

ФГАОУ ВО «САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА» (Самарский
университет) и ФГБОУ ВО «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ».

На правах рукописи



Морхова Елизавета Александровна

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

1.4.4 Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Блатов Владислав Анатольевич

Самара – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. Требования к металл-ионным аккумуляторам.....	13
1.1.1. Требования к основным компонентам МИА.....	15
1.2. Твёрдооксидные топливные элементы.....	18
1.3. Предпосылки высокой ионной проводимости в кристаллических структурах	19
1.4. Основные классы кристаллических ионных проводников.....	23
1.4.1. Одновалентные катионные проводники.....	23
1.4.2. Одновалентные анионные проводники.....	25
1.4.3. Мультивалентные катионные проводники.....	26
1.4.4. Мультивалентные анионные проводники.....	27
1.5. Области применения кристаллических ионных проводников.....	29
1.6. Экспериментальные методы анализа ионной проводимости.....	29
1.7. Основные методы моделирования ионной проводимости.....	33
1.7.1. Кристаллохимический анализ ионного транспорта.....	33
1.7.2. Метод валентных усилий связи.....	35
1.7.3. Методы классической молекулярной динамики и кинетического Монте- Карло.....	38
1.7.4. Квантово-химическое моделирование ионного транспорта в твёрдых телах.....	40
1.8. Программные пакеты для моделирования.....	43

1.8.1. Геометрико-топологический анализ ионной проводимости	43
1.8.2. Расчёт энергий миграции методом валентных усилий связи	45
1.8.3. Моделирование методами классической молекулярной динамики и кинетического Монте-Карло	46
1.8.4. Расчёт энергий миграции при помощи теории функционала плотности..	46
1.9. Результаты моделирования ионной проводимости в твердых телах	47
1.10. Сравнение результатов моделирования и эксперимента	50
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Подготовка данных для теоретического анализа	54
2.2. Объекты исследования	56
2.2.1. Катионные проводники	56
2.2.2. Анионные проводники	56
2.3. Кристаллохимический метод анализа	57
2.3. Анализ методом валентных усилий связи.....	59
2.4. Моделирование ионной диффузии методом теории функционала плотности .	60
Глава 3. Результаты и обсуждение	63
3.1. Одновалентные катионные проводники	63
3.1.1. Анализ Li^+ диффузии в разупорядоченных структурах типа оксидов каменной соли.....	63
3.1.2. Теоретический поиск новых K^+ -ионных проводников	64
3.1.3. Теоретический поиск новых Ag^+ -ионных проводников	66
3.2. Мультивалентные катионные проводники	68
3.2.1. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} -ионные проводники среди сложных оксидов	68

3.2.2. Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ -ионные проводники среди сложных халькогенидов ..	73
3.3. Новые кислород-ионные проводники.....	74
3.3.1. Анализ O ²⁻ -ионной диффузии в структурах типа перовскита ABO ₃	74
3.3.2. Анализ O ²⁻ -ионной проводимости в молибдатах РЗЭ	76
3.3.3. Анализ O ²⁻ -ионной проводимости в колумбите MgNb ₂ O ₆	78
3.4. Взаимосвязь химического состава, особенностей кристаллической структуры и ионной проводимости в изученных соединениях	79
3.5. Имплементация полученных результатов в интерактивной базе данных batterymaterials.info	81
3.6. Сравнение результатов ВУС и ТФП моделирования с экспериментом	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	87
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	88
ПРИЛОЖЕНИЕ	118

ВВЕДЕНИЕ

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 находящих 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 Ln_2O_3 - 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 д.х.н. Анимицей И.Е. и аспирантом Егоровой А.В. (синтез перовскитоподобных структур и измерения проводимости при изменении парциального давления кислорода в перовскитах, магноколумбите и молибдатах РЗЭ), ИХ КНЦ УрО РАН к.х.н. Королевой М.С. (синтез магноколумбита и измерения проводимости методом иммитанс-спектроскопии в нем), ИХТТМ СО РАН к.х.н. Шиндровым А.А., к.х.н. Семькиной Д.О. и д.х.н. Косовой Н.В. (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 к.ф.-м.н. Орловой Е.И. (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 российских 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 «Методы теоретического прогнозирования материалов с заданными физическими свойствами» (договор № 14.B25.31.0005), Российского Научного Фонда «Теория, методы моделирования и направленный поиск новых высоковалентных ионных проводников методами кристаллохимического анализа и квантово-механического моделирования» (проект № 19-73-10026) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований «Комбинированные методы прогнозирования ион-проводящих материалов нового поколения: разработка и экспериментальное тестирование» (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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Требования к металл-ионным аккумуляторам

МИА представляют собой устройства, в которых энергия химической реакции обратимо преобразуется в электрическую энергию. МИА состоит из одной или нескольких электрохимических ячеек, которые включают в себя три основных компонента: два электрода (катод и анод) и ТЭЛ. При заряде ячейки рабочие ионы начинают переходить от катода к аноду, при разряде – в обратном направлении.

Эффективность работы МИА оценивается следующими критериями:

1) Рабочее напряжение электрохимической ячейки (E , В), иначе называемое электродвижущей силой (ЭДС), которое может быть выражено следующим образом [1]:

$$\Delta G_r^0 = -zFE, \quad (1)$$

где ΔG_r^0 – свободная энергия Гиббса электрохимического процесса (Дж), z – переносимый заряд, F – постоянная Фарадея (26805 мА×ч).

Кроме того, E может быть вычислено как разность электродных потенциалов материалов катода и анода: $E = E_{\kappa} - E_{\alpha}$.

С термодинамической точки зрения E также определяется уравнением Нернста [2]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + g(\theta - 0.5), \quad (2)$$

где E^0 – стандартный равновесный потенциал электрохимического процесса, θ – степень интеркаляции (процесс интеркаляции начинается от $\theta=0.5$, при этом $0 < \theta < 1$), g – параметр, значение которого определяется механизмом, протекающим в ячейке.

2) Ёмкость аккумулятора (C) – максимально возможное накапливаемое количество электричества, отнесенное либо к единице веса (гравиметрическая ёмкость, Ач/кг), либо к единице объёма (объёмная ёмкость, Ач/м³) аккумулятора.

Теоретическую гравиметрическую ёмкость электродных материалов аккумулятора (C_g) можно вычислить согласно уравнению Фарадея:

$$C_g = \frac{n \times F}{M}, \quad (3)$$

где n – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе, M – молярная масса вещества.

Объёмная ёмкость (C_v) связана с гравиметрической следующим соотношением:

$$C_v = C_g \times \rho, \quad (4)$$

где ρ – плотность материала.

3) Кулоновская эффективность ($KЭ$), представляющая собой часть заряда, которая может быть извлечена из аккумулятора после совершения полного цикла заряда. $KЭ$ показывает обратимость процесса накопления энергии и, следовательно, деградацию аккумулятора и может быть вычислена как отношение ёмкостей на разряде ($C_g(pз)$) и заряде ($C_g(з)$):

$$KЭ = \frac{C_g(pз)}{C_g(з)} \times 100\%, \quad (5)$$

4) Любой необратимый процесс уменьшает $KЭ$ [3]. В этой связи, необходимо учитывать число циклов заряд/разряд аккумулятора, при которых ёмкость аккумулятора уменьшается не больше, чем на 80% от первоначальной.

5) Энергоёмкость аккумулятора (плотность энергии), которая определяется как произведение величин рабочего напряжения и ёмкости аккумулятора и может

быть отнесено либо к единице веса (Втч/кг), либо к единице объёма (Втч/м³) аккумулятора.

6) Ток нагрузки, обозначаемый как $C \cdot nC$ – сила тока, при которой аккумулятор полностью разрядится за n часов (n – целое число).

7) Интервал рабочих температур, при которых аккумулятор остаётся работоспособным.

8) Саморазряд – явление, при котором происходит необратимая потеря ёмкости из-за наличия побочных реакций.

9) Стоимость аккумулятора, определяющаяся основными компонентами и расходными материалами, а также производством и сборкой коммерциализируемого продукта.

10) Безопасность, нетоксичность и доступность компонентов аккумулятора.

1.1.1. Требования к основным компонентам МИА

Электролит в МИА должен удовлетворять следующим критериям:

1) Широкое окно стабильности, определяющееся диапазоном рабочих потенциалов, при которых не происходит побочных реакций с участием ТЭЛ.

2) Высокая ионная проводимость (σ) и низкие значения энергии активации диффузии (E_a) рабочих ионов. Диффузия рабочих ионов представляет собой миграцию данного иона из одной кристаллографической позиции в другую внутри противоположно заряженного каркаса из других ионов и может быть оценена коэффициентом диффузии (D), описываемым уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \times \exp(-E_a/kT), \quad (6)$$

где D_0 – аппроксимированная величина коэффициента диффузии при бесконечно большой температуре.

В общем виде проводимость описывается соотношением:

$$\sigma = n \times q \times u, \quad (7)$$

где n – концентрация подвижных частиц, q – заряд рабочих ионов и их подвижность u [4].

Высокими значениями ионной проводимости считаются значения в пределах 10^{-1} - 10^{-3} См/см ($\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) при комнатной температуре (например, RbAg_4I_5 – 0.27 См/см при 25 °С [5], $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ - 1.46×10^{-3} См/см при 25 °С [6], Ag_6IWO_4 - 0.047 См/см при 25 °С [7], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ - 1×10^{-3} См/см при 22 °С [8]).

- 3) Низкая электронная проводимость (менее 10^{-9} См/см).
- 4) Химическая стабильность, безопасность, негорючесть, нетоксичность, доступность.

Катод в МИА представляет собой материал, в котором рабочие ионы могут интеркалировать/деинтеркалировать в процессе заряда/разряда. Катодный материал должен отвечать следующим требованиям:

- 1) Наличие активного переходного металла с переменными степенями окисления в своём составе (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W).
- 2) Высокая теоретическая ёмкость. Обычно перспективными катодными материалами считаются вещества, имеющие гравиметрическую ёмкость выше 160 мА×ч/г.
- 3) Высокий рабочий потенциал (около 3 В) [9].
- 4) Одновременно высокие значения ионной и электронной проводимостей.
- 5) Незначительные объёмные изменения при электрохимическом процессе.

Основные требования, предъявляемые к анодным материалам МИА, включают в себя:

- 1) Высокие теоретическая ёмкость и электронная проводимость.
- 2) Отсутствие инкапсуляции - образования дендритов, покрывающих изолирующей пленкой анодный материал.
- 3) Предпочтительно слоистые структуры.

4) Низкий рабочий потенциал.

5) Безопасность и относительная простота получения материала.

Перечисленные требования должны приниматься во внимание при теоретическом поиске и моделировании проводящих материалов для МИА.

В настоящее время в ЛИА типичными ТЭЛ являются [10]:

- структуры семейства LISICON ($\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$), относящиеся к ромбической симметрии (пр.гр. *Pnma*) и имеющие невысокие значения проводимости в чистом виде ($\sim 10^{-6}$ См/см при 25 °С). Допирование структур приводит к заметному увеличению ионной проводимости до $\sim 2 \times 10^{-2}$ См/см при комнатной температуре (например, $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) [11].

- структуры типа граната ($\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$, $\text{M}=\text{Te}, \text{W}$; $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), наибольшую популярность среди которых получила группа LLZO: $\text{Li}_3\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с проводимостью 3×10^{-4} См/см при 25 °С [12].

- структуры типа перовскита - $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) с проводимостью от 10^{-3} См/см при комнатной температуре [13].

- структуры Li_3XE_4 ($\text{X}=\text{P}, \text{V}$; $\text{E}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$), наилучшие значения проводимостей которых принадлежат легированным составам LiPON (10^{-5} См/см) [14].

В качестве положительных электродов используются слоистые оксиды LiMO_2 , $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ и их производные $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$; шпинелеподобные $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, структуры типа таворита LiMPO_4F , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$; некоторые бораты LiMBO_3 , $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; а также фосфаты со структурой типа оливина LiMPO_4 , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ [15].

Анодными материалами ЛИА являются углеродные материалы (графит, углеродные нанотрубки, «жесткий» углерод), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 и различные сплавы (например, $\text{LiAl}, \text{Li}_{4.4}\text{Si}$) [16].

1.2. Твёрдооксидные топливные элементы

Топливными элементами называют устройства, в которых химическая энергия топлива преобразуется в электрическую с КПД более 70% [17]. Основная классификация топливных элементов определяется типом электролита. В качестве электролита могут выступать водные растворы, щелочи, фосфорная кислота, полимеры и твёрдые электролиты. Топливный элемент с твёрдым электролитом обладает преимуществами перед другими типами, в частности [9]:

- дешёвизной из-за отсутствия необходимости использования платинового катализатора, применяемого для токообразующих процессов (электрохимические восстановление кислорода и окисление топлива);

- высокими значениями удельной мощности (мощность устройства, отнесенная к единице веса) за счёт высоких температур, обеспечивающих высокие скорости реакций на электродах.

- работой на любых видах топлива, включая уголь и природный газ без предварительной обработки;

- безопасностью благодаря отсутствию жидкости, бесшумностью и экологичностью.

Наиболее широко используемым ТЭЛ является электролит с кислород-ионной проводимостью, при этом топливный элемент называется твёрдооксидным топливным элементом (ТОТЭ). ТОТЭ состоят из таких же основных компонентов, как и МИА (ТЭЛ, катод и анод), однако отличаются тем, что электрическая энергия вырабатывается до тех пор, пока топливо и окислитель не перестанут поступать из внешнего источника. При этом химический состав компонентов ТОТЭ не изменяется.

В настоящее время в области ТОТЭ сформированы основные направления по поиску ТЭЛ и материалов электродов с меньшей стоимостью и меньшими рабочими температурами, чем у широко используемых оксидов РЗЭ со структурным типом флюорита (CaF_2), анионная проводимость которых проявляется только при

температурах ~ 900 °С и выше [18]. Наиболее предпочтительными веществами в качестве компонентов ТОТЭ считаются высокоплотные керамические материалы с низкими температурами спекания и высокой относительной плотностью, которая определяется как отношение экспериментальной плотности структуры к теоретической. Высокая плотность обеспечивает непрерывность проводимости на границе зерен в таких материалах [19]. Кроме того, для ТЭЛ в ТОТЭ, помимо высокой ионной проводимости ($\sim 10^{-3}$ См/см) при более низких рабочих температурах ($T < 800$ °С), необходимы высокая стабильность при низких парциальных давлениях кислорода и в среде оксидов углерода без образования карбонатов, а также отсутствие фазового перехода, приводящего к структурным изменениям.

Большинство известных кислород-проводящих веществ являются смешанными проводниками, в которых проводимость складывается из электронной и ионной составляющих, что определяет их принадлежность к катодным материалам. Поиск материалов с исключительно ионной проводимостью является актуальной задачей в группе кислородных проводников, т.к. именно они являются ТЭЛ в ТОТЭ.

1.3. Предпосылки высокой ионной проводимости в кристаллических структурах

Высокая ионная проводимость осуществляется посредством диффузии рабочих ионов по кристаллической структуре. Ионная проводимость может обеспечиваться как диффузией различных катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} и т.д.), так и анионов (F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} и т.д.). Существуют ионные проводники, в которых носителями заряда являются сразу несколько рабочих ионов, например, Li^+ и Na^+ [20], K^+ и Na^+ [21] (сокатионная проводимость). В СИП для ТОТЭ встречаются случаи, когда наблюдается смешанная катионно-анионная проводимость с рабочими ионами O^{2-} и H^+ [22].

Для совершения перехода из одной позиции в другую рабочий ион преодолевает миграционные энергетические барьеры, величина которых учитывается в критериях наличия заметной ионной проводимости в твёрдом теле:

1. Количество кристаллографических позиций, пригодных для размещения подвижного иона, должно превышать количество самих ионов.

2. Энергия образования вакансий и энергия миграции, должны быть малы.

