m$	3D	-	0.10	-	0.47
$K_6Si_2O_7/17064$	$P2_1/c$	3D	-	0.41	-	0.49

*- в таблице представлены 2D и 3D проводники по результатам ТФП расчета с $E_m < 0.5$ эВ.

Среди 211 структур выявлены перспективные катодные материалы для калий-ионных аккумуляторов, имеющие высокие значения гравиметрической ёмкости (табл. 5).

Таблица 5. Некоторые перспективные катодные материалы для рассматриваемых МИА.

Рабочий ион	Структура	Пр. гр.	C_g , мАч/г
K^+	$K_4V_2O_7$	$C2/m$	217
	$K_2Mn_2O_3$	$P2_1/c$	227
	K_2CoO_2	$P2_1/c$	317
	K_3NiO_2	$P4_2/mnm$	258
	K_2CoSiO_4	$Pca2_1$	234
Ag^+	$Ag_{0.79}VS_2$	$P-6m2$	318
	$Ag_{0.93}CrSnS_4$	$Fd-3m$	188
M^{2+}	$Mg_2V_2O_7$	$P2_1/c$	306
	$MgCrO_4$	$Cmcm$	574
	$MgNb_2O_6$	$Pbcn$	350
	$SrTi_2O_5$	$P1$	306
	$SrCr_2O_4$	$Pmmn$	315
	$Ca_2Nb_2O_7$	$Fd-3m$	284

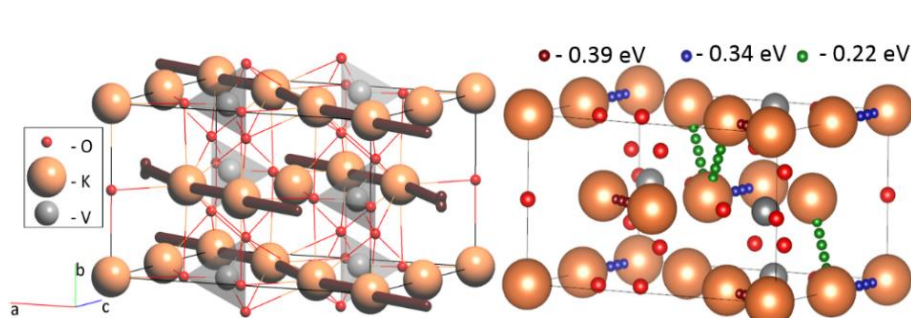


Рис. 5. Карты миграции калия в структуре $K_4V_2O_7$, определенные ГТ подходом (слева; коричневые линии) и ТФП моделированием (справа; показаны только дополнительные пути).

Структура $K_4V_2O_7$ особенно интересна, поскольку она одновременно имеет низкие значения энергии миграции и высокое значение теоретической гравиметрической ёмкости. По результатам ГТ подхода структура имеет 1D карту

миграции калия, однако ТФП анализ показывает наличие еще двух путей, выделенных зеленым и синим цветом на рис. 5 (справа), благодаря которым реализуется 3D диффузия.

Данное рассогласование миграционных карт обусловлено учетом динамики структуры при моделировании ионного транспорта с использованием NEB подхода, в рамках которого каждый путь, составляющий карту миграции, состоит из нескольких промежуточных положений рабочего иона. При этом промежуточные положения могут смещаться в зависимости от

локальных электростатических и обменно-корреляционных взаимодействий с каркасом решётки и, в свою очередь, оказывать локальное воздействие на окружающую структуру (рис. 6). В отличие от ТФП, при ГТ подходе структура считается статичной во время движения рабочего иона. Такое взаимодействие может приводить к изменению свободного пространства в кристалле, что проявляется в изменении геометрических параметров пустот и каналов (см. размеры параметров на рис. 6). Наиболее часто встречаются случаи, при которых по результатам ГТ анализа размерности карт миграции оказываются заниженными по сравнению с расчетом методом NEB.

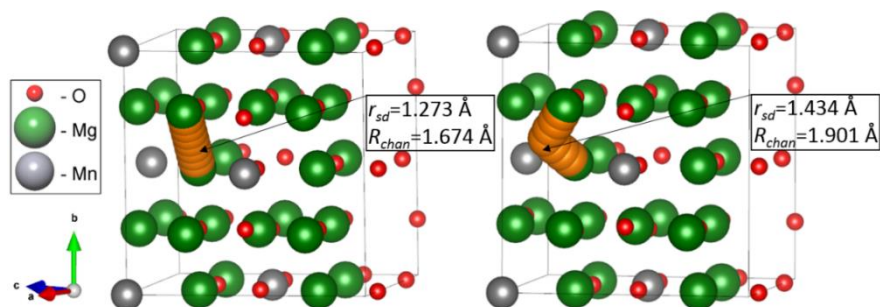


Рис. 6. Путь миграции Mg^{2+} в структуре Mg_6MnO_8 до (слева) и после (справа) NEB-оптимизации.