Энергия активации диффузии E_a в общем виде определяется двумя слагаемыми: энергией миграции E_m и энергией образования вакансий E_v [23].

$$E_a = E_m + E_v, \quad (8)$$

Энергия образования вакансий зависит от наличия/отсутствия собственных вакансий в структуре, и, соответственно, чем их больше, тем меньший вклад в энергию активации оказывает энергия образования вакансий. Энергию образования вакансий для рабочего иона, который является катионом или анионом (в нашем случае кислород), можно рассчитать следующим образом [23]:

$$E_v (M^{n+}) = |E_{def} - E_M - E_{bulk}|, \quad (9)$$

$$E_v (O^{2-}) = |E_{def} - E_{O_2}/2 - E_{bulk}|, \quad (10)$$

где E_{bulk} и E_{def} - полные энергии исходной и структуры с введенной вакансией, E_M , E_{O_2} - удельные энергии, приходящиеся на один атом в кристаллической решетке чистого металла и молекулу O_2 , соответственно.

Энергия миграции, определяемая геометрией структуры и силой связей каркаса с рабочим ионом, равна энергии барьера миграции, преодолеваемого при перемещении рабочего иона из одной кристаллографической позиции в другую (рис. 1).

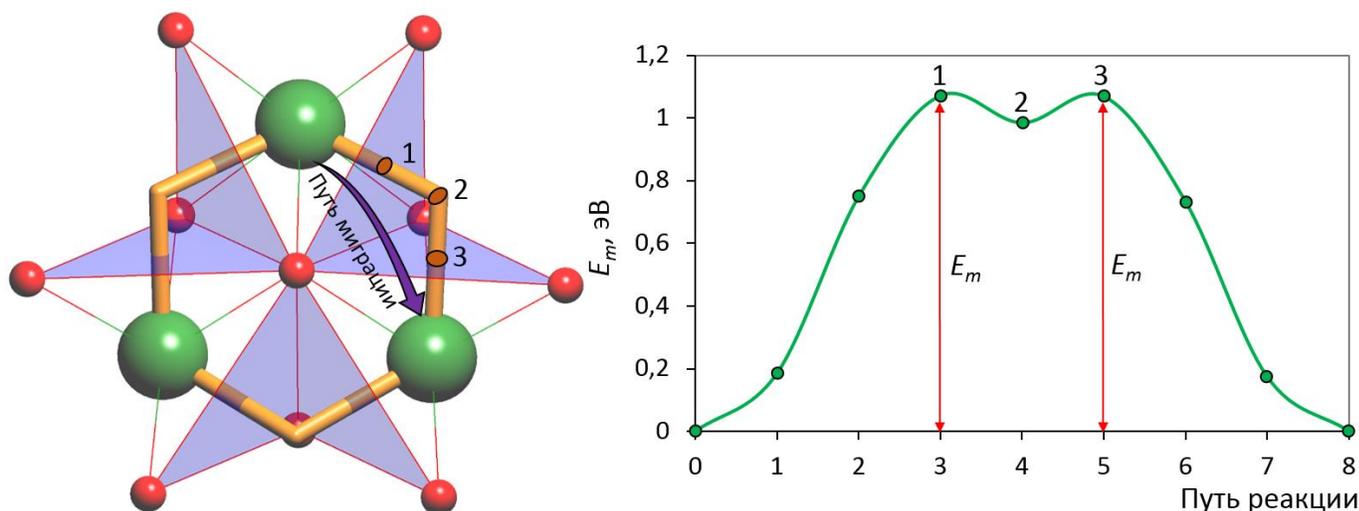


Рис. 1. Путь миграции рабочего иона (Mg^{2+} в Mg_6MnO_8 , ICSD код: 82182) из одной кристаллографической позиции в другую (слева) и профиль энергетического барьера, затрачиваемого на данный переход (справа).

3. Необходимо наличие бесконечной сетки каналов, доступных для диффузии иона.

С геометрической точки зрения миграция ионов возможна при наличии достаточно больших (доступных для рабочих ионов) пустот и каналов, которые образуют миграционную карту. Размерность карты миграции может быть 1D, 2D или 3D, т.е. карта может быть бесконечна (периодична) в одном, двух или трёх направлениях, соответственно (рис. 2) [24]. 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. В случае 1D проводников есть вероятность неперодической диффузии ввиду наличия каких-либо структурных дефектов, прерывающих миграционную карту.

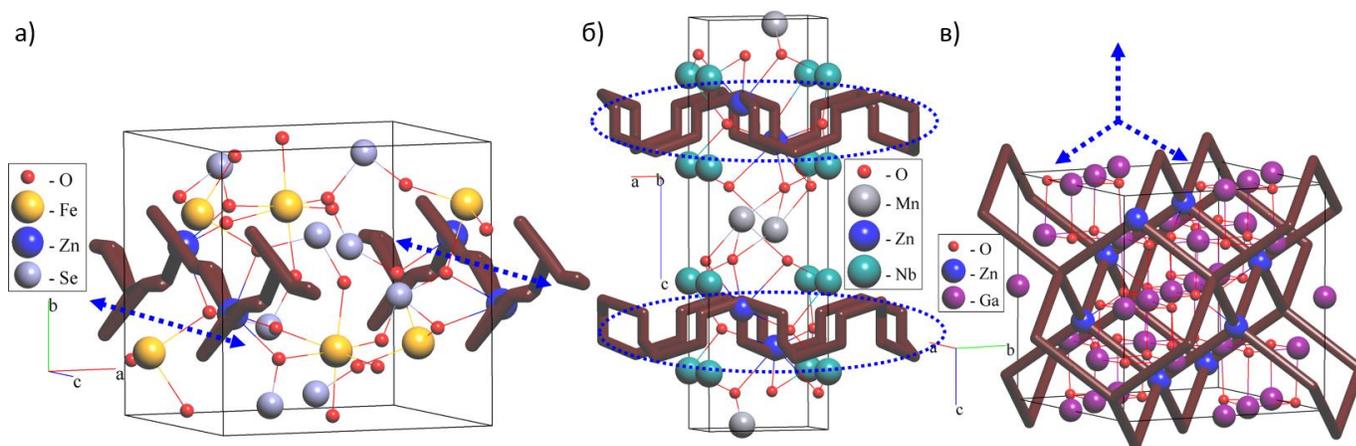


Рис. 2. Слева направо 1D (в виде цепей), 2D (в виде слоёв) и 3D (в виде каркаса) карты миграции Zn^{2+} (коричневые линии) в структурах (а) $ZnFe_2(SeO_3)_4$, (б) $Zn_2Mn_2Nb_2O_9$ и (в) $ZnGa_2O_4$, соответственно.

Миграция иона в структуре без разупорядочения, в которой каждый атом имеет полную заселенность, возможна благодаря наличию точечных дефектов [25]. Первым описанным типом точечных дефектов являются Френкелевские дефекты, при которых часть катионов при внешнем воздействии покидают свои кристаллографические позиции, переходя в междуузлия. В результате образуется равное количество междуузельных катионов и вакансий [26]. Такой тип дефектов характерен для галогенидов серебра ($AgCl$, $AgBr$, AgI [4, 27]). В галогенидах щелочноземельных металлов фигурируют антифренкелевские дефекты, при которых в равных количествах находятся анионные вакансии и, соответственно, междуузельные галоген-анионы (SrF_2 [28, 29], CaF_2 [30]). Другой тип точечных дефектов – дефекты по Шоттки [26]. При таком типе дефектов равное число катионов и анионов в структуре покидают свои кристаллографические позиции, переходя к поверхности кристалла. При этом создаются катионные и анионные вакансии с соблюдением принципа электронейтральности. Такой тип дефектов характерен для различных щелочногалогидных соединений (например: Li_3OCl [31, 32], $Li_{3-x}Na_xOCl_{1-y}Br_y$ [33]). В обоих случаях концентрация дефектов увеличивается с температурой, что приводит к более высокой скорости диффузии ионов.

Известным приёмом по увеличению ионной проводимости является допирование структуры, заключающееся во введении примесных атомов [26]. Существует несколько возможных путей допирования: замещение атомов металла в структуре каркаса другими металлами с той же валентностью и схожими размерами (изовалентное допирование, приводящее к расширению ячейки и увеличению свободного пространства и, тем самым, облегчающее диффузию рабочего иона), металлами с другим значениями валентности и отличающимися размерами (гетеровалентное допирование, вызывающее образование дополнительных вакансий) и создание границы раздела фаз, приводящей к высокой концентрации дефектов в некоторых областях структуры (гетерогенное допирование). Так, например, в обзоре [34] представлено допирование по изовалентному и гетеровалентному механизму в структурах типа NASICON. Все описанные варианты допирования привели к увеличению Na^+ -ионной проводимости в структурах $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Гетерогенное допирование проявляется в твёрдых растворах. Например, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LiI}$ ионы лития адсорбируются на поверхности оксида алюминия, что приводит к увеличению концентрации вакансий в подрешетке Li [35].

1.4. Основные классы кристаллических ионных проводников

Классификация кристаллических ионных проводников может быть проведена по типу рабочего иона на одно- или мультивалентные, при этом проводники могут быть как катионными, так и анионными.

1.4.1. Одновалентные катионные проводники

Как известно, одним из первых ионных проводников с высокой проводимостью (0.27 См/см при 25 °С) был RbAg_4I_5 , содержащий одновалентные рабочие катионы Ag^+ [5]. В дальнейшем была обнаружена высокая проводимость чистого йодида серебра, обусловленная присутствием $\alpha\text{-AgI}$ фазы, в которой формируется связанная сетка каналов миграции серебра. С целью получения новых

СИП в йодид серебра стали внедрять серу, получая при этом бинарные соли AgI-Ag₂S с широкой областью отклонения от стехиометрии (48-53 мол. % Ag₂S) [4], впоследствии перейдя на полностью халькоген-содержащие материалы. Таким образом, основными классами серебро-проводящих структур стали галогенидные и халькогенидные соединения. В настоящее время известно большое количество Ag⁺-ионных проводников, что представляет интерес для поиска закономерностей, влияющих на значения ионной проводимости. Наиболее изученными структурами среди Ag⁺-ионных СИП являются: аргиродиты (Ag₇PSe₆ [36]; Ag₇SiS₅I [37]; Ag₈SiSe₆ [38]; Ag_{6.69}GeSe₅I_{0.69} [39]; Ag_{12-n}Mⁿ⁺S₆ (M=Ti, Nb, Ta) [40] и т.д.), структуры типа NASICON (Ag_{3-2x}Ta_xAl_{2-x}(PO₄)₃ [41]; AgM₂(PO₄)₃, M - Ge, Hf, Sn, Ti, Zr [42]; Ag_{1-x}Mg_{1-x}M_{1+x}(MoO₄)₃, M - Al, Sc [43]; Ag_{1+x}Ti_{2-x}M_x(PO₄)₃, M - Nb, Ga и AgTi_{2-x}Zr_x(PO₄)₃ [44] и т.д.) и стёкла (Ag₂S-GeS₂-AgI [45]; AgGeSe [46]; AgI-Ag₂O-V₂O₅ [47] и т.д.).

Всплеск в области исследования ЛИА начался с работы группы Джона Гуденафа в 1980 г., в которой был представлен катодный материал LiCoO₂ [48]. Сейчас LiCoO₂ как катодный материал практически не применяется ввиду дороговизны и токсичности кобальта. В настоящее время основными коммерциализируемыми литиевыми проводниками являются LiMn₂O₄ (LMO) [49], LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) [50], LiFePO₄ (LFP) [51], LiMnPO₄ (LMP) [52], LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) [53], LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) [54].

Одной из основных проблем ЛИА считается увеличение их стоимости вследствие истощения литиевых ресурсов. Сейчас особое внимание уделяется поиску структурно родственных популярным литиевым СИП щелочнокатионных проводников [55]. Для крупномасштабных и экономически эффективных систем хранения энергии предлагается замена на нетоксичные и недефицитные натрий- (НИА) [56] и калий-ионные аккумуляторы (КИА) [57]. Особое внимание уделяется НИА. Некоторые компоненты НИА уже коммерциализируются, например, катодный

материал $\text{Na}_a\text{Ni}_{(1-x-y-z)}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ [58]. Во многих работах по КИА отмечается высокое рабочее напряжение в ячейке [59]. Также для ионов Na^+ и K^+ ожидаются более высокие подвижности за счет более слабого взаимодействия с анионами проводящего каркаса, чем в случае ионов Li^+ [59].

В литературе также описана проводимость по ионам рубидия и цезия. Ввиду больших ионных радиусов ($r_{\text{Rb}^+} = 1.49 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cs}^+} = 1.65 \text{ \AA}$) их проводимость заметна только при повышенных температурах ($\sim 10^{-2} \text{ См/см}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в структурах $\text{Rb}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M}=\text{Ge, Si, Ti}$; $\text{Cs}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ [60, 61]).

К группе одновалентных катионных проводников относятся и отдельный класс веществ, в которых присутствует ионная проводимость за счёт движения протонов – протонная проводимость. Протонная проводимость может проявляться как в неорганических, так и в органических структурах. Неорганические материалы, в которых осуществляется протонная проводимость, главным образом применяются в качестве твердых электролитов в ТОТЭ и в электролизёрах водяного пара. Более подробно мы их не рассматриваем, так как механизм проводимости в них отличается от проводимости по ионам металла.

1.4.2. Одновалентные анионные проводники

В настоящее время среди одновалентных анионных проводников наиболее широко описаны F^- -анионные проводники. Самыми распространенными среди них являются галогениды щелочноземельных металлов со структурой типа флюорита (CaF_2) и редкоземельных металлов со структурой типа тисонита (CeF_3) [62, 63]. Многие авторы отмечают перспективы фтор-ионных аккумуляторов, поскольку они обладают более высокой теоретической плотностью энергии и ёмкостью на 50 % выше литий-воздушных аккумуляторов [64].

Помимо F^- -анионной проводимости, проводились исследования в области хлор-ионных проводников. Однако, широкого распространения они не получили ввиду низких значений проводимости вследствие стерических затруднений [9].

Наибольший успех при поиске Cl-проводящих СИП принадлежит группе соединений со структурным типом котуннита PbCl_2 (пр.гр. $Pnma$) с ионной проводимостью $\sim 10^{-4}$ См/см при 700 °С.

1.4.3. Мультивалентные катионные проводники

За последние десятилетия возник особый интерес к МИА, в которых рабочим ионом будет являться высоковалентный катион. Одной из первых работ был магний-ионный аккумулятор, подробно описанный в работе группы Дорона Аурбаха [65]. Основными преимуществами таких аккумуляторов считаются высокая теоретическая ёмкость, дешевизна и безопасность. Объёмная ёмкость мультивалентных катодных материалов существенно выше, чем литиевых (в ~ 2.5 раза для магниевых и цинковых, в ~ 4 раза для алюминиевых) [66], при том, что стоимость их ниже более, чем в 50 раз (рис. 3).

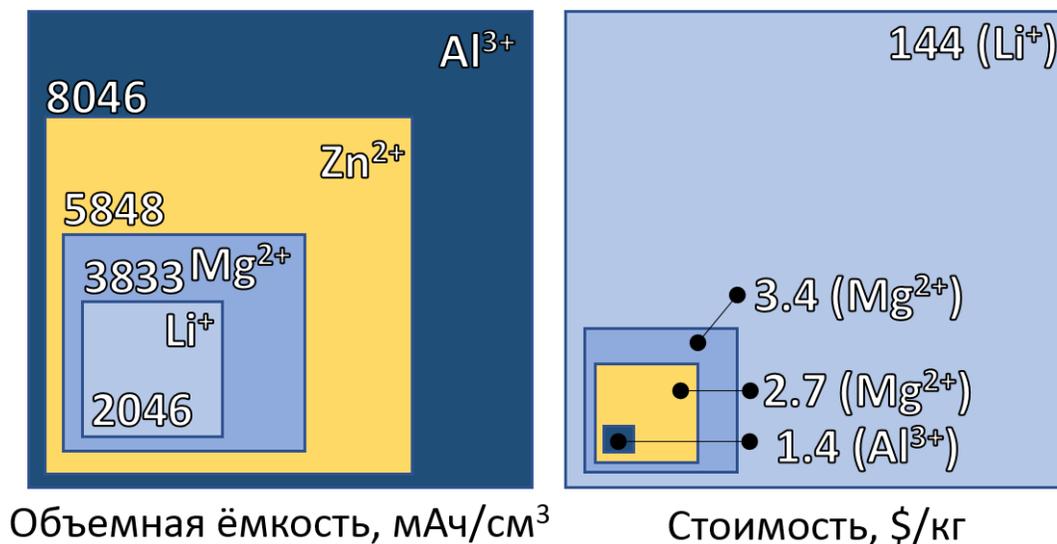


Рис. 3. Сравнение объёмных ёмкостей и стоимостей лития, магния, цинка и алюминия в расчёте на 1 кг чистого металла.

Отмечается и повышенная катионная проводимость мультивалентных ионов в некоторых изоструктурных соединениях в сравнении с литиевыми аналогами. Ионная проводимость для всех структур типа NASICON: $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{MZr}_4(\text{PO}_4)_6$

($M=Mg^{2+}, Zn^{2+}$) имеет порядок 10^{-3} См/см, однако такая проводимость для литиевой структуры измерена при значительно большей температуре, чем в СИП с мультивалентными катионами [4, 67]. В работе [68] измерена проводимость кристаллического ортофосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2$, которая составила 2×10^{-3} См/см при комнатной температуре. Ортофосфат лития Li_3PO_4 имеет проводимость на три порядка ниже (2.3×10^{-6} См/см при комнатной температуре) [69].

1.4.4. Мультивалентные анионные проводники

В настоящее время среди мультивалентных анионных проводников наиболее популярны кислород-ионные СИП, реже встречаются сульфид-ионные проводники. Большая часть данной группы проводников являются проводящими только при повышенных температурах (900-1000 °С), что может привести к быстрой деградации материала. Сейчас особый интерес представляют анионные проводники, в которых проводимость обнаруживается при температурах ниже 800 °С.

Выделяют основные структурные типы, в которых наблюдается высокая кислород-ионная проводимость:

- структуры типа флюорита – наиболее изученный класс веществ. Интенсивные исследования кислород-ионной проводимости начались в 80-ых годах прошлого столетия с оксида ZrO_2 , допированного другими оксидами Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 [70]. Данные структуры являются высокотемпературными проводниками при ~900 °С, из-за чего подвергаются деградации свойств.

- перовскитоподобные структуры (ABO_3) – в данных структурах наблюдается высокие значения проводимостей ($>10^{-2}$ См/см) при 600 °С (например: $La(Ga,Co)O_3$ [71]).

- структуры типа браунмиллерита ($A_2B_2O_5$) – наибольшее распространение получили структуры, в которых В-металлом является Fe^{2+} . Однако, для таких структур характерны термодинамическая нестабильность и высокая реакционная

способность с CO_2 и H_2O . Для стабилизации таких структур применяется гетеровалентное замещение (например: $\text{CaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2.5+\delta}$ [72]).

- фазы Ауривиллиуса (BIMEVOX , $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_x]$) – имеют высокие значения ионной проводимости ($>10^{-3}$ См/см при $300\text{ }^\circ\text{C}$, например: $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ [73]), но ограничены в использовании ввиду нестабильности Bi-содержащих фаз в восстановительных средах.

- структуры типа $\beta\text{-SnWO}_4$ (LAMOX , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) – также как и перовскиты являются перспективным классом веществ с проводимостью от 10^{-2} См/см при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ [74].

- структуры типа пирохлора ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) – считаются перспективными проводящими материалами ввиду высокого содержания кислорода; в них наблюдается высокая проводимость при более низких температурах $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ (например: $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеет проводимость $\sim 10^{-2}$ См/см при $440\text{ }^\circ\text{C}$) [75].

Поиск других структурных типов с проводимостью в области температур ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ является актуальной задачей электрохимии. За последние десятилетие обнаруживаются новые семейства, например: колумбиты (MNb_2O_6 , М – двухвалентный металл) [76], различные системы бинарных оксидов, проводимость в которых еще до конца не исследована.

Стоит отметить, что большая часть описанных структур - смешанные электрон-ионные проводники.

Сульфидная проводимость долгое время считалась невозможной. Тем не менее, она была обнаружена в твёрдых растворах $\text{MeS-Ln}_2\text{S}_3$ (Me - Ca, Ba; Ln – лантаноиды) [77]. Общая проводимость данных структур, складывающаяся из электронной и ионной составляющих, равна $\sim 10^{-2}$ См/см при $600\text{ }^\circ\text{C}$, как например для BaTm_2S_4 [78].

1.5. Области применения кристаллических ионных проводников

Устройства, в которых химическая энергия вещества преобразуется в электрическую при протекании окислительно-восстановительных процессов, называют химическими источниками тока (ХИТ). По характеру их работы ХИТ делятся на две категории: первичные источники тока (гальванические элементы с одноразовым использованием веществ) и вторичные источники тока (аккумуляторы с многоразовым действием, в которых ОВР протекают обратимо). В настоящее время вторичные ХИТ, к которым относятся МИА, становятся более популярными, чем первичные. С тех пор, как компания SONY в 1991 году выпустила первый ЛИА, данные аккумуляторы стали основными источниками питания для портативных мобильных телефонов и компьютеров благодаря их высокой плотности энергии и длительному сроку службы [79]. С 2009 г. ЛИА используются в качестве источников питания электротранспорта. В настоящее время основными возможными альтернативами ЛИА считаются магний- и натрий-ионные аккумуляторы [80].

Протонные проводники широко используются в производстве электролизеров, топливных элементов, датчиков и других устройств [81].

Наиболее используемыми анионными проводниками являются кислород-ионные, реже смешанные фтор-кислородные проводящие материалы [82]. Основное их назначение – компоненты топливных элементов, газовых насосов, сенсоров [83].

1.6. Экспериментальные методы анализа ионной проводимости

Все методы измерения проводимости разделяют на две большие группы, в зависимости от того, используются ли в них электроды (контактные методы) или нет (бесконтактные методы).

Для проведения измерений контактным методом используют обратимые и реже необратимые электроды. Обратимые (блокирующие) электроды обратимы по отношению к частицам, переносящим заряд, т.е. сам электрод содержит проводящий

ион. Например, для галогенидов серебра в качестве обратимого электрода выбирается само серебро - сетка, напыление, амальгама серебра и т.д., для литиевых проводников используется литиевая фольга. В качестве необратимых (индифферентных) электродов используются благородные металлы, которые инертны по отношению к рабочим ионам. Особое внимание во всех контактных методах уделяется учёту сопротивления на границе фаз электрод-электролит - Z_k (сопротивление гетерофазного контакта), обуславливаемое поляризационными эффектами. Выделяют основные виды поляризации:

- *концентрационная поляризация*, когда отличаются концентрации рабочего иона в объеме электролита и у поверхности электрода, поскольку перенос заряда затруднен;

- *электрохимическая поляризация*, возникающая вследствие перенапряжения, вызванного сложностью переноса электронов через границу фаз;

- *химическая поляризация*, когда на границе фаз происходят какие-либо химические или физико-химические процессы (например, адсорбция).

Наиболее предпочтительным контактным методом является метод с использованием обратимых электродов ввиду устранения влияния Z_k на общее сопротивление.

Наиболее простой контактный метод – двухэлектродный метод, при котором напряжение прикладывается к исследуемому образцу, помещенному между двумя электродами, с целью определения сопротивления (R). Из сопротивления рассчитывается проводимость:

$$\sigma = l/R \times S, \quad (11)$$

где l – расстояние между электродами, S – площадь электродов, причем $l \ll \sqrt{S}$. При $l \approx \sqrt{S}$ в формулу (3) вводятся геометрические поправки.

В настоящий момент данный метод используется нечасто и, в основном, для высокотемпературных проводников (например: измерение проводимости в бинарной системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [84]). На практике измерения данным методом проводятся на переменном токе, поскольку на постоянном токе $Z_k \neq 0$.

Более точным считается трёхэлектродный метод, поскольку в нем учитывается вклад поверхностного сопротивления электролита. Третий электрод, который играет роль электрода сравнения, внедряют в объём или наносят на поверхность исследуемого образца. Также трёхэлектродный метод реализуем при использовании охранного кольца. Охранное кольцо и один из электродов подключаются к положительному полюсу, другой электрод – к отрицательному. Электроды имеют значительно большую площадь поверхности, чем охранное кольцо, за счёт чего поверхностный ток не дает вклада в общий ток. В данном случае сопротивление рассчитывают следующим образом:

$$R = \rho_{\text{пов}}[0.5(D_3 - D_2)]/\pi D, \quad (12)$$

где $\rho_{\text{пов}}$ – удельное сопротивление образца, D_2 – внешний диаметр электрода, D_3 – внутренний диаметр охранного кольца, $D = (D_3 + D_2)/2$ [4].

С целью учета сопротивления контактов проводов используется четырёхэлектродный (зондовый) метод. Ток пропускается между двумя рабочими электродами, измерение тока осуществляется двумя внутренними (зондовыми) электродами. Данный метод применяется для высокопроводящих образцов, когда $R \ll 1$. Для прецизионной оценки проводимости необходимо пропускание малых токов. Кроме того, возникают сложности с определением межэлектродного расстояния, ввиду чего используют усовершенствованную модификацию – метод Ван дер Пау, позволяющий проводить измерения образцов произвольной формы. В данной модификации все четыре электрода располагаются на поверхности образца. Удельное сопротивление образца определяется по формуле (13):

$$\rho = (\pi d / 2 \times \ln 2) \times (R_{12,43} + R_{23,14}) \times f, \quad (13)$$

где $R_{12,43} = V_{12}/I_{43}$, V_{12} – напряжение между электродами 1 и 2, I_{43} – ток в цепи между электродами 3 и 4; $R_{23,14} = V_{23}/I_{14}$; f – поправочный коэффициент, примерно равный 1 [4].

Преимуществами метода считаются наибольшая точность измерений за счёт учета поляризации и меньшие погрешности при использовании тока с малой частотой. В настоящее время данный метод используется для многих проводников, как катионных [85], так и анионных [86]. Для измерения проводимости в пленках используется схожий многоэлектродный метод, в котором число электродов больше четырех.

Еще одной разновидностью контактных методов является метод с использованием теплового шума. Броуновское движение рабочего иона приводит к возникновению флуктуирующей ЭДС (шумовое напряжение U), которая описывается уравнением Найквиста:

$$\langle U^2 \rangle = 4kTR\Delta f, \quad (14)$$

где $\langle U^2 \rangle$ - средний квадрат шумового напряжения, Δf – частотный диапазон. В работе [87] такие измерения были проведены для $RbAg_4I_5$.

При бесконтактных методах отсутствуют поляризационные эффекты. Такие методы основаны на наведении вихревых токов в исследуемый материал при изменении магнитного поля. Уровень магнетизма меняется благодаря помещению образца во вращающееся магнитное поле или при помощи введения образца в катушку индуктивности. Данный метод применялся для измерения проводимости в натриевых β -глинозёмах [88].

1.7. Основные методы моделирования ионной проводимости

В настоящее время известно используется ряд качественных и количественных методов моделирования ионной проводимости в твёрдых телах. Данные методы позволяют проводить отбор групп новых перспективных ионных проводников без время- и ресурсозатрат на экспериментальные исследования. Наиболее распространенными методами являются теория функционала плотности (ТФП) [89, 90], классическая молекулярная динамика (МД) [91], кинетический Монте-Карло (КМС) [92, 93] и полуэмпирические подходы, включающие в себя расчёт валентных усилий связи (ВУС) [94] и кристаллохимический или геометрико-топологический (ГТ) анализ [24, 95].

Наиболее точным, но в то же время наиболее ресурсоёмким является метод ТФП, ввиду чего он применяется для количественной оценки небольшого набора структур. Для скрининга баз данных, состоящих из тысяч записей, применяются более простые и быстрые полуэмпирические подходы.

1.7.1. Кристаллохимический анализ ионного транспорта

ГТ анализ является самым простым и быстрым (тысячи соединений за несколько часов) методом анализа. «Свободное пространство» в кристалле представляет собой систему полостей и каналов, геометрически доступных для рабочих ионов, поэтому геометрико-топологические характеристики «свободного пространства» влияют на возникновение ионной проводимости в СИП. ГТ подход основан на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры (полиэдры Вороного), представляющие собой геометрические образы атомов или полостей в кристаллическом пространстве [96]. Полиэдр Вороного – область кристаллического пространства, которая образуется при пересечении плоскостей, проведенных через середины контактов между рассматриваемым ионом и соседними с ним ионами. Каждому иону в структуре соответствует его полиэдр Вороного, а вся

структура, соответственно, может быть представлена совокупностью полиэдров, полностью заполняющих кристаллическое пространство (рис. 4а) [24].

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. 4б), соответственно. R_{sd} вычисляется как радиус сферы, объём которой равен объёму полиэдра Вороного элементарной пустоты, построенного с учетом всех атомов структуры. Значение r_{chan} вычисляется 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:

$$R_{sd} \geq R_{sd}(\min) \quad (15)$$

$$r_{chan} \geq r_{chan}(\min) \quad (16)$$

Значения $R_{sd}(\min)$ являются табличными и для большинства ионов представлены в [97]. $r_{chan}(\min)$ 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 во время миграции:

$$r_{chan}(\min) = \gamma(r_{wi} + r_{env}) \quad (17)$$

Все пустоты и каналы, размеры которых удовлетворяют условиям (15) и (16), формируют карту миграции (рис. 4в). Если карта миграции бесконечна хотя бы в одном из направлений (1D-, 2D- или 3D-периодическая), то кристаллическая структура имеет предпосылки к ионной проводимости (рис. 4в). В случае 0D карты

миграции диффузия ионов через структуру затруднена вследствие наличия только полостей для размещения ионов и отсутствия протяженных каналов диффузии.

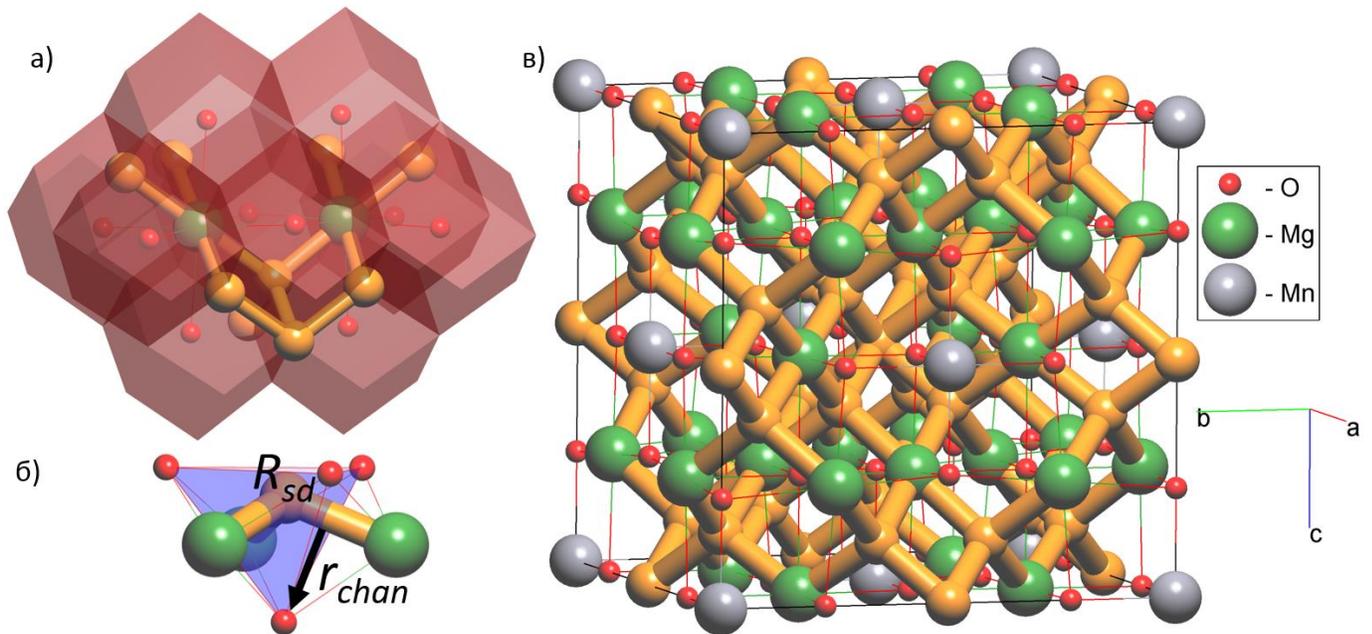


Рис.4. ГТ анализ миграции ионов Mg^{2+} в структуре Mg_6MnO_8 (ICSD код: 82182): а) фрагмент разбиения Вороного, состоящий из десяти полиэдров Вороного, формирующих элементарные пустоты, в которых находятся ионы Mg^{2+} ; б) основные геометрические параметры, применяемые в ГТ подходе; в) 3D карта миграции Mg^{2+} в структуре Mg_6MnO_8 .