Аналогичный двухэтапный скрининг был применен и для поиска новых Ag^+ -проводящих тернарных и кватернарных сульфидов и селенидов. Для 13 перспективных упорядоченных соединений с наиболее простыми картами миграции, отобранных из 87 потенциальных проводников, были рассчитаны E_m для Ag^+ -иона при помощи ТФП подхода (табл. 6). Также были определены перспективные катодные материалы (табл. 5).

Таблица 6. Перспективные Ag^+ -ионные проводники среди сложных халькогенидов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)*	E_m , эВ (ТФП)		
			1D	2D	3D
$Ag_8SiS_6/605722$	<i>Pna2</i> ₁	3D	0.12	-	0.12
$Ag_5KS_3/237452$	<i>P-62c</i>	1D	0.16	-	0.20
$AgScSe_2/155115$	<i>P-3m1</i>	2D	-	0.16	-
$Ag_5RbSe_3/50738$	<i>P4/nbm</i>	2D	-	0.23	-
$Ag_5Ba_2YS_6/659302$	<i>C2/m</i>	1D	0.21	0.32	-
$Ag_4P_2Se_6/1727$	<i>P2_12_12_1</i>	1D	0.26	-	0.35
$Ag_3AsS_4/86227$	<i>Pmn2</i> ₁	2D	-	0.29	0.42

* - в таблице представлены 2D и 3D проводники по результатам ТФП расчета с $E_m < 0.5$ эВ.

На основе литературных данных об Ag^+ -ионной проводимости в 9 неорганических соединениях установлены взаимосвязи между составом каркаса и ионной проводимостью. Именно, увеличение поляризуемости каркасного иона при увеличении количества его электронных оболочек и радиуса способствует увеличению ионной проводимости (рис. 7 - слева), а замена каркасного иона на ион с большей ЭО увеличивает прочность связи каркаса с

рабочим катионом и, как следствие, снижает ионную проводимость в изоструктурных соединениях (рис. 7 - справа).

Увеличение разницы ЭО между рабочим катионом и ионом окружения (в данном случае S^{2-} или Se^{2-}) отрицательно сказывается на значении ионной проводимости в изоструктурных соединениях, поскольку одновременно

увеличивается степень ионности связи (I), что уменьшает подвижность Ag^+ ($I_{Ag-S} = 0.40$; $I_{Ag-Se} = 0.37$ [2]). Детальное рассмотрение серебропроводящих халькогенидов показало, что изоструктурные селеновые соединения обладают более высокой проводимостью, чем их серо-содержащие аналоги (табл. 7).

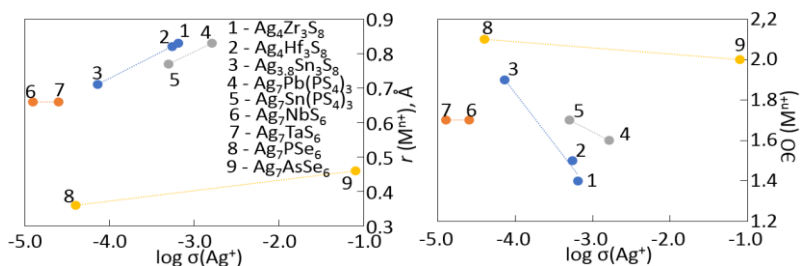


Рис. 7. Ионная проводимость в изоструктурных соединениях с разными каркасными ионами, исходные данные взяты из [6–12].

Таблица 7. Проводимость Ag^+ в изоструктурных соединениях, отличающиеся ионом окружения.

№	Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)	Ионная проводимость, $Om^{-1} \times cm^{-1}$
1	$Ag_3AsS_3/419205$	$R3c$	3D	8.1×10^{-5} (комн. темп.) [13]
	$Ag_3AsSe_3/604754$			7.8×10^{-4} (комн. темп.) [13]
2	$AgCrS_2/25628$	$R3m$	2D	3×10^{-4} (комн. темп.) [14]
	$AgCrSe_2/68423$			~ 1 (комн. темп.) [14]
3	$Ag_7PS_6/601451$	$P2_13$	3D	1.5×10^{-6} (комн. темп.) [15]
	$Ag_7PSe_6/54055$			4×10^{-5} (комн. темп.) [11]
4	$Ag_7AsS_6/604743$	$P2_13$	3D	1.5×10^{-6} (комн. темп.) [12]
	$Ag_7AsSe_6/604758$			8×10^{-2} (комн. темп.) [12]

Вторая часть главы описывает поиск катионных проводников с мультивалентными рабочими ионами:

- Поиск Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -ионных проводников в тернарных и кватернарных соединениях

Поиск мультивалентных ионных проводников с рабочими ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Zn^{2+} осуществлялся среди тернарных и кватернарных оксидов и халькогенидов. 22 упорядоченных оксида, рабочими ионами в которых являлись Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , с наиболее простыми картами миграции мультивалентных катионов были выбраны из 246 структур для дальнейшего ТФП моделирования. Соединения $Mg_3Nb_6O_{11}$ ($E_m(2D) = 0.41$ eV, $E_g = 0.25$ eV), $Mg_3V_2(SiO_4)_3$ ($E_m(3D) = 0.9$ eV, $E_g = 0.0$ eV) являются потенциальными катодными материалами, а $MgGeO_3$ ($E_m(3D) = 0.91$ eV, $E_g = 3.78$ eV) - ТЭЛ (остальные соединения имели энергии миграции выше 1 эВ). Структура $Mg_3Nb_6O_{11}$ представляет большой интерес, поскольку для нее энергия миграции имеет низкие значения и достаточна для образования 2D миграционной карты (рис. 8).