1.7.2. Метод валентных усилий связи

В основе метода ВУС лежит зависимость, показывающая условие соблюдения локального баланса «валентностей связи»:

$$V_j = \sum s_{ij}, \quad (18)$$

где V_j – валентность атома j , s_{ij} – так называемая «валентность связи»

«Валентность связи» s_{ij} может быть определена по уравнению (19):

$$s_{ij} = \exp[(R_0 - R_{ij})/b], \quad (19)$$

где R_0 и b – эмпирические табулированные параметры, определяемые природой рабочего иона (принято, что $b = 0.37 \text{ \AA}$). R_{ij} - межатомное расстояние.

Соответственно, сумма валентных усилий для j атома (BVS_j) может быть представлена суммой «валентностей связи» по всем соседним противоионам. Формально BVS должна быть близка к степени окисления j атома (абсолютному равенству соответствует «идеальная» сумма валентностей связи BVS_{id}).

Зная значения BVS_j и BVS_{id} , можно определить глобальный индекс нестабильности (Global Instability Index, GII), представляющий собой среднеквадратичное отклонение валентности связи от BVS_{id} :

$$GII = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N (\sum_j S_{ij} - BVS_{id})^2}{N} \right\}^{1/2}, \quad (20)$$

GII является оценочным фактором стабильности структуры. Считается, что упорядоченные структуры с $GII > 0.2$ нестабильны [94] (для разупорядоченных структур предел стабильности может быть увеличен до 0.26).

Суть метода ВУС в приложении к ионным проводникам сводится к определению отклонения BVS в точках пространства кристалла от BVS_{id} для рабочего иона (ΔBVS):

$$\Delta BVS = BVS - BVS_{id}, \quad (21)$$

Если ΔBVS не превышает 10-15 %, велика вероятность нахождения рабочего иона в данной точке пространства. Соответствующие области формируют возможные диффузионные пути рабочего иона (рис. 5) [98].

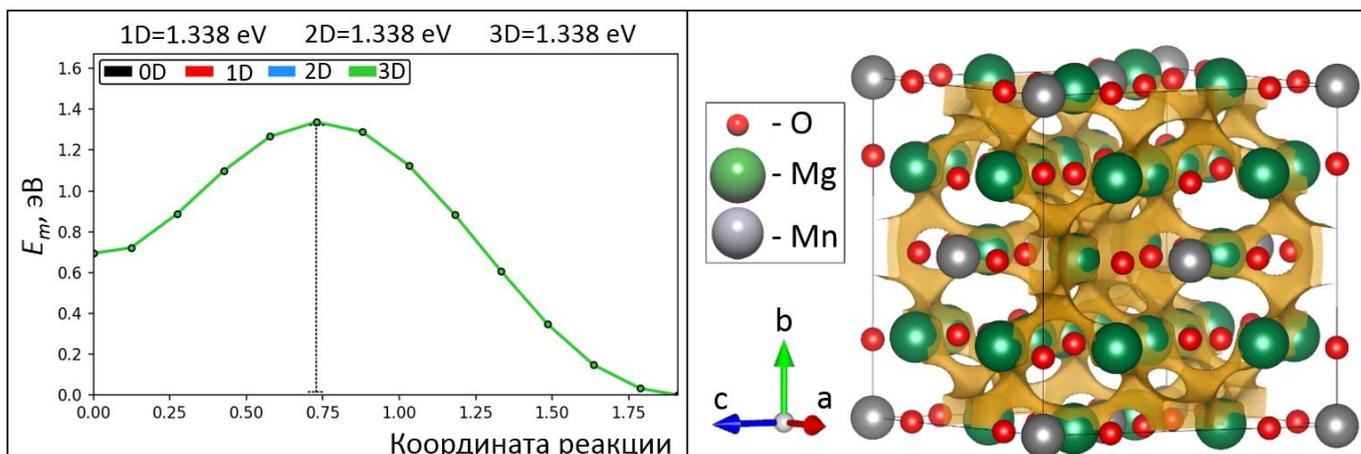


Рис. 5. 3D карта миграции (справа) Mg^{2+} в структуре Mg_6MnO_8 и профиль энергетического барьера миграции (слева), определенные при помощи ВУС метода.

Потенциал межатомного взаимодействия (E) в ВУС методе может быть выражен следующим образом:

$$E = D_0 \left\{ \frac{(s-s_{min})^2}{s_{min}^2} - 1 \right\}, \quad (22)$$

где $s_{min} = \exp[(R_0 - R_{min})/b]$, R_{min} – длина связи, при которой потенциал взаимодействия минимален, D_0 – энергия разрыва связи «рабочий ион – ион окружения». E позволяет вычислить примерную энергию миграции рабочих ионов.

Метод ВУС в отличие от ГТ анализа учитывает не только геометрические характеристики структуры, но и кулоновское взаимодействие между рабочим ионом и ионами окружения. Однако метод также является полуколичественным, поскольку он игнорирует электростатическое отталкивание между рабочими ионами и эффекты релаксации структуры. В большинстве случаев кристаллохимический и ВУС методы коррелируют между собой и дают схожие размерности карт миграций. Метод ВУС более ресурсозатратен, чем ГТ анализ, и его применение целесообразно после предварительного скрининга в рамках разбиения Вороного.

1.7.3. Методы классической молекулярной динамики и кинетического Монте-Карло

Методы молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло моделирования имеют более чем полувековую историю [99, 100]. Оба метода позволяют проводить моделирование для систем, содержащих миллионы частиц. МД основана на расчёте траектории частиц путем решения уравнений движения Ньютона. Взаимодействие частиц здесь представляется межатомными потенциалами, которые могут быть описаны как простыми потенциалами (Леннарда-Джонса или Морзе), так и сложными потенциалами для большого количества частиц [101]. Выбор потенциала определяется сложностью системы и желаемой точностью результатов. Моделирование МД применимо при выявлении механизмов образования различных соединений на межфазной границе ТЭЛ и электрода [102], изучении диффузионных свойств рабочих ионов в жидких электролитах [103]. Однако при моделировании МД для точного интегрирования уравнений движения могут рассматриваться только коротковременные процессы, сравнимые с периодом колебания атомов ($\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ с). Следовательно, общее время моделирования ограничивается менее чем одной микросекундой, что приводит к так называемой проблеме «временной шкалы» («time-scale problem») [104].

Среди множества методов моделирования Монте-Карло наиболее важным для ионных проводников является метод КМС, поскольку с его помощью рассчитываются значения ионной проводимости и коэффициента диффузии в твёрдых телах. В КМС методе решена проблема «временной шкалы», поскольку рассматриваются переходы от состояния к состоянию, минуя непосредственно траекторию движения. Для определения ионной проводимости КМС моделирование определяет вероятность перескоков ионов [105]. ТЭЛ рассматривается как каркас ионов с фиксированными усредненными положениями, в котором носители заряда, вакансии и междоузлия являются мобильными. При этом неподвижные ионы

колеблются в своих положениях, подвижные же ионы совершают термически активируемые перескоки между определенными позициями кристаллической решетки. Такое переходное состояние подвижного иона складывается из трёх составляющих: начальное состояние S_0 , нестабильное переходное состояние S_1 и конечное состояние S_2 . Тогда энергия миграция для прямой и обратной диффузии может быть определена как $E(S_1)-E(S_0)$ или $E(S_1)-E(S_2)$, соответственно [106]. При КМС моделировании ионная проводимость зависит от энергетических барьеров миграции, температуры и от частоты перескоков (ν_0) при статистической диффузии. В твердых телах принято считать $\nu_0 \in [10^{12}-10^{13}]$ [93]. В рамках теории переходного состояния скорость перескока (Γ) оценивается как:

$$\Gamma = \nu_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right), \quad (23)$$

При одинаковой во всех направлениях диффузии с равными скоростями перескоков полное среднеквадратичное смещение подвижного иона (\vec{R}^2) можно рассчитать по длине перескока (\vec{l}^2) за время t :

$$\vec{R}^2 = N_p \Gamma t \vec{l}^2, \quad (24)$$

где N_p – количество перескоков, доступных для рабочего иона.

Коэффициент диффузии (D) здесь определяется подвижностью и размерностью карты диффузии (d):

$$D = \frac{\vec{R}^2}{2dt}, \quad (25)$$

Согласно уравнению Нернста-Эйнштейна, коэффициент диффузии прямо пропорционален подвижности иона (u). В конечном итоге рассчитывается ионная проводимость по формуле (7) [93, 105, 107].

Метод КМС используется и для моделирования поверхностных явлений, происходящих на межслоевой границе между ТЭЛ и электродом (solid electrolyte interphase, SEI) [108].

1.7.4. Квантово-химическое моделирование ионного транспорта в твёрдых телах

За последние десятилетия квантово-химическое моделирование с помощью теории функционала плотности (ТФП) стало популярным благодаря высокой точности прогноза как структур, так и их свойств [109, 110]. ТФП расчёты применялись для большого круга задач, в частности оценки стабильности гипотетических структур [111] и моделирования фазовых переходов [112]. В приложении к МИА квантово-химическое моделирование способно оценить энергии миграции и активации, коэффициент диффузии, потенциал интеркаляции, термическую стабильность и другие характеристики.

В рамках ТФП подхода энергию миграции можно рассчитать при помощи метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band - NEB) [113]. В данном методе строят возможные диффузионные пути, представляющие собой наборы промежуточных состояний. Для каждого промежуточного состояния рассчитывают энергетический барьер, при этом изначально выстроенный путь может быть видоизменен в процессе расчета, поскольку при таком подходе учитывается динамика структуры в процессе миграции иона. В этой связи промежуточные состояния 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).

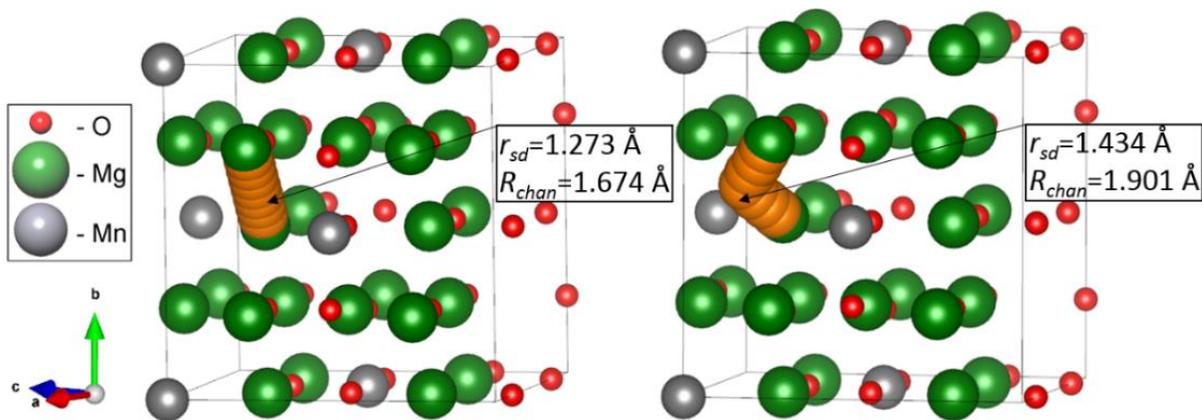


Рис. 6. Путь миграции Mg^{2+} в структуре Mg_6MnO_8 до (слева) и после (справа) оптимизации NEB.

Такое взаимодействие может приводить к изменению свободного пространства в кристалле, что проявляется в изменении геометрических параметров пустот и каналов (см. величины параметров на рис. 6). Так как в отличие от ТФП, при ГТ подходе структура считается статичной во время движения рабочего иона, по результатам ГТ анализа размерности карт миграции могут оказаться заниженными по сравнению с расчетом методом NEB.

Также при NEB подходе возможно определение энергии образования вакансии, при учёте которой можно определить энергию активации диффузии рабочего иона, как описывалось в разделе 1.1. Коэффициент диффузии D и проводимость σ также характеризуют подвижность рабочего иона. Здесь коэффициент диффузии может быть выражен следующим уравнением [114–116]:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \frac{1}{N} \vec{R}(t)^2 \rangle}{t}, \quad (26)$$

где d – размерность карты миграции, N – число рабочих ионов, $\vec{R}(t)^2$ – суммарное смещение всех подвижных ионов в момент времени t .

$$\vec{R}(t)^2 = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t), \quad (27)$$

где \vec{r}_i – позиция мигрирующего иона.

При этом температура, объём моделируемой ячейки остаются постоянными, а время моделирования задается в пределах 10-100 пс [117].

Коэффициент диффузии также может быть рассчитан из энергии миграции следующим образом:

$$D(T) = da^2\nu \exp\left[\frac{E_m}{k_B T}\right], \quad (28)$$

где a – длина пути, ν – частота колебаний кристаллической решетки, которая обычно равна 10^{12} c^{-1} [118].

Определив коэффициент диффузии, из уравнения Нернста-Эйнштейна можно определить значение ионной проводимости:

$$\sigma(T) = D(T)c \frac{q^2 F^2}{R T}, \quad (29)$$

где c – концентрация дефектов, q – заряд рабочего иона по модулю, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – заданная температура [118].

Как упоминалось выше, при помощи ТФП расчётов можно оценить потенциал интеркаляции V , который можно выразить через уравнение Нернста:

$$V(x) = \frac{-\Delta G_r}{F}, \quad (30)$$

где ΔG_r — свободная энергия Гиббса для реакции интеркаляции между катодом и рабочими ионами. При этом если процесс интеркаляции существенно не изменяет объём ячейки, свободная энергия Гиббса может быть выражена как изменение внутренней энергии. Тогда для реакции интеркаляции ионов лития на катоде $\text{Li}_{x_1}\text{MO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{x_2}\text{MO}_2$ ($x_2 > x_1$), потенциал интеркаляции составит [119]:

$$V = - \frac{E(Li_{x_2}MO_2) - E(Li_{x_1}MO_2) - (x_2 - x_1) \times E(Li)}{(x_2 - x_1)e}, \quad (31)$$

где E – внутренняя энергия на катоде с рабочими ионами в количестве x_2 и x_1 , соответственно; $E(Li)$ – энергия металлического лития.

Кроме того, ТФП расчёты позволяют оценить ширину запрещенной зоны, окно электрохимической стабильности электролита, механические свойства компонентов ячейки, термическую стабильность и процессы на SEI [115, 120].

Методом МД *Ab initio* (AIMD), который также относится к ряду ТФП расчётов, возможны определения продуктов, входящих в состав SEI [121], исследование влияния различных покрытий на стабильность и ионную проводимость материала [121]. В отличие от классической МД, в AIMD силы, действующие на рабочий ионы, определяются на основе квантово-химических расчётов. Тем не менее, AIMD являются «дорогими» методами в вычислительном плане, однако набирают популярность в области моделирования ионного транспорта благодаря высокой точности.

1.8. Программные пакеты для моделирования

Для всех вышеупомянутых методов моделирования реализованы программные пакеты, в которых моделирование можно проводить автоматизировано. Для выполнения ТФП расчётов, помимо программ, необходимы большие вычислительные ресурсы, которые могут быть достигнуты на суперкомпьютерах. Другие типы моделирования обычно можно выполнить на современных персональных компьютерах.

1.8.1. Геометрико-топологический анализ ионной проводимости

Процедура SOLV программы PLATON [122] позволяет оценить объём свободного пространства в кристалле. Первоначальной задачей процедуры SOLV

был анализ органических структур с возможным распределением в них гостевых молекул. Применение данной опции к ионным проводникам очень ограничено, т.к. она не даёт информацию о возможных каналах миграции, а только объём пустот в структуре. В работе [123] был оценен минимальный объём пустот, необходимый для Li⁺-ионной миграции в литий-содержащем боргидриде, который составил 59 Å³.

Метод разбиения Вороного реализован в ряде программ. Например, программа Zeo++ [95] в основном применяется для анализа свободного пространства в цеолитах. Zeo++ также, как SOLV, не характеризует каналы миграции, однако по отношению к ионным проводникам применяется часто. Так, при помощи этой программы для группы Li₁₀MP₂X₁₂ (X = O, S, Se; M - различные металлы) были рассчитаны объёмы пор [124]. Авторы отметили, что размеры пор увеличиваются при переходе от оксидных структур к селенидным (в серу-содержащих объём пор выше кислородных на 20 %, в селен-содержащих на 7% выше серных). В работе [125] обнаружено увеличения Na⁺-ионной проводимости в Na_{3+x}M_xP_{1-x}S₄ (M = Si, Ge, Sn) с увеличением объёма пор, оцененного в Zeo++.

Карту миграции можно проанализировать при помощи кода PAULING [126], который также основан на разбиении Вороного. Для оценки каналов миграции авторы ввели определение «плотности пути» (*PD*):

$$PD = \frac{N_{ion}}{N_{vertices} \times l_{pathway}}, \quad (32)$$

где N_{ion} и $N_{vertices}$ — количество рабочих ионов и вершин полиэдров Вороного на пути миграции, соответственно; $l_{pathway}$ — длина пути.

Для натриевого проводника Na₅YW₄O₁₆ авторы обнаружили, что чем больше «плотность пути», тем выше значение ионной проводимости и ниже энергия миграции. В настоящее время других литературных данных по использованию программы PAULING пока не представлено, кроме схожей работы тех же авторов для системы Na_xFe_{x/2}Ti_{2-x/2}O₄ [127].

Наиболее распространенным программным пакетом в применении к ионным проводникам с использованием подхода, основанного на разбиении Вороного, является ToposPro [128]. ToposPro делает наиболее полный анализ карт миграции, определяя размеры пустот и каналов миграции (R_{sd} и r_{chan}). ToposPro используется как для скрининга больших баз кристаллоструктурных данных и составления списков возможных катионных проводников [129–133], так и для анализа отдельных потенциальных проводников, например: $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ [134], $\text{LiCa}_3(\text{BH}_4)(\text{BO}_3)_2$ [135], LiBi_3S_5 [136], $\text{K}_3\text{BH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ [137], $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ [138].

Недавно был представлен новый программный пакет CAVD [139] со схожим функционалом. Авторы программы рассматривают ребра полиэдров Вороного как возможные пути миграции и вводят две основные характеристики миграции рабочих ионов: периодический диффузионный канал (TC) и размерность сетки каналов (IND). TC характеризует бесконечное пустое пространство, доступное для рабочего иона. IND определяется по значению наибольшего радиуса (RT), который соответствует свободной диффузии рабочего иона в различных направлениях. Миграция возможна если RT превышает нижний критический порог миграции, который определяется статистической обработкой данных. Программный пакет CAVD использовался для анализа диффузии ионов лития в структурах типа аргиродита [140] и миграции натрия в структурах типа NASICON [141].

1.8.2. Расчёт энергий миграции методом валентных усилий связи

Одна из наиболее широко используемых программ для моделирования ВУС методом является softBV [142] благодаря своей доступности и простоте интерфейса. Исходным файлом для программы служит CIF-файл [143] с необходимыми кристаллоструктурными данными, причём обязательно указание степеней окисления всех ионов. Выходным файлом является так называемый cube-файл, который содержит информацию с энергетическими характеристиками каждого участка миграционного пути.

Аналогичной является программа 3DBVSMAPPER [144]. Данная программа является коммерческой, однако способна автоматически обрабатывать большие базы данных кристаллических структур, также используя в качестве исходных данных CIF-файлы. Выходным файлом здесь является csv-файл, с помощью которого также можно визуализировать энергетические изоповерхности в программах VESTA [145] и Materials Studio Visualizer [146].

ВУС метод реализован и в других программах, например: JUMPITER [147], FullProf [148], Valmap [149], однако они редко используются в применении к ионным проводникам.

1.8.3. Моделирование методами классической молекулярной динамики и кинетического Монте-Карло

В настоящее время существует ряд программ, в которых реализовано МД моделирование, например: Gulp [150], Moldy [151], IMD [152], NAMD [153], Gromacs [154], CHARMM [155], AMBER [156], LAMMPS [157], DL_POLY [158] и т.д. Некоторые из них больше ориентированы на высокомолекулярные соединения (NAMD, CHARMM, AMBER), остальные универсальны и подходят для различных систем. Также для некоторых из них (например, LAMMPS или DL_POLY) характерно выполнение параллельных вычислений, что удобно при скрининге. Основными различиями в программах являются методика оптимизации и выбранные силовые поля и межатомные потенциалы взаимодействия.

Кинетическое Монте-Карло моделирование реализовано в таких программах, как softBV [142], iCon [105] или MOCASSIN [93]. Данные программы специально ориентированы на анализ ионной проводимости в твёрдых телах.

1.8.4. Расчёт энергий миграции при помощи теории функционала плотности

Исторически сложилось, что первой программой по квантово-химическим расчётам ab initio была GAUSSIAN [159]. Данный программный пакет активно

развивается и в настоящее время, однако применяется в основном для молекулярных систем. Аналогичной программой является GAMESS [160].

В начале 1990-х годов была разработана одна из наиболее популярных программ ТФП моделирования – VASP [161]. Данная программа, в отличие от предшественников, была предназначена для периодических систем. Позднее появились и другие программные пакеты, в которых реализовано ТФП моделирование кристаллов: Wien2k [162], CASTEP [163], CRYSTAL [164], Quantum ESPRESSO [165], CP2K [166], ABINIT [167]. Основные их отличия заключаются в выборе приближений для решения квантово-химических уравнений, типа базисных наборов, псевдопотенциала. Например, выбор базиса плоских волн имеет преимущества при решении уравнений для периодических систем, и реализован в таких программах, как VASP, Wien2k2 и CASTEP.

Как упоминалось в разделе 1.7.4, в применении к ионным проводникам наиболее часто используется NEB подход. Данный подход реализован, например, в VASP, CP2K. Диффузионный путь иона при перескоке может быть сгенерирован в этих программах при помощи наборов скриптов, например: VTST [168].

AIMD активно применяется для оценки коэффициента диффузии согласно формуле (30). Данный вид моделирования реализован в таких программах, как VASP, CP2K, CASTEP.

1.9. Результаты моделирования ионной проводимости в твердых телах

Как было описано выше, результаты моделирования могут быть как качественные (анализ свободного пространства в твёрдом теле на доступность диффузии конкретного иона), так и количественные, позволяющие оценить характеристики проводимости в кристаллических структурах (энергия миграции ионов, энергия образования вакансий, коэффициенты диффузии, ионная проводимость). В последнее время стали появляться базы данных, содержащие информацию по проведенным расчётам. Такие базы данные примечательны тем, что

уже содержат сведения о возможных проводящих свойствах материалов, тем самым освобождая пользователя от ресурсоёмких расчетов.

К таким базам данных относится один из первых проектов в области теоретического материаловедения «MaterialsProject» (<https://materialsproject.org>) [169]. В базе данных этого проекта содержится информация о существующих и смоделированных структурах: данные о кристаллической структуре, её стабильность, значение ширины запрещенной зоны. Также в «MaterialsProject» есть специальные инструменты, применяемые для исследования аккумуляторов и материалов для них. Так опция «Explore Batteries» дает возможность оценить кривую разряда, гравиметрические и объёмные ёмкости, изменение объёма при интеркаляции, плотность энергии, удельную энергию. Опция «Atomate» [170], также представленная в «MaterialsProject», напрямую связана с программой VASP, благодаря чему можно провести в автоматическом режиме NEB расчёты определенного материала. Стоит отметить, что начало и конец пути миграции здесь задается вручную для каждой рассматриваемой структуры.

База данных AFLOW (<http://www.afflowlib.org>) [171] предоставляет расчётные сведения о ширине запрещенной зоны, значениях бейдеровских зарядов атомов и магнитных моментов, некоторых механических и термодинамических свойств. Существует также ряд баз данных с важными расчетными характеристиками твердого тела, например: NIMS [172], NOMAD [173], OQMD [174], AiiDA [175], NIST [176], но они не содержат данные об ионпроводящих свойствах веществ.

За последние несколько лет разработаны специализированные базы данных, направленные на изучение ионной проводимости в твёрдых телах. В 2020 году была опубликована статья [177], в которой была представлена база данных SPSE (<https://www.bmaterials.cn>). Данная база данных содержит результаты ГТ анализа, выполненные в программе CAVD, и результаты ВУС моделирования, проведенные в программе softBV. Указано, что в базе хранятся данные для более чем 8000 структур, в которых рабочими ионами выступают Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , F^- .

Battery Materials Database (<https://batterymaterials.info>) – база данных неорганических ионных проводников, содержащая информацию о кристаллической структуре, физических и геометрических параметрах, характеризующих ионную проводимость в твёрдом теле. В базе данных содержится информация об известных ионных проводниках, сформированная при помощи анализа литературных данных (статей, патентов, книг), и о потенциальных СИП, спрогнозированные авторами проекта при помощи ГТ анализа. Исходными данными для загрузки файлов в базу данных являются CIF-файлы, взятые из ICSD. На сайте реализован функционал поиска СИП по химическому составу, количеству элементов в формуле и/или классификации «катодный материал-твёрдый электролит». Для всех 1682 структур имеется «карточка соединения» с присвоенным индивидуальным кодом базы данных (ID), в которой хранятся данные об ион-проводящих свойствах (рис. 7).

Структурные данные

ID: 362
 Formula: KFeO_2
 Working Ion: K
 Space Group: $Fd\bar{3}m$ (227)
 Migration Map: 3D
 Direction of Migration:
 ICSD: 180533
 Download CIF File

Данные об ионной проводимости

Data
 Migration Energy (exp), eV/ion: 0.5400000
 Migration Energy (theor), eV/ion: 0.3000000
 Capacity (exp), mAh/g:
 Capacity (theor), mAh/g: 422
 Capacity (exp), mAh/cm³:
 Capacity (theor), mAh/cm³:
 Band Gap, eV:
 Conductivity, *1000 Ohm⁻¹*cm⁻¹: 25.00000000
 Temperature, C: 627
 Bulk Modulus, GPa:
 Shear Modulus, GPa:
 Young Modulus, GPa:

Литературные источники

10.1134/S1063783413050351
 10.1021/acs.jpcc.7b05164

Визуализация структуры

Style: Wireframe Capped sticks Spacefill Ball&Sticks
 Labels: No Labels All Atoms
 Fullscreen Mode

Рис. 7. Карточка соединения KFeO_2 (ID: 362) в базе данных Battery Materials.

1.10. Сравнение результатов моделирования и эксперимента

Основным критерием корректности моделирования является согласование с экспериментальными данными. Современные подходы квантовой химии позволяют достаточно точно спрогнозировать новые структуры, существующие при высоких давлениях [178], высокотемпературные сверхпроводники [179, 180], диэлектрики [181], катализаторы [182].

Многие спрогнозированные материалы, например, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [183], LiMnVO_3 [184], нашли применение для МИА. Однако, не все они в дальнейшем коммерциализируются. При производстве новых МИА используют стратегию, основанную на модификации уже используемых материалов таких, как LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_z\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), поскольку абсолютно новые структуры могут нести экономические риски.

Удачные попытки моделирования новых материалов для МИА всё-таки были представлены. В 2011 г. группа Чедера при помощи ТФП моделирования спрогнозировала катодные материалы $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [185]. В 2012 г. эти структуры были успешно синтезированы [186], а в 2013 г. экспериментально подтверждены их электрохимические свойства [187]. Таким же образом предсказаны и затем синтезированы материалы: $\text{AFePO}_4\text{NO}_3$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$) [188], $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ [189]. $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ был спрогнозирован при помощи AIMD как перспективный натриевый проводник с теоретическим значением проводимости - 4.7×10^{-3} См/см при комнатной температуре [190]. Через несколько лет он был синтезирован, а экспериментальная ионная проводимость составила 1.2×10^{-5} См/см при комнатной температуре [191].

При сравнении результатов моделирования AIMD и КМС методами и электрохимических измерений для большинства случаев экспериментальные значения ионной проводимости оказываются ниже. Данный факт может быть обоснован тем, что моделирование не учитывает дефектность материала,

образующиеся примеси или деградацию структуры во время электрохимического процесса. Например, ионная проводимость для $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}$ или Sn), оцененная AIMD, составила 13 мСм/см, 23 мСм/см и 6 мСм/см при 300 К, соответственно [124]. Значения проводимостей, измеренных методом импеданс-спектроскопии при комнатной температуре, составили 5 мСм/см для $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [192], 1.6 мСм/см для $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ [193] и 3.2 мСм/см для $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ [194]. Похожее различие ионной проводимости было обнаружено и для $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$ (3.4 мСм/см из AIMD и 0.6 мСм/см из экспериментального определения [195]). При кинетическом Монте-Карло моделировании также обнаруживаются разногласия с экспериментальным значением. Например, соединение $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Cl}$ имело проводимости, оцененные теоретически и экспериментально, 3.31×10^{-12} См/см и 1.41×10^{-9} См/см, соответственно [196]. Известны также примеры с практически идентичными значениями ионной проводимости, определенными теоретически и экспериментально. Высокотемпературные оксидные проводники ZrO_2 с различными допантами имели проводимости: с оксидом иттрия (теоретическое значение: 5.9×10^{-3} См/см, экспериментальное значение: 7.0×10^{-3} См/см при 1000 °С [197]), с оксидом кальция (около 5×10^{-3} См/см в обоих случаях), с оксидом гадолиния (теоретическое значение: 40×10^{-3} См/см, экспериментальное значение: 50×10^{-3} См/см), с оксидом самария ($\approx 50 \times 10^{-3}$ См/см в обоих случаях) и с бинарной системой, состоящей оксидов лантана и стронция (теоретическое значение: 170×10^{-3} См/см, экспериментальное значение: 100×10^{-3} См/см) [198]. Для натрий-ионных проводников обнаружено различие рассчитанных и экспериментально определенных ионных проводимостей примерно на 1-2 порядка (например, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [199], Na_3PS_4 [200]).

Теоретические результаты по определению электродного потенциала квантовохимическими методами хорошо согласуются с экспериментальными результатами (рис. 8).

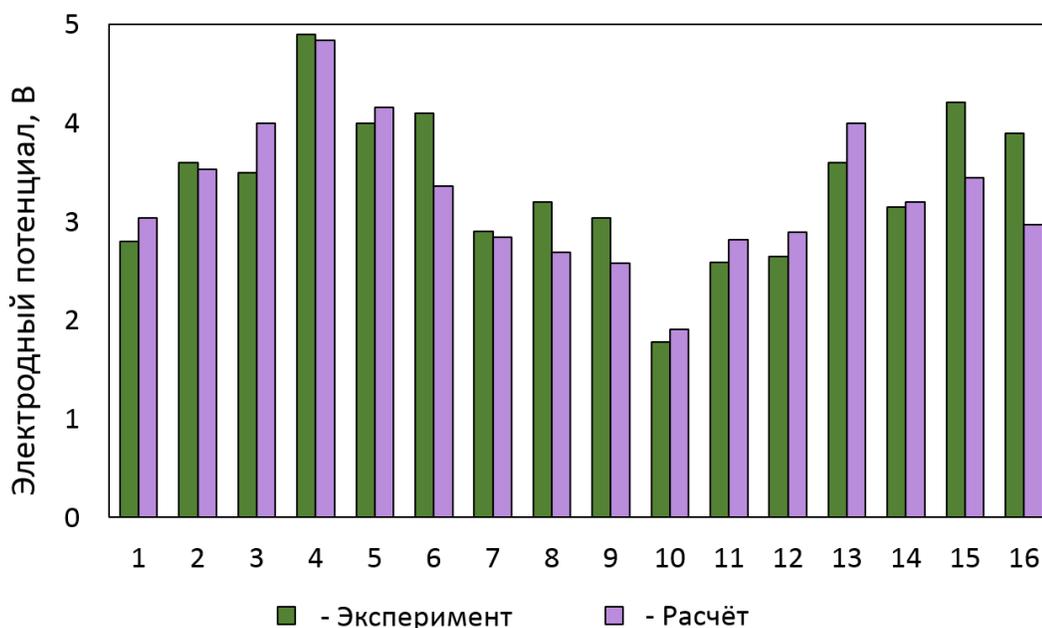


Рис. 8. Сравнение результатов моделирования по определению потенциала интеркаляции и результатов, определенных опытным путём.