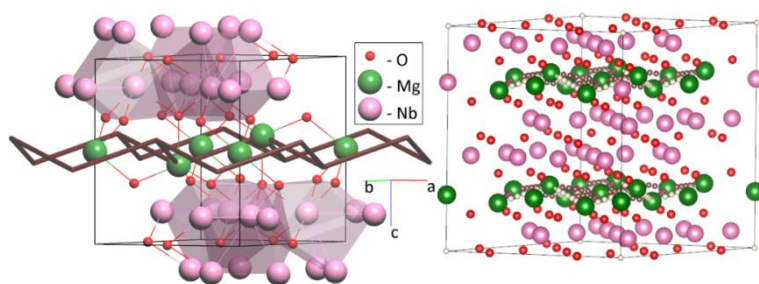


Рис. 8. Карты миграции магния в структуре $Mg_3Nb_6O_{11}$, определенные ГТ (слева) и ТФП (справа) подходами.

На примере данных сложных оксидов было установлено, что соединения с высоким значением C_g характеризуются наличием Nb, V, Ti или Cr (табл. 5).

Отбор потенциальных Zn^{2+} -содержащих проводников осуществляли среди тернарных и

кватернарных оксидов. Для всех 83 соединений, определенных как новые СИП по результатам ГТ подхода, был проведен расчёт E_m ВУС-методом, что позволило выявить 27 структур с $E_m < 0.8$ эВ. Далее для КМС моделирования были отобраны 20 наиболее перспективных стабильных структур ($GII < 0.26$), в которых, помимо низких значений миграции наблюдалась $\Delta E_m < 0.2$ эВ (разница энергий миграций между рабочими ионами и другими) и 2D или 3D карты миграции. Для 9 структур, в которых $\sigma_{rt} < 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$, было проведено квантово-химическое моделирование. По результатам комбинирования ГТ, ВУС, КМС и ТФП подходов шпинелеподобные соединения ZnM_2O_4 (M=Fe, V, Cr) являются перспективными катодными материалами, а ZnP_2O_6 и $Zn_3S_2O_9$ следует рассматривать как возможный ТЭЛ для полностью твёрдотельного цинк-ионного аккумулятора (табл.8).

Таблица 8. Перспективные Zn^{2+} -проводники среди сложных оксидов.

Соединение/код ICSD	Карта миграции (ГТ)*	E_m , эВ (ВУС)	ΔE_m , эВ (ВУС)	σ_{rt} (Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$)	E_m , эВ (ТФП)	E_v , эВ	C_g , мАч/г	E_g , эВ
$ZnP_2O_6/59846$	2D	0.69	0.77	4×10^{-6}	0.68	7.05	-	4.72
$Zn_3S_2O_9/15280$	3D	0.80	1.06	3×10^{-5}	1.55**	5.35	-	3.36
$ZnFe_2O_4/188045$	3D	0.44	0.49	5×10^{-6}	0.54	0.46	222	1.69
$ZnV_2O_4/55442$	3D	0.36	0.61	2×10^{-5}	0.55	1.01	345	0.00
$ZnCr_2O_4/196119$	3D	0.36	0.66	6×10^{-5}	0.70	1.95	348	2.62

*- размерность карт миграции из ГТ подхода совпадает с результатами ТФП моделирования.

** - $Zn_3S_2O_9$ также предложен в качестве перспективного СИП, поскольку состоит из легкодоступных элементов и имеет низкое значение σ_{rt} .

Комбинацию ГТ, ВУС и ТФП подходов использовали для поиска потенциальных ионных проводников и катодов с Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -рабочими ионами среди тройных и четверных халькогенидов. В результате скрининга базы данных было обнаружено 29 Mg^{2+} -, 17 Ca^{2+} -, 28 Zn^{2+} -, 35 Al^{3+} -проводящих структур, ранее не описанных в литературе в качестве СИП. При применении ВУС расчёта выявлено 11 структур, для которых выполнялись условия: $E_m < 0.6$ эВ, $\Delta E_m > 0.15$ эВ, $GII < 0.26$. Также для дальнейших расчетов были отобраны ещё 5 структур ($MgEr_2Se_4$, $ZnLa_3GaSe_7$, $AlBeLa_3S_7$, $Al_{3.3}La_6S_{14}$, $Al_{3.3}Dy_6S_{14}$), в которых не выполнялось условие стабильности ($GII > 0.26$). По результатам квантово-химического моделирования 9 соединений из

16 имели значения энергий миграций высоковалентного катиона менее 0.9 эВ (табл. 9) и, таким образом, могут считаться перспективными СИП.