ТФП расчёты дают небольшое расхождение с результатами эксперимента (обычно не более 0.5 В). Например, для структур α - NaVOPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, $\text{CaFe}_{2+x}\text{O}_{4+x}$ ($x = 0-3$) [201–204] отличия в значениях теоретического и экспериментального потенциала минимальны. Данный параметр был успешно оценен и для высоковалентных катионов: Zn^{2+} в слоях V_2O_5 [205], Mg^{2+} и Ca^{2+} в шпинелях AMn_2O_4 [206], Al^{3+} в TiO_2 [207].

Теоретическая ёмкость обычно оказывается выше экспериментального значения, поскольку при расчете принято, что все рабочие ионы могут участвовать в процессе переноса заряда (рис. 9).

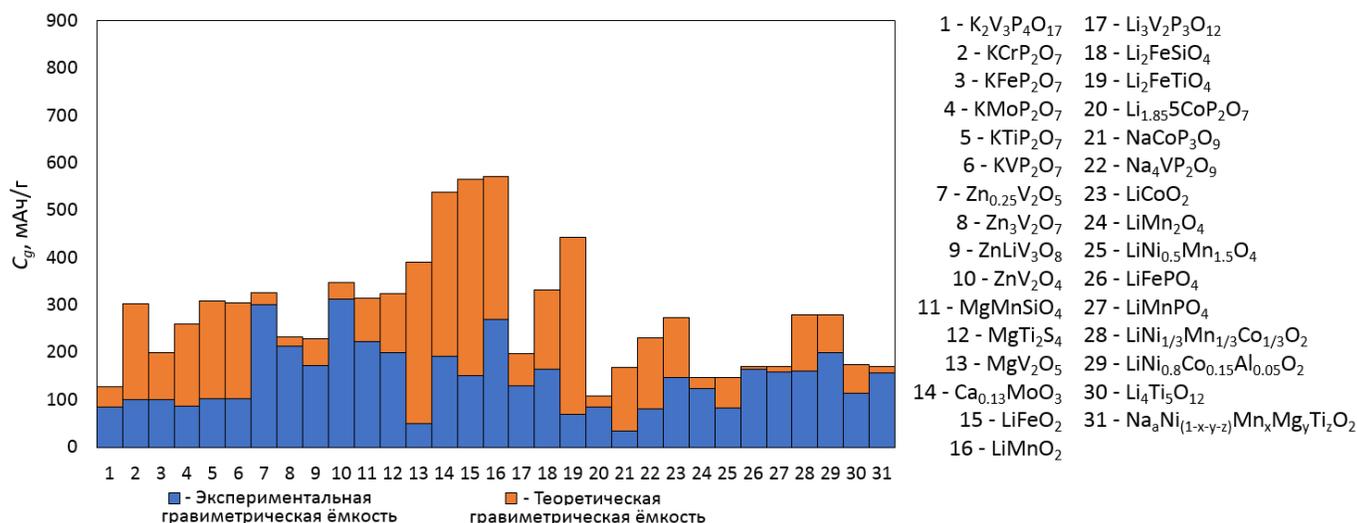


Рис. 9. Сравнение значений теоретической и экспериментальной гравиметрических ёмкостей в катодных материалах.

Также выявлено, что выбранная методика синтеза оказывает существенное влияние на экспериментальное значение ёмкости [203]. Например, измеренные ёмкости для катодного материала $Na_3MnPO_4CO_3$, полученного гидротермальным и механохимическим методами синтеза, составили 155 мАч/г [208] и 135 мАч/г [209], соответственно. $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$, полученный золь-гель технологией и твёрдофазным синтезом, имеет ёмкости 98 мАч/г [210] и 83 мАч/г [211], соответственно.

Несмотря на указанные расхождения теоретических расчетов и эксперимента, польза теоретической оценки электрохимических свойств веществ очевидна, так как она позволяет быстро находить перспективные материалы, практические свойства которых затем уже необходимо уточнять экспериментальными измерениями.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Подготовка данных для теоретического анализа

Для поиска новых проводников нами был разработан комбинированный подход к анализу ионной проводимости [23, 129, 132, 133, 212, 213], который объединяет известные методы моделирования и включает в себя следующие стадии:

1. Отбор структур с заданным составом из базы данных;
2. ГТ анализ свободного пространства в структурах, доступного для диффузии рабочего иона;
3. Расчёт энергий миграции рабочего иона ВУС методом и отбор структур с наименьшими энергиями;
4. КМС моделирование для оценки ионной проводимости;
5. ТФП расчёты энергий миграции для наиболее перспективных структур, выявленных на предыдущих этапах анализа.

Для моделирования проводимости в разупорядоченных соединениях на первом шаге дополнительно генерируются конфигурации со всеми возможными распределениями разупорядоченных атомов с помощью программы Supercell [214]. Далее все конфигурации оптимизируют в рамках ТФП моделирования, и в качестве объектов исследования проводимости выбирают структуры с наименьшими энергиями решетки.

Для скрининга из кристаллоструктурной базы данных по неорганическим соединениям ICSD выбирали тернарные и кватернарные неорганические ионные соединения, включающие требуемый состава: рабочий ион и ионы окружения. Далее из выборки удаляли:

- структуры-дубликаты, находящиеся в базе данных с разными идентификационными кодами, но имеющие одинаковые пространственные группы, химический состав и количество атомов в элементарной ячейке;

- структуры, в которых рабочий ион делил кристаллографические позиции с другими ионами для исключения смешанной ионной проводимости;

- структуры, в которых ион окружения делил кристаллографические позиции с другими ионами, так как для таких структур затруднена корректная оценка свободного пространства ГТ методом.

- структуры с элементами: H, D (для исключения протонной проводимости) и радиоактивными актиноидами.

В результате были сформированы окончательные выборки объектов исследования (табл. 1).

Таблица 1. Количество рассматриваемых структур и новых СИП, определенных по результатам 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

2.2. Объекты исследования

2.2.1. Катионные проводники

Скрининг базы данных проводился для 14348 структур, в которых рабочими ионами выступали одновалентные (K^+ , Ag^+) и высоковалентные (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) катионы (табл. 1, табл. П1-15).

Дополнительно были рассмотрены Li-избыточные разупорядоченные оксиды со структурой каменной соли $Li_{1+x}M_{1-y}O_2$ (M – переходный металл), в которых наблюдается Li-ионная проводимость. Li-избыточные разупорядоченные оксиды 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 направлениям диффузия лития [215], а структуры с замещением марганца на другой d-металл являются более стабильными [216]. Поэтому для анализа Li^+ -ионной диффузии были выбраны разупорядоченные оксиды с различными d-металлами, одним из которых является марганец: $Li_{1+x}(M/Mn)_{1-y}O_2$, M=Ti (x=0.2) или Nb (x=0.3).

2.2.2. Анионные проводники

Для проверки универсальности используемых теоретических подходов нами также рассмотрены перспективные классы веществ с анионной O^{2-} -проводимостью, кристаллоструктурные данные для которых были взяты из базы данных ICSD:

- перовскитоподобные $LaAlO_3$, $LaInO_3$, аналоги которых обладают высокими значениями проводимости при относительно низких температурах (см. п. 1.4.4.);
- молибдаты редкоземельных элементов Ln_2MoO_6 (PЗЭ, Ln=La, Nd, Pr), образующиеся в системе Ln_2O_3 - MoO_3 , как близкие к перспективной группе LAMOX (см. п. 1.4.4.). Некоторые молибдаты PЗЭ (например, Sm_2MoO_6 [217]) в литературе описываются как смешанные электрон-ионные проводники с проводимостью, не

превышающей $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при 800° С [217], пригодные как катодные материалы для ТОТЭ.

- магноколумбит MgNb_2O_6 . В последнее десятилетие колумбиты привлекли внимание как проводящие материалы для ТОТЭ из-за их более низких температур спекания и относительной плотности более 95% [76].

Теоретические и экспериментальные исследования ионной проводимости в структурах типа перовскита (LaAlO_3 , LaInO_3), колумбита ($\text{MgNb}_2\text{O}_{6-\delta}$) и молибдатах РЗЭ (Ln_2MoO_6 , $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) были проведены нами впервые.

2.3. Кристаллохимический метод анализа

ГТ анализ, основанный на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры Вороного, проводился в программном пакете ToposPro [128]. Как уже было указано, в рамках данного подхода вершины полиэдров Вороного символизируют пустоты, а ребра – каналы, соединяющие эти пустоты. По результатам данного этапа скрининга выводятся списки соединений с различными размерностями карт миграции. Такие списки формируются при использовании геометрических критериев: радиусы элементарных каналов и элементарных пустот, отвечающих условиям (16) и (17). Параметризация ГТ метода заключается в подборе таких значений $R_{sd}(\text{min})$ и $r_{chan}(\text{min})$, 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 кристаллохимического 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

Так как в изученных Li-избыточных разупорядоченных оксидах каркасы были разупорядочены, а параметризация ГТ метода ранее проводилась только для упорядоченных структур, нами была проведена параметризация ГТ метода на основе анализа структур $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. С этой целью при помощи программы Supercell [214] для разупорядоченных указанных структур сгенерировали 600 суперъячеек размером $2 \times 2 \times 2$ (т.е. содержащие 8 элементарных ячеек). Далее выбрали по 10 наиболее стабильных структур, обладающих по данным ТФП наименьшими энергиями решетки. Для этих 20 структур проведены ГТ анализ и ВУС моделирования ионной проводимости. По результатам ГТ анализа литиевой проводимости в разупорядоченных оксидах радиусы элементарных пустот и каналов оказались меньше, чем для известных упорядоченных литий-ионных проводников (табл. 3).

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 упорядоченных литиевых СИП $r_{chan}(\text{min})=1.85 \text{ Å}$, $R_{sd}(\text{min})=1.38 \text{ Å}$ [218].

Для анализа анионной проводимости учитывался только радиус элементарного канала, поскольку радиус элементарной пустоты в данном случае определить невозможно из-за отсутствия известных СИП схожего состава. Для нахождения $r_{chan}(\text{min})$ радиусом рабочего иона принят ионный радиус кислорода (1.36 Å), а радиусом иона окружения – среднее арифметическое значение сумм ионных радиусов присутствующих катионов в структуре (табл. 4).

Таблица 4. Критерии для кристаллохимического анализа анионной проводимости в рассматриваемых структурах.

Структура	LaAlO_3	LaInO_3	MgNb_2O_6	Ln_2MoO_6
$r_{chan}(\text{min}), \text{Å}$	1.73	2.11	1.85	1.98
γ	0.80	0.90	0.90	0.90

Пример расчета $r_{chan}(\text{min})$ представлен для структуры LaInO_3 :

$$r_{chan}(\text{min}) = \left[\frac{r_{\text{La}} + r_{\text{In}}}{2} + r_{\text{O}} \right] \times \gamma = \left[\frac{1.04 + 0.92}{2} + 1.36 \right] \times 0.9 = 2.11, \quad (33)$$

2.4. Анализ методом валентных усилий связи

С помощью программы softBV [196] оценены энергии миграции ионов ($E_m, \text{эВ}$) и параметр, характеризующий стабильность структуры, GII . ВУС-методом рассчитывали энергии миграции для каждого иона, присутствующего в соединениях, с целью определения возможности смешанной проводимости. Из исходного CIF-файла с кристаллоструктурными данными softBV генерировала cube-файл, который содержал информацию с энергетическими характеристиками каждого участка

миграционного пути. При помощи этого cube-файла в программе VESTA [145] визуализировали энергетические изоповерхности, символизирующие карту миграции (рис. 5). Также для ряда перспективных структур была рассчитана величина ионной проводимости при комнатной температуре при помощи кинетического Монте-Карло моделирования, также реализованного в программе softBV.

2.5. Моделирование ионной диффузии методом теории функционала плотности

Расчёт энергий миграции рабочих ионов ТФП-методом проводили при помощи программного комплекса VASP [161]. Величины барьеров энергии миграции были получены с применением NEB-подхода. В расчетах применяли обменно-корреляционный функционал GGA в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [219]. При оптимизации структур использовали пороги сходимости 10^{-6} эВ для величин энергии и 10^{-5} эВ/Å для межатомных сил. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 520 эВ. Указанные параметры позволяют удовлетворительно оптимизировать структуру, и дальнейшее увеличение точности вычислений приводит к ее незначительным изменениям. Для расчетов методом NEB порог сходимости для сил, действующих на ионы, был принят равным 10^{-2} эВ/Å. Расчеты NEB проводили для фиксированных ячеек с параметрами, соответствующими оптимизированным значениям. Чтобы уменьшить влияние периодических условий на величину энергии миграции для соединений с малыми элементарными ячейками, были использованы суперячейки с параметрами не менее 8 Å и числом рабочих ионов в ячейке – не менее 10 [129]. Исходные файлы для NEB-расчетов были подготовлены с помощью разработанного нами набора скриптов PATHFINDER (<http://batterymaterials.info/downloads>) [220], которые позволяют сгенерировать все возможные пути миграции в кристалле на основании геометрических соображений. Каждый путь миграции состоит из начальной и

конечной точек, а также нескольких промежуточных положений рабочего иона (рис. 6). Каждая точка пути миграции рассматривается как независимая конфигурация в рамках процедуры NEB-расчета, и для каждой конфигурации рассчитывается энергия решетки. Сопоставление полученных энергий для всех конфигураций позволяет получить профили энергетических барьеров миграции, а разница между минимальной и максимальной энергиями составляет энергию миграции для данного пути. На рис. 10 представлена карта миграции иона магния в Mg_6MnO_8 , сгенерированного при помощи скрипта PATHFINDER в программе VASP. При этом энергия миграции составила 1.07 эВ.

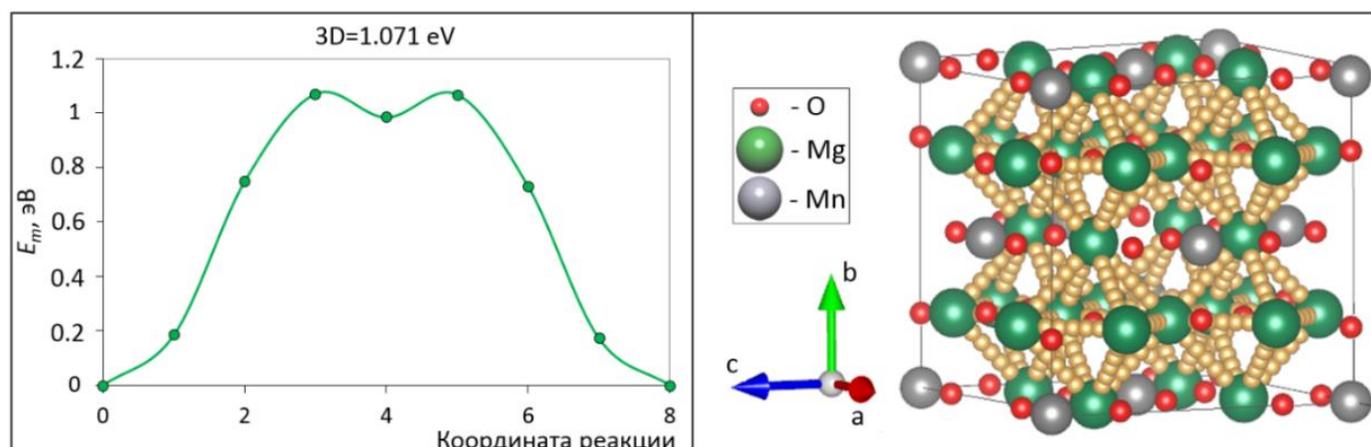


Рис. 10. 3D карта миграции (справа) Mg^{2+} в структуре Mg_6MnO_8 и профиль энергетического барьера миграции (слева), определенные при помощи ТФП моделирования.