Таблица 9. Перспективные Mg²⁺-, Zn²⁺-, Al³⁺-проводники среди сложных халькогенидов.

Соединение/код ICSD	Карта миграции (ГТ)*	E_m , эВ (ВУС)	ΔE_m , эВ (ВУС)	E_m , эВ (ТФП)	E_v , эВ	E_g , эВ
MgEr ₂ Se ₄ /630754	3D	0.11	0.15	0.45	4.32	1.36
ZnLa ₃ AlS ₇ /608324	1D	0.52	0.71	0.09	3.10	2.27
ZnLa ₆ Si ₂ S ₁₄ /641849	1D	0.45	0.47	0.11	3.27	-
ZnLa ₃ GaSe ₇ /431499	1D	0.25	0.66	0.12	2.44	-
ZnLa ₆ Ge ₂ S ₁₄ /636870	1D	0.43	0.26	0.14	3.21	-
ZnCaOS/245309	2D	0.46	0.23	0.86	4.58	-
ZnYb ₂ Se ₄ /652208	3D	0.18	0.15	0.81	3.88	-
ZnAl ₂ S ₄ /609283	3D	0.47	0.60	0.88	3.89	2.60
AlBeLa ₃ S ₇ /606164	1D	0.06	1.38	0.37	4.50	2.20

* - размерность карт миграции из ГТ подхода совпадают с результатами ТФП моделирования.

В третьей части главы впервые проведено моделирование O²⁻- анионной диффузии на примере нескольких классов перспективных анионных проводников для ТОТЭ.

- Анализ O²⁻-ионной диффузии в структурах типа перовскита

Комбинированный теоретический анализ был использован для анализа O²⁻-ионной миграции в структурах типа перовскита LaAlO₃ и LaInO₃. По результатам всех стадий комбинированного анализа во всех соединениях обнаружены предпосылки для 3D диффузии ионов кислорода. Количественные ВУС и ТФП расчёты показали, что более высокая ионная проводимость ожидалась в фазах с индием (табл. 10 – №1). Данный факт был подтвержден экспериментально: энергии активации диффузии в LaInO₃ оказались меньше, чем в LaAlO₃, что объясняется меньшей степенью ионности связи между кислородом и индием ($I_{O-Al} = 0.63$; $I_{O-In} = 0.59$ [2]).

Таблица 10. Теоретические и экспериментальные данные ионной проводимости в структурах типа перовскита, магноколумбита и молибдатах РЗЭ

№	Соединение	r_{chan} (min), Å	E_m , эВ (ВУС)			ΔE_m , эВ (ВУС)	E_m , эВ (ТФП)			E_v , эВ	E_a , эВ (эксп)
			1D	2D	3D		1D	2D	3D		
1	LaAlO ₃	1.95	1.84	1.84	1.84	-	-	2.79	2.80	6.15	1.21
	LaInO ₃	2.11	0.57	0.57	0.73	3.50	1.75	1.92	2.07	4.50	0.97
2	MgNb ₂ O ₆	1.85	1.25	1.33	1.44	1.73	1.25	1.33	1.44	5.80	0.86
3	Pr ₂ MoO ₆	1.97	0.95	0.95	-	0.83	0.54	0.69	1.54	5.06	0.77
	La ₂ MoO ₆		1.05	1.06	-	0.46	0.62	0.62	1.58	4.90	0.78
	Nd ₂ MoO ₆		1.16	1.16	-	0.86	0.73	0.84	1.45	5.10	1.50

- Анализ O²⁻-ионной диффузии в колумбите

В последнее десятилетие колумбиты привлекли внимание как проводящие материалы для ТОТЭ из-за их более низких температур спекания и относительной плотности (отношение экспериментальной плотности структуры к теоретической) более 95%. Теоретическое и экспериментальное исследования ионной проводимости MgNb₂O₆ были проведены нами

впервые. Комплексный теоретический анализ подтвердил возможность только анионной проводимости (рис. 12, табл. 10 – № 2), что было подтверждено экспериментально. Таким образом, $MgNb_2O_6$ может быть использован в качестве ТЭЛ для ТОТЭ.

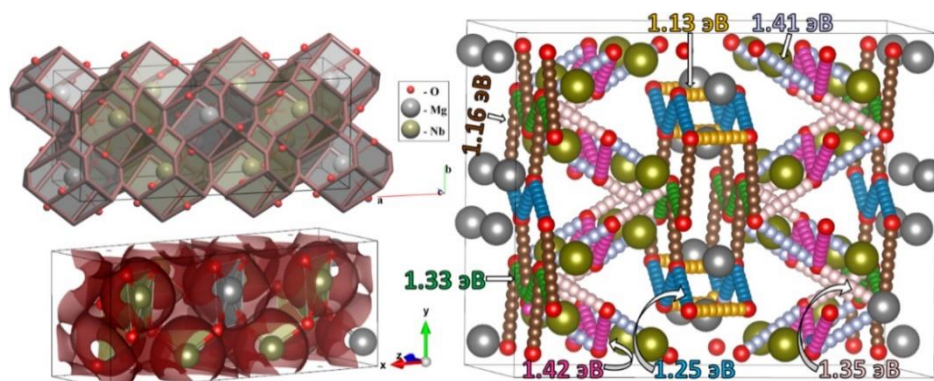


Рис. 12. 3D карты миграции ионов кислорода в $MgNb_2O_6$ из ГТ (слева сверху, коричневые линии), ВУС (слева внизу, коричневые области) и ТФП подходов (справа, энергии миграции представлены для каждого пути).

- Анализ O^{2-} -ионной диффузии в молибдатах РЗЭ

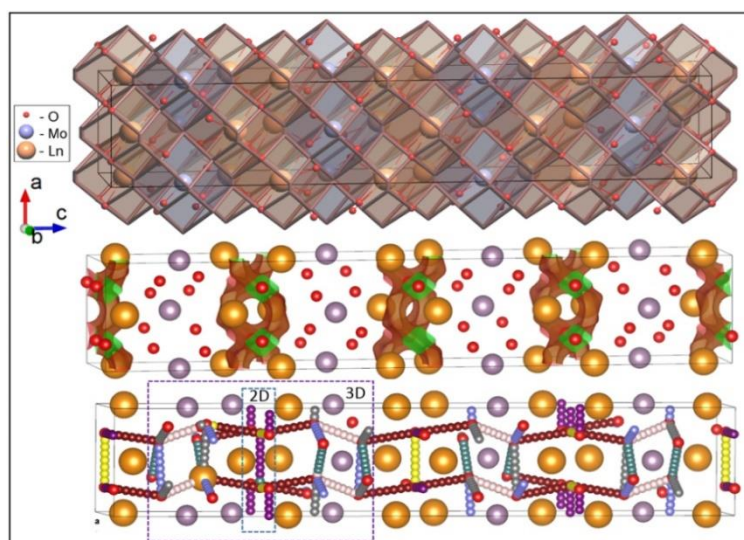


Рис. 13. 3D карта миграции ионов кислорода в структурах Ln_2MoO_6 , $Ln=La, Nd, Pr$, определенная ГТ методом (вверху), и 2D карты миграция из ВУС (в центре) и ТФП (внизу) подходов.

Молибдаты РЗЭ представляют собой двойные оксиды, образующиеся в системе $Ln_2O_3-MoO_3$, некоторые из которых в литературе описываются как смешанные электрон-ионные проводники с проводимостью, не превышающей $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при 800°C (например, Sm_2MoO_6 [16]). Нами впервые исследован механизм проводимости в структурах Ln_2MoO_6 ($Ln=La, Nd, Pr$). ГТ анализ указывает на наличие в структуре широких каналов (более 2.2 \AA), допускающих 3D диффузию кислорода, однако, количественные методы показали преимущественную 2D миграцию кислорода (рис. 13, табл. 10 – п.3). Теоретические энергии миграции и экспериментальная энергия активации диффузии кислорода коррелируют между собой. Экспериментальные измерения проводимости при изменении парциального давления кислорода показали, что структуры Ln_2MoO_6 ($Ln=La, Nd$) являются смешанными электрон-ионными проводниками с проводимостью $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $T < 800^\circ \text{C}$. В структуре Pr_2MoO_6 доминирует ионный тип проводимости ($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $T < 800^\circ \text{C}$).

Проведенные исследования показали универсальность предложенной комбинированной схемы теоретического анализа проводимости для разных типов рабочих ионов при любом составе ионного каркаса. Схема обеспечивает наиболее быструю и точную оценку ионной проводимости, причем использованные в ней методы взаимно дополняют друг друга. ГТ подход основан только на анализе свободного пространства в структуре, однако дает возможность провести быстрый скрининг базы данных. Несмотря на то, что метод ГТ является качественным, в большинстве случаев (для 64 из 82 СИП, для которых мы провели расчеты методом ТФП) он дает размерность карты миграции, совпадающую с результатами моделирования ТФП. Количественный метод ВУС дополнительно учитывает кулоновское взаимодействие между рабочим ионом и ионами окружения, однако он более ресурсозатратен и игнорирует электростатическое отталкивание между рабочими ионами и эффекты релаксации структуры. ТФП подход наиболее точно моделирует проводимость и дает хорошее согласие с экспериментом на количественном уровне, однако чрезвычайно ресурсозатратен и может быть использован только для ограниченного числа наиболее перспективных веществ, отобранных в соответствии с ГТ и ВУС-прогнозами. Анализ полученных и литературных данных показал, что расчётная энергия миграции рабочего иона, определенная при помощи ТФП моделирования, как правило, оказывается ниже экспериментального значения, в то время как при ВУС расчётах зависимость обратная. Такое различие связано с особенностями методов. При ВУС моделировании не учитываются эффекты структурной релаксации в отличие от квантово-химического моделирования, тогда как при ТФП моделировании структура представляется в виде идеального кристалла. В реальном кристалле существуют дефекты, способствующие прерыванию ионной проводимости на границе зерен, что сказывается на увеличении значения экспериментальной энергии активации по сравнению с рассчитанной энергией миграции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые для поиска потенциальных ионных проводников среди 14348 кристаллических структур, содержащих одно- (K^+ , Ag^+) и мультивалентные (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) рабочие ионы проведена апробация комбинированного подхода, включающего анализ свободного пространства в структурах геометрико-топологическим (ГТ) методом, расчет энергии миграции ионов методом валентных усилий связи (ВУС) и квантово-химическое моделирование ионной диффузии в рамках теории функционала плотности (ТФП). Доказана универсальность комбинированного подхода в его применении к любым типам рабочих ионов и ионных каркасов различного химического состава, а также его эффективность при массовом компьютерном скрининге баз данных. Показано, что расчётная энергия миграции рабочего иона, определенная при помощи ТФП моделирования, как правило, оказывается ниже экспериментального значения,