В качестве допустимых значений энергии миграции для одновалентных катионных проводников были приняты значения: $E_m < 0.5$ эВ, для высоковалентных $E_m < 0.9$ эВ. Также была рассчитана энергия образования вакансий по формулам (9) и (10). Все 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 с последующим сравнением результатов моделирования и эксперимента. Экспериментальные

исследования проводились в рамках научного сотрудничества в лабораториях, указанных во введении (раздел «Методология, методы исследования и степень достоверности результатов»).

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Одновалентные катионные проводники

3.1.1. Анализ Li^+ диффузии в разупорядоченных структурах типа оксидов каменной соли

По результатам ГТ анализа радиусы элементарных пустот и каналов Li^+ в $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ и $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ меньше, чем для известных литий-ионных проводников (табл. 5). ВУС моделирование проведено для каждого иона в структурах, в результате чего выявлены перспективные структуры для ТФП моделирования. Данные структуры обладали низким значением индекса стабильности и меньшей энергией миграции лития по сравнению с другими ионами (табл. 5).

Таблица 5. Результаты ГТ и ВУС моделирования ионной проводимости в разупорядоченных оксидах типа каменной соли.

Структура	ГТ анализ			ВУС моделирование						
	Карта миграции (ГТ)	r_{chan} , Å	R_{sd} , Å	$E_m(Li^+)$, эВ			$E_m(O^{2-})$, эВ			GII
				1D	2D	3D	1D	2D	3D	
$Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$	3D	1.63	1.20	1.69	1.79	1.79	1.90	1.90	1.93	0.19
$Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$	3D	1.66	1.25	1.60	1.63	1.68	1.97	1.97	2.46	0.18

По результатам ГТ и ВУС подходов установлено, что в структурах реализуются идентичные 3D карты миграции Li^+ , но в областях концентрации ионов марганца имеются разрывы карт миграции, что затрудняет диффузию Li^+ (рис. 11).

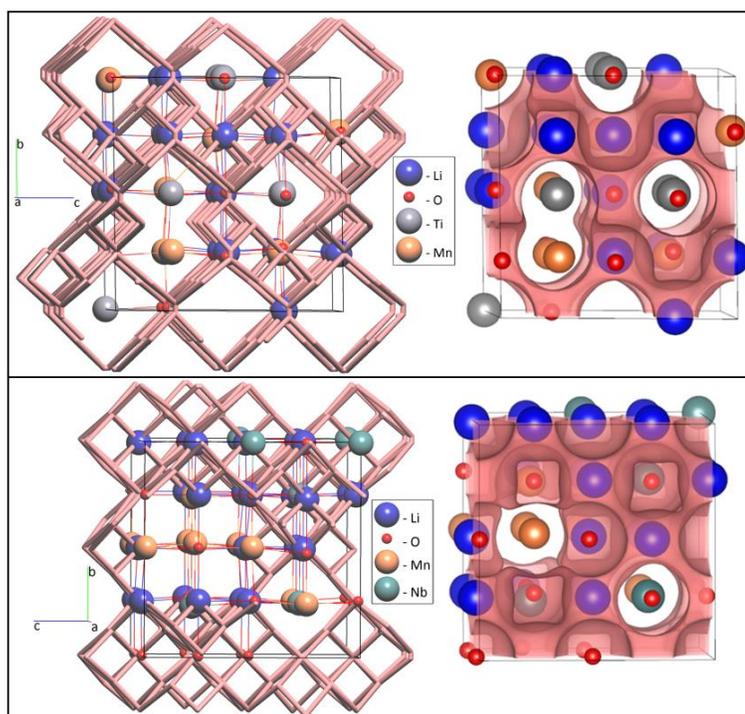


Рис. 11. 3D карты миграции Li^+ по результатам ГТ анализа (розовые линии слева) и ВУС-моделирования (розовые области справа) для $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (вверху) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (внизу).

ТФП моделирование также показало затруднённую диффузию лития в рассмотренных структурах: энергии миграции лития составили 0.99 эВ и 1.28 эВ 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. Значения коэффициентов диффузии лития, определенные экспериментальным методом гальваностатического прерывистого титрования (GITТ) сотрудниками ИХТТМ СО РАН, также показали облегченную диффузию лития в титан-содержащей структуре: 1.5×10^{-13} и 9.8×10^{-16} $\text{см}^2/\text{с}$ при первом заряде и 3.8×10^{-13} и 1.4×10^{-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.

3.1.2. Теоретический поиск новых K^+ -ионных проводников

По результатам ГТ анализа из 1957 исходных калий-кислород-содержащих структур 211 имеют 1D, 2D или 3D карты миграции K^+ (табл. П1-П2), однако не упоминались ранее в литературе как ионные проводники или катодные материалы.

Для 18 упорядоченных структур с наиболее простыми картами миграции, 4 из которых являлись известными СИП, проведены ТФП расчёты, которые показали широкий диапазон энергий миграции (0.06–0.88 эВ, табл. 6).

Таблица 6. Параметры K^+ -ионной диффузии в тернарных и кватернарных оксидах по данным ТФП расчётов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)	$E_m (K^+)$, эВ		
			1D	2D	3D
Потенциальные СИП					
$K_5As_3O_{10}/23302$	$P2_12_12_1$	1D	0.28	0.30	0.43
$K_4V_2O_7/250388$	$C2/m$	1D	0.22	0.34	0.39
$K_2Zn_3O_4/62146$	$C2/c$	1D	0.06	-	-
$K_4Si_8O_{18}/2155$	$P\bar{1}$	2D	0.64	0.66	-
$K_6Al_2O_6/74968$	$C2/m$	3D	0.34	0.36	0.52
$K_4Fe_2O_5/154372$	$P2_1/c$	3D	0.40	0.46	0.56
$K_2Sb_4O_{11}/2061$	$C2/m$	3D	0.10	-	0.47
$K_6Si_2O_7/17064$	$P2_1/c$	3D	0.41	-	0.49
$K_3NbAs_2O_9/202980$	$Pnma$	1D	0.13	-	0.61
$K_3Sb_7S_3O_9/4215$	$P6_3$	1D	0.84	-	-
$K_2Al_2Sb_2O_7/280310$	$P\bar{3}m$	2D	-	0.14	-
$K_3NbP_2O_9/72873$	$P2_1/c$	3D	0.20	-	0.77
$K_6CuSi_2O_8/85404$	$P\bar{1}$	3D	0.24	0.46	0.51
$K_6V_2P_4O_{16}/69792$	$P2_1/c$	3D	-	0.40	0.71
Известные СИП					
$KFeO_2/421185$	$Pbca$	2D	0.11	0.16	0.23
			0.55 [221]		
$KAlO_2/262967$	$Pbca$	2D	0.09	0.14	0.26
			0.34 [222]		
$K_2Cu_3Ge_5O_{14}/410828$	$P\bar{1}$	1D	0.26	0.88	-
			1.45 [223]		
$K_2SbPO_6/201788$	$Pnma$	1D	0.29	0.36	0.67
			0.82 [224]		

Среди 211 структур выявлено 40 перспективных катодных материалов для калий-ионных аккумуляторов.

Энергии миграции для известных СИП были рассчитаны для сравнения результатов моделирования с экспериментальным значением энергии активации. В

целом между ними наблюдается корреляция, хотя, ТФП моделирование систематически дает заниженные значения.

Для двух структур ($K_4V_2O_7$, $K_5As_3O_{10}$) наблюдается увеличение размерности карт миграции калия, определенных по результатам ТФП моделирования, что также является дополнительным подтверждением учета динамики структуры при расчёте NEB подходом. Структура $K_4V_2O_7$ особенно интересна, поскольку она одновременно по ТФП результатам 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 (зеленый и синие пути на рис. 12), благодаря которым реализуется 3D диффузия.

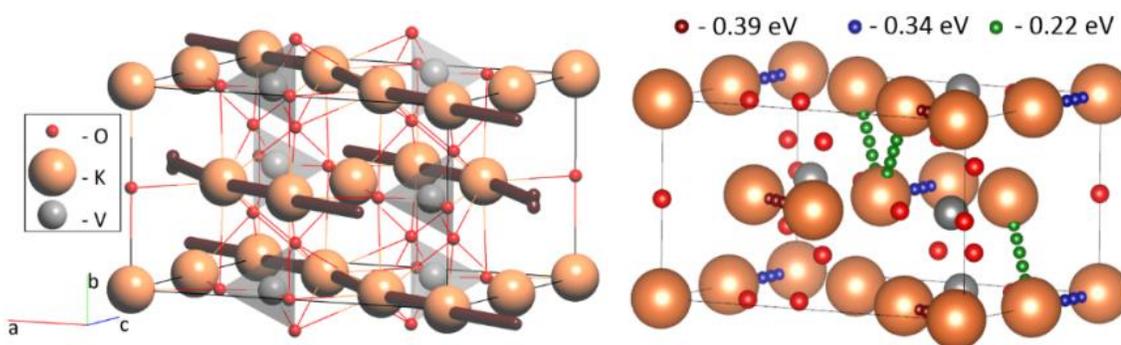


Рис. 12. Карты миграции калия в структуре $K_4V_2O_7$, определенные ГТ подходом (слева; 1D, коричневые линии) и ТФП моделированием (справа; 3D, выделены зеленым и синим цветом).

3.1.3. Теоретический поиск новых Ag^+ -ионных проводников

По данным ГТ анализа из 826 исходных структур тернарных и кватернарных сульфидов и селенидов 87 соединений имели 1D, 2D или 3D карты миграции Ag^+ и не упоминались ранее в литературе как ионные проводники и катодные материалы (табл. ПЗ-П4), В том числе пять соединений могут считаться перспективными катодными материалами.

Для 13 упорядоченных соединений с наиболее простыми картами миграции, 3 из которых являлись известными СИП, рассчитаны E_m для Ag^+ -иона при помощи ТФП подхода (табл. 7).

Таблица 7. Параметры Ag^+ -ионной диффузии в тернарных и кватернарных халькогенидах по данным ТФП расчётов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)	$E_m (Ag^+)$, эВ		
			1D	2D	3D
Потенциальные СИП					
$Ag_4P_2Se_6/1727$	$P2_12_12_1$	1D	0.26	-	0.35
$Ag_3AsS_4/86227$	$Pmn2_1$	2D	-	0.29	0.42
$Ag_8SiS_6/605722$	$Pna2_1$	3D	0.12	-	0.12
$Ag_5KS_3/237452$	$P-62c$	1D	0.16	-	0.20
$AgMo_3Se_3/603624$	$P6_3/m$	1D	0.22	-	1.41
$Ag_5RbSe_3/50738$	$P4/nbm$	2D	-	0.23	-
$AgScSe_2/155115$	$P-3m1$	2D	-	0.16	-
$AgLa_3SiS_7/409845$	$P6_3$	1D	0.08	-	-
$AgLa_3SiSe_7/418059$	$P6_3$	1D	0.09	-	-
$Ag_5Ba_2YS_6/659302$	$C2/m$	1D	0.21	0.32	-
Известные СИП					
$Ag_4P_2S_6/24782$	$P2_1/c$	1D	0.30	0.35	0.38
			0.52 [225]		
$AgCrS_2/604981$	$R3m$	2D	-	0.35	-
			0.40 [226]		
$Ag_3PS_4/416585$	$Pmn2_1$	2D	-	0.25	0.41
			0.31 [225]		

Энергии миграции для известных СИП близки к экспериментальным энергиям активации, что доказывает правильность выбора параметров ТФП моделирования.

Для пяти ($Ag_4P_2Se_6$, Ag_3AsS_4 , Ag_8SiS_6 , Ag_5KS_3 , $Ag_5Ba_2YS_6$) из десяти потенциальных Ag^+ -проводящих соединений наблюдается повышение размерности карты миграции по результатам ТФП моделирования, что также связано с динамикой структуры при проведении NEB расчётов. Различие размерностей карт миграции серебра, определенных в рамках ГТ анализа и ТФП моделирования, показаны на примере структуры Ag_5KS_3 (рис. 13).

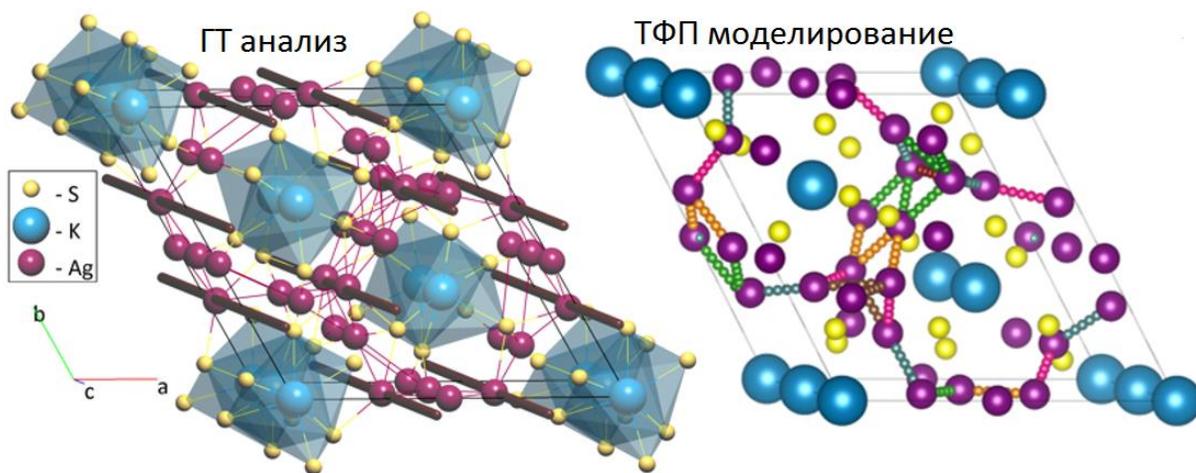


Рис. 13. Карты миграции серебра в структуре Ag_5KS_3 , определенные ГТ подходом (слева; 1D, коричневые линии) и ТФП моделированием (справа, 3D).

3.2. Мультивалентные катионные проводники

3.2.1. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} -ионные проводники среди сложных оксидов

19 упорядоченных тернарных и кватернарных оксидов, рабочими ионами в которых являлись Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , с наиболее простыми картами миграции мультивалентных катионов были выбраны из 246 структур (табл. П5-П10) для дальнейшего ТФП моделирования. Также выбрано три известных СИП (CaAl_2O_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$) для ТФП моделирования (табл. 8). 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 [227].

Было установлено, что соединения с высоким значением C_g характеризуются наличием Nb, V, Ti или Cr. Всего мы выделили 56 перспективных катодных материалов (табл. П5-П10).

Таблица 8. Параметры Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -ионной диффузии в тернарных и кватернарных оксидах по данным ТФП расчётов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)	$E_m (M^{2+})$, эВ			E_g , эВ
			1D	2D	3D	
Потенциальные СИП						
$Mg_3V_2(SiO_4)_3/27372$	<i>Ia-3d</i>	3D	-	-	0.9	0.00
$MgCrO_4/18117$	<i>Cmcm</i>	1D	1.35	-	-	2.44
$Mg_3Nb_6O_{11}/62662$	<i>P-3m1</i>	2D	-	0.41	-	0.25
$Mg_2V_2O_7/93603$	<i>P2_1/c</i>	3D	-	1.15	1.52	3.13
$Mg_3(VO_4)_2/156155$	<i>Cmce</i>	2D	-	1.05	1.20	3.31
$MgMo_2O_7/1314$	<i>P2_1/c</i>	3D	2.04	2.32	-	3.67
$Mg_6MnO_8/82182$	<i>Fm-3m</i>	3D	-	-	1.05	2.48
$MgGeO_3/171787$	<i>R-3</i>	3D	-	-	0.91	3.78
$Ca_3Fe_2(GeO_4)_3/280047$	<i>Ia-3d</i>	3D	-	1.59	-	2.38
$CaHgO_2/80717$	<i>R-3m</i>	2D	-	1.20	-	2.16
$CaNb_2O_4/88779$	<i>Pbcm</i>	3D	0.44	2.28	-	1.30
$Ca_3Mn_2O_7/55667$	<i>I4/mmm</i>	2D	-	1.53	-	0.00
$Sr_3Y_2(GeO_4)_3/80582$	<i>Ia-3d</i>	3D	-	-	2.32	3.14
$Sr_2FeO_3/251020$	<i>Immm</i>	1D	1.85	2.18	2.28	0.00
$Sr_3Ru_2O_7/83189$	<i>I4/mmm</i>	2D	-	1.66	1.79	0.00
$Sr_3Ti_2O_7/20294$	<i>I4/mmm</i>	2D	-	1.67	-	1.88
$SrCr_2O_4/6132$	<i>Pmmn</i>	2D	-	-	1.69	0.00
$Sr_2TiO_4/194715$	<i>I4/mmm</i>	2D	-	1.64	1.87	1.94
$Sr_2NiTeO_6/155949$	<i>C2/m</i>	1D	-	-	2.88	1.96
Известные СИП						
$Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3/74287$	<i>R-3c</i>	3D	-	-	1.09	0.17
			1.06 [228]			
$CaAl_2O_4/172780$	<i>P2_1/m</i>	1D	0.83	-	-	4.98
			0.57 [4]			
$Sr_{0.5}Al_{11}O_{17}/108851$	<i>R-3m</i>	2D	-	0.25	-	-
			0.57 [229]			

Для всех известных мультивалентных ионных проводников наблюдается сходимость в размерностях карт миграций, определенных ГТ и ТФП подходами, и идентичные пути миграции рабочих ионов (рис. 14).