в то время как при ВУС расчётах соотношение вычисленной и экспериментально определенной энергий миграции обратное.

2. ГТ метод анализа ионной проводимости впервые параметризован для рабочих ионов K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} ; с его помощью осуществлен скрининг базы неорганических структур ICSD и обнаружены 736 потенциальных катионных проводников. Для всех ионных проводников, имеющих в составе переходный металл с переменными степенями окисления, рассчитана теоретическая гравиметрическая ёмкость (C_g) и выявлены потенциальные катодные материалы: K_2CoO_2 ($C_g=317$ мАч/г), $Ag_{0.79}VS_2$ ($C_g=318$ мАч/г), $Mg_2V_2O_7$ ($C_g=306$ мАч/г), $MgNb_2O_6$ ($C_g=350$ мАч/г), $SrTi_2O_5$ ($C_g=306$ мАч/г), $SrCr_2O_4$ ($C_g=315$ мАч/г), $Ca_2Nb_2O_7$ ($C_g=284$ мАч/г). Информация по проводимости и теоретической ёмкости указанных соединений занесена в базу данных <https://batterymaterials.info>

3. Среди 736 потенциальных катионных проводников методами ВУС и ТФП выявлены 29 наиболее перспективных, обладающих низкими значениями энергии миграции рабочих ионов (E_m), в том числе: $K_2Al_2Sb_2O_7$ ($E_m=0.14$ эВ); $K_4V_2O_7$ ($E_m=0.39$ эВ); Ag_5KS_3 ($E_m=0.20$ эВ); Ag_8SiS_6 ($E_m=0.12$ эВ); $Mg_3Nb_6O_{11}$ ($E_m=0.41$ эВ); ZnM_2O_4 , $M=Fe$ ($E_m=0.54$ эВ), $M=V$ ($E_m=0.55$ эВ); $ZnLa_6T_2S_{14}$, $T=Si$ ($E_m=0.14$ эВ), Ge ($E_m=0.11$ эВ).

4. Обнаружено, что увеличение поляризуемости каркасного иона и уменьшение его электроотрицательности (ЭО) приводит к увеличению ионной проводимости. Для достижения максимальной проводимости разница в ЭО рабочего иона и иона окружения должна быть минимальной.

5. Комбинированный подход применен для анализа анионной проводимости в структурах типа перовскита, колумбита и молибдатах РЗЭ. Методом ТФП показано, что в перовскитах $LaMO_3$, $M=In$, Al ионная проводимость выше в фазах с индием ($E_m=1.72$ эВ), чем с алюминием ($E_m=2.79$ эВ), а допирование $LaInO_3$ ионами цинка с получением фазы $La_2InZnO_{5.5}$ улучшает проводящие свойства, понижая энергию миграции на 0.2 эВ. В колумбите $MgNb_2O_6$ доказано наличие только O^{2-} проводимости, что позволяет использовать магноколумбит в качестве твёрдого электролита для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В молибдатах Ln_2MoO_6 ($Ln=La, Nd, Pr$) доказана возможность миграции ионов кислорода с $E_m=0.85$ эВ, что, учитывая наличие также электронной проводимости в Ln_2MoO_6 ($Ln=La, Nd$), делает эти вещества возможными катодными материалами для ТОТЭ, тогда как Pr_2MoO_6 , обладающий исключительно ионной проводимостью может быть использован как твердый электролит. Все сделанные теоретические выводы были подтверждены экспериментально независимыми исследователями.

6. Комбинированный подход был использован для исследования диффузии ионов Li^+ в разупорядоченных оксидах со структурой каменной соли, и показано, что $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$

обладает лучшей Li^+ -проводимостью по сравнению с $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, что также согласуется с экспериментальными данными, полученными независимыми исследователями.

Список цитируемой литературы

1. Blatov V. A. // *Crystallogr. Rev.* - 2004. -V. 10. - P. 249–318.
2. Бацанов С. С. - АН СССР. - Сиб. отд-ние. 1962.
3. Urban A., Lee J., Ceder G. // *Adv. Energy Mater.* - 2014. - V. 4. -P. 1400478.
4. Kan W. H., Deng B., Xu Y., Shukla A. K., Bo T., Zhang S., Chen. G. // *Chem.* - 2018. - V. 4. - P. 2108–2123.
5. Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Ivanov-Schitz A. K., Dem'Yanets L. N. // *Solid State Ionics.* - 2008. -V. 179. -P. 2248–2254.
6. Amiel O., Frankel D. C., Wada H. // *J. Solid State Chem.* -1995. - V. 116.
7. Wada H., Amiel O., Sato A. // *Solid State Ionics.* - 1995. - V. 79. - P. 129–134 (1995).
8. Wada H. // *J. Alloys Compd.* - 1992. - V. 178. - P. 315–323.
9. Wada H., Onoda M. // *J. Less Common Met.* - 1991. - V. 175. - P. 209–217.
10. Fan Y.-H., Zeng H. Y., Jiang X. M., Zhang M. J., Liu B. W., Guo G. C., Huang J. S. // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56. - P. 962–973.
11. Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F. // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* - 1998. - V. 54. - P. 376–383.
12. Carcaly C., Ollitrault-Fichet R., Houphouët D., Eholié R., Flahaut J. // *Mater. Res. Bull.* - 1979. - V. 14. - P. 1497–1503.
13. Yoshiasa A. // *Mineral. J.* - 1989. - V. 14. - P. 293–298.
14. Murphy D. W., Chen H. S., Tell B. // *J. Electrochem. Soc.* - 1977. - V. 124. - P. 1268–1271.
15. Zhang Z., Kennedy J. H. // *J. Electrochem. Soc.* - 1993. - V. 140. - P. 2384–2390.
16. Li Q., Thangadurai V. // *J. Power Sources.* - 2011. - V. 196. -P. 169-178.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих публикациях:

Глава в монографии

1. Kabanov, A.A., **Morkhova, Y.A.**, Bezuglov, I.A., Blatov, V.A. Computational design of materials for metal-ion batteries // *Comprehensive Inorganic Chemistry III.* Elsevier. – 2021.

Статьи

2. Eremin, R.A., Kabanova, N.A., **Morkhova, Y.A.**, Golov, A.A., Blatov, V.A. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches // *Solid State Ionics.* – 2018. – V. 326. – P. 188-199.
3. **Морхова Е.А.**, Кабанов А.А., Блатов В.А. Моделирование ионной проводимости в неорганических соединениях с мультивалентными катионами // *Электрохимия.* – 2019. – Т. 55. – №. 8. – С. 762-777.

4. Egorova, A.V., Belova, K.G., Animitsa, I.E., **Morkhova, Y.A.**, Kabanov, A.A. Effect of zinc doping on electrical properties of LaAlO₃ perovskite // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – V. 8. – №. 1. – 20218103.
5. **Morkhova, Y.A.**, Kabanov, A.A., Leisegang, T. The theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for zinc-ion batteries // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – V. 1967. – №. 1. – 012059.
6. **Morkhova, Y.A.**, Rothenberger, M., Leisegang, T., Adams, S., Blatov, V.A., Kabanov, A.A. Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors - A Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125. – №. 32. – P. 17590-17599.
7. Egorova, A.V., **Morkhova, Y.A.**, Kabanov, A.A., Belova, K.G., Animitsa, I.E., Blatov, V.A., Pimenov, A.A., Korona, D.V. Oxygen ionic transport in LaInO₃ and LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75} perovskites: Theory and experiment // *Solid State Ionics*. – 2021. – V. 372. – 115790.
8. Semykina, D.O., **Morkhova, Ye.A.**, Kabanov, A.A., Mishchenko, K.V., Slobodyuk, A.B., Kirsanova, M.A., Podgornova, O.A., Shindrov, A.A., Okhotnikov, K.S., Kosova, N.V. Effect of transition metal cations on the local structure and lithium transport in disordered rock-salt oxides // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – V. 24. – №. 10. – P. 5823-5832.
9. Orlova, E.I., **Morkhova, Ye.A.**, Egorova, A.V., Kharitonova, E.P., Lyskov, N.V., Voronkova, V.I., Kabanov, A.A., Veligzhanin, A.A., Kabanova, N.A. The mechanism of conductivity in the rare earth layered Ln₂MoO₆ (Ln = La, Pr, Nd) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2022.

Тезисы докладов:

1. **Морхова, Е.А.**, Кабанова, Н.А., Блатов, В.А. Моделирование катионной проводимости в неорганических соединениях с мультивалентными катионами // XIV Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». — 2018. — С. 203
2. **Morkhova, E.A.**, Blatov, V.A. Combined crystallochemical and quantum-chemical methods for prediction of new Ag⁺-containing inorganic solid electrolytes // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. — 2019. — Vol. 6. — P. 372
3. **Морхова, Е.**, Еремин, Р.А., Блатов В.А. Моделирование Ag⁺-ионной проводимости в неорганических соединениях // Международная молодёжная научная конференция «XV Королёвские чтения», посвящённая 100-летию со дня рождения Д.И. Козлова. — 2019. — Т. 2. — С. 605-606
4. **Морхова, Е.** Моделирование Ag⁺-проводимости в S(Se)-содержащих неорганических соединениях // Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование». — 2019. — С. 146-149

5. Kabanov, A.A., **Morkhova, E.A.**, Leisegang, T., Nestler, T., Meutzner, F., Blatov, V.A. Identification of new high-valent ionic conductors by using combination of topological and DFT methods // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. — 2019. — Vol. 6. — P. 367
6. **Morkhova, Y.** Combination of data mining and DFT modeling of Ag-conductivity in S(Se)-containing inorganic compounds // Foundations of Crystallography. — 2019. — V. 75. — P. 331.
7. **Морхова, Е.А.**, Кабанов А.А., Блатов В.А., Ляйзеганг Т., Ротенберг М. Комбинирование кристаллохимического и квантово-химического методов для поиска Zn^{2+} -ионных проводников // 15-ое Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела». — 2020. — С. 191
8. Кабанов, А.А., **Морхова, Е.А.**, Ляйзеганг, Т. и др. Перспективные материалы для Zn-ионных аккумуляторов: анализ базы данных ICSD // X Национальная кристаллохимическая конференция. — 2021. — С. 152-153
9. **Морхова, Е.А.**, Ляйзеганг, Т., Кабанов, А.А., Блатов, В.А. Теоретический поиск мультивалентных халькоген-содержащих ионных проводников // X Национальная кристаллохимическая конференция. — 2021. — С. 259-260
10. **Morkhova, Ye.**, Kabanov, A., Leisegang, T., Rothenberger, M., Blatov, V. Combined crystallochemical and quantum-chemical search for new high-valent chalcogen-containing ionic conductors // Acta Cryst. — 2021. — Т. 77. — С. C1076.
11. **Morkhova, E. A.**, Kabanov, A.A., Leisegang, T., Blatov, V.A. Theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for multivalent metal-ion batteries // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». — 2021. — P. 145
12. Kabanov, A.A., **Morkhova, E. A.**, Kabanova, N.A., Leisegang, T., Blatov, V.A. Battery materials database: the results of a stepwise theoretical search for new solid ion conductors // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». — 2021. — P. 127
13. Семькина, Д.О., Шиндров, А.А., Подгорнова, О.А., Мищенко, К.В., **Морхова, Е.А.**, Кабанов, А.А., Косова, Н.В. Теоретическое и экспериментальное исследование диффузионных свойств DRX оксидов: $Li_{1+0.5x}Ti_xMn_{1-1.5x}O_2$ и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ // XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». — 2021. — С. 17
14. **Морхова, Е.А.**, Кабанов, А.А., Кабанова, Н.А., Блатов, В.А. База данных ионных проводников Battery Materials Database // XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». — 2021. — С. 52

15. **Morkhova, Ye. A.**, Koroleva, M.S, Egorova, A.O, Kabanov, A.A.,Blatov V.A. Oxygen ion transport in pure and Li/Cu-doping magnocolumbite// VI International Conference of Young Scientists 2021. - 2021. – С. 31

Свидетельства о государственной регистрации результатов интеллектуальной деятельности:

1. Кабанов, А. А., Шабалин, А. А., Шевченко, А. П., Блатов, В. А., **Морхова Е. А.**, Кабанова, Н. А., Карпухин, И. Ю. Battery Materials Database (BATTERYMATERIALS.INFO). Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2021621557 получен 20.07.2021.
2. Кабанов, А. А., **Морхова, Е. А.**, Кабанова, Н. А., Карпухин, И. Ю., Шабалин, А. А., Блатов, В. А. PATHFINDER: анализ ионной диффузии в кристаллах. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021663885 получен 25.08.2021

Благодарности

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность коллегам, друзьям и членам семьи, без участия которых написание данной работы не было бы возможно. Особую благодарность автор выражает научному руководителю д.х.н. Блатову В.А. и к.ф.-м.н. Кабанову А.А. за постановку задач и помощь в их решении, подготовку текста работы и всестороннюю поддержку; а также сотруднику МНИЦТМ, к.х.н. Кабановой Н.А., PhD Ляйзегангу Т. (Фрайбергская Горная Академия) и Штефану Адамсу (Национальный Университет Сингапура) за помощь в выполнении теоретического анализа. Автор признателен сотрудникам ИХТТМ СО РАН к.х.н. Шиндрову А.А., к.х.н. Семькиной Д.О. и д.х.н. Косовой Н.В., ИВТЭ УрО РАН д.х.н. Анимиче И.Е. и аспиранту Егоровой А.В., ИХ КНЦ УрО РАН к.х.н. Королевой М.С. и сотруднику физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова к.ф.-м.н. Орловой Е.И. за выполнение экспериментальных работ.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
24.2.377.03 (Д 212.217.05) при ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
(протокол № 6 от 05 июля 2022 г.)
Заказ №. Тираж 100 экз.
Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244