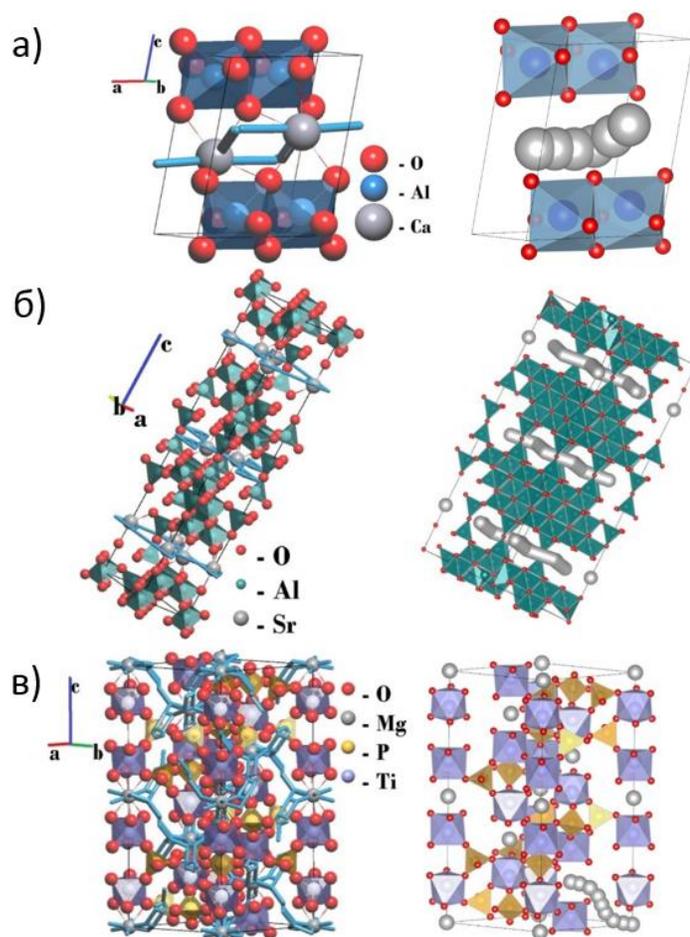


Рис. 14. Пути миграции мультивалентных ионов в известных СИП, определенные ГТ подходом (слева) и ТФП моделированием (справа): (а) Ca^{2+} в CaAl_2O_4 , (б) Sr^{2+} в $\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$ и (в) Mg^{2+} в $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

Соединения $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ и $\text{Mg}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$ являются потенциальными катодными материалами, а MgGeO_3 – ТЭЛ по результатам ТФП расчётов (для остальных соединений энергия миграции ионов M^{2+} выше 1 эВ). Структура $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ представляет большой интерес, поскольку энергия миграции Mg^{2+} имеет низкие значения и достаточна для образования 2D миграционной карты (рис. 15).

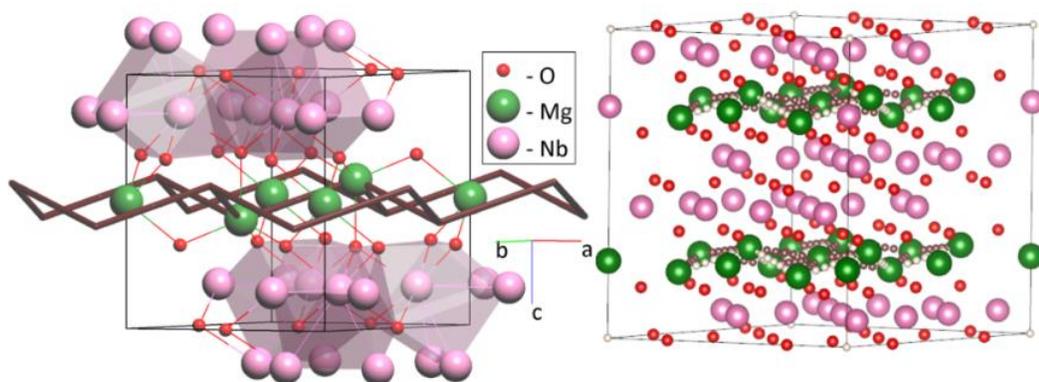


Рис. 15. 2D карты миграции магния в структуре $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$, определенные ГТ (слева) и ТФП (справа) подходами.

Во всех 83 Zn^{2+} -содержащих оксидах (табл. П11), определенных как новые СИП по результатам ГТ подхода, для каждого имеющегося иона в структуре проведен расчёт энергий миграции ВУС-методом в программе softBV с целью исключения не цинк-ионной проводимости, а также приведен параметр GII . На этапе комбинированного ГТ-ВУС анализа было выявлено 27 стабильных структур ($GII < 0.26$) с $E_m < 0.9$ эВ. Далее для КМС-моделирования были отобраны 20 наиболее перспективных стабильных структур, в которых, помимо низких значений энергии 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 $\sigma_{rt} < 10^{-6}$ $\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ было проведено квантово-химическое моделирование цинк-ионной проводимости, в результате оценены энергии миграции и энергии образования вакансий в структуре. Основные этапы скрининга представлены на рис. 16.

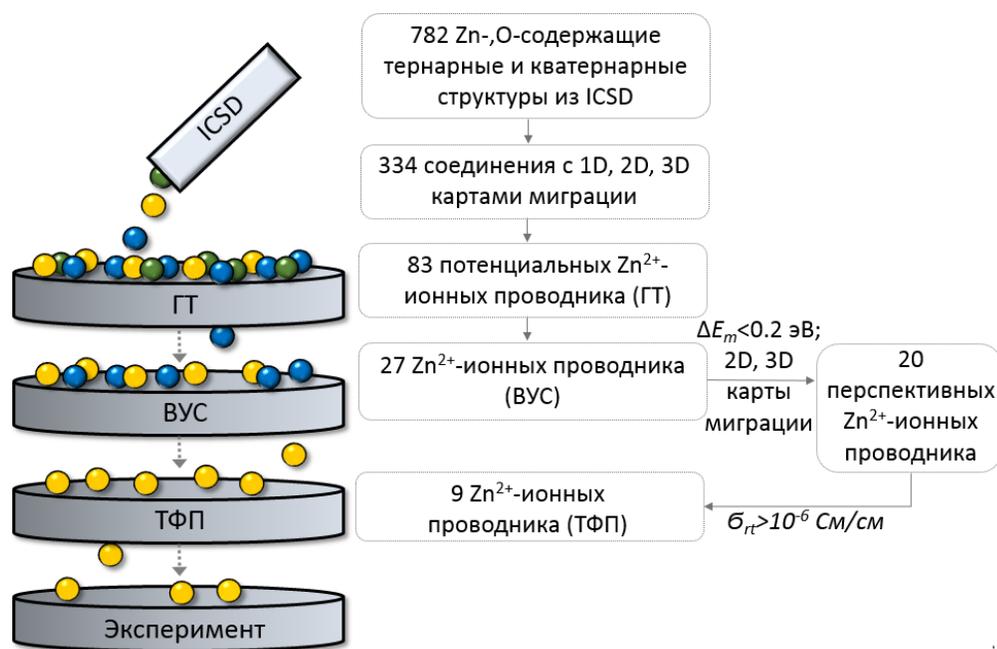


Рис. 16. Этапы комбинированного анализа Zn^{2+} -ионной проводимости в тернарных и кватернарных оксидах.

В табл. 9 приведены результаты квантово-химического моделирования Zn^{2+} -ионной проводимости для девяти перспективных структур. Размерности карт миграции, полученные в рамках ГТ подхода, совпали с результатами ТФП моделирования.

Таблица 9. Параметры Zn^{2+} -ионной диффузии в тернарных и кватернарных оксидах по данным ВУС и ТФП расчётов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)	Суперъ ячейка	E_m , эВ (ВУС)	ΔE_m , эВ (ВУС)	GI	σ_{r1} (См/см)	E_m , эВ (ТФП)	E_v , эВ	E_g , эВ	C_g , мАч/г
ZnFe ₂ O ₄ /188045	<i>Fd-3m</i>	3D	2×2×2	0.44	0.49	0.15	5 × 10 ⁻⁶	0.54	0.46	1.69	222
ZnV ₂ O ₄ /55442	<i>Fd-3m</i>	3D	2×2×2	0.36	0.66	0.08	6 × 10 ⁻⁵	0.55	1.01	0.00	348
ZnCr ₂ O ₄ /196119	<i>Fd-3m</i>	3D	2×2×2	0.36	0.61	0.07	2 × 10 ⁻⁵	0.70	1.95	2.62	345
ZnP ₂ O ₆ /59846	<i>Cc</i>	2D	2×2×1	0.69	0.69	0.13	4 × 10 ⁻⁶	0.68	7.05	4.72	-
ZnRh ₂ O ₄ /109298	<i>Fd-3m</i>	3D	1×1×1	0.28	0.85	0.17	6 × 10 ⁻⁴	0.79	2.61	1.03	-
ZnIn ₂ O ₄ /290668	<i>Fd-3m</i>	3D	1×1×1	0.45	-0.21*	0.46	-	0.87	6.42	1.19	-
ZnFeCrO ₄ /167362	<i>Fd-3m</i>	3D	1×1×1	0.35	0.59	0.10	1 × 10 ⁻⁴	0.93	1.76	-**	226
Zn _{0.5} Ti ₂ P ₃ O ₁₂ /258646	<i>R-3c</i>	3D	1×1×1	0.28	0.65	0.24	3 × 10 ⁻³	0.95	4.45	-	195
Zn ₃ S ₂ O ₉ ***/15280	<i>P2₁/m</i>	3D	2×2×2	0.80	1.06	0.10	3 × 10 ⁻⁵	1.55	5.35	3.36	-

* - для структуры проведено квантово-химическое моделирование, поскольку оно изоструктурно перспективным первым трём соединениям в таблице. ** - значение отсутствует в <https://materialsproject.org>. *** - Zn₃S₂O₉ также предложен в качестве перспективного СИП, поскольку состоит из легкодоступных элементов и имеет низкое значение σ_{r1} .

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 возможные ТЭЛ для полностью твёрдотельного цинк-ионного аккумулятора (рис. 17).

Полностью твёрдотельный цинк-ионный аккумулятор

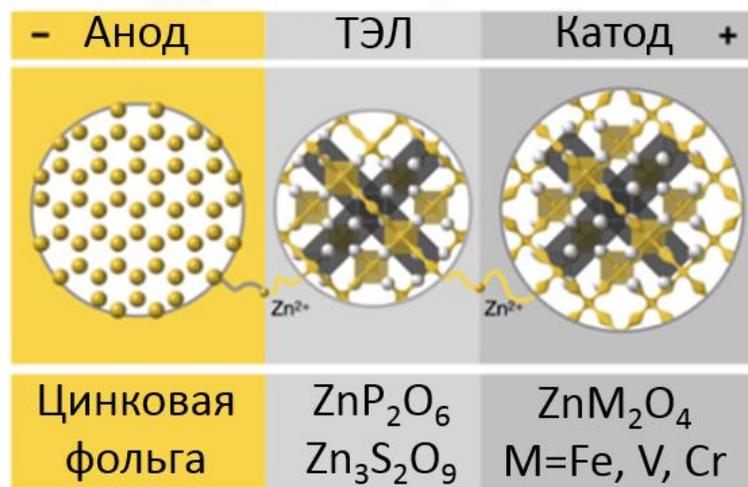


Рис. 17. Вариант полностью твёрдотельного цинк-ионного аккумулятора с потенциальными цинк-проводящими ТЭЛ и катодными материалами, спрогнозированными в рамках диссертационной работы.

3.2.2. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} -ионные проводники среди сложных халькогенидов

Комбинацию ГТ, ВУС и ТФП подходов использовали для поиска потенциальных ионных проводников и катодных материалов с Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -рабочими ионами среди тройных и четверных халькогенидов. Нами обнаружено 29 Mg^{2+} -, 17 Ca^{2+} -, 28 Zn^{2+} -, 35 Al^{3+} -проводящих структур, ранее не описанных в литературе в качестве СИП (табл. П12-15). При применении ВУС расчёта выявлено 11 структур, для которых выполнялись условия стабильности структуры ($GII < 0.26$), допустимой энергии миграции мультивалентного рабочего иона ($E_m < 0.6$ eV) и отсутствие проводимости по другим типам ионов ($\Delta E_m > 0.15$ eV). Также для дальнейших расчетов были отобраны ещё 5 структур ($MgEr_2Se_4$, $ZnLa_3GaSe_7$,

AlBeLa₃S₇, Al_{3.3}La₆S₁₄, Al_{3.3}Dy₆S₁₄), в которых не выполнялось условие стабильности ($GII > 0.26$). По результатам квантово-химического моделирования 9 соединений из 16 имеют значения энергий миграций высоковалентного катиона менее 0.9 эВ (табл. 10).

Таблица 10. Параметры Mg²⁺-, Zn²⁺-, Al³⁺-ионной диффузии в тернарных и кватернарных халькогенидов по данным ВУС и ТФП расчётов.

Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)*	Суперъ ячейка	E_m , эВ (ВУС)	ΔE_m , эВ (ВУС)	GII	E_m , эВ (ТФП)	E_v , эВ	E_g , эВ
AlBeLa ₃ S ₇ /606164	<i>P6₃</i>	1D	1×1×2	0.063	1.38	0.45	0.37	4.50	2.20
Al _{3.3} La ₆ Se ₁₄ /608326	<i>P6₃</i>	1D	1×2×2	0.594	0.18	0.24	0.91	2.00	-
Al ₄ Ba ₅ S ₇ /33237	<i>Pmn2₁</i>	1D	1×2×2	0.371	0.18	0.13	1.02	5.60	3.19
Al _{3.3} La ₆ S ₁₄ /608320	<i>P6₃</i>	1D	1×1×2	0.066	0.85	0.37	1.02	2.80	-
Al _{3.3} Dy ₆ S ₁₄ /607336	<i>P6₃</i>	1D	1×1×2	0.250	0.57	0.43	1.37	1.63	-
Al _{0.33} Sm ₃ Si ₇ /249886	<i>P6₃</i>	1D	2×2×2	0.598	0.36	0.16	1.67	1.60	-
Al _{5.9} SnTe _{9.892} /408710	<i>P3₁21</i>	3D	1×1×1	0.448	0.64	0.25	0.99	2.65	1.44
Al ₆ CaTe ₁₀ /10046	<i>P4₁32</i>	3D	1×1×1	0.331	1.11	0.19	1.20	5.68	-
MgEr ₂ Se ₄ /630754	<i>Fd-3m</i>	3D	2×2×2	0.108	0.15	0.34	0.45	4.32	1.36
ZnLa ₃ AlS ₇ /608324	<i>P6₃</i>	1D	1×1×2	0.520	0.71	0.23	0.09	3.10	2.27
ZnLa ₆ Si ₂ S ₁₄ /641849	<i>P6₃</i>	1D	2×2×3	0.448	0.47	0.13	0.11	3.27	-
ZnLa ₃ GaSe ₇ /431499	<i>P6₃</i>	1D	1×1×2	0.249	0.66	0.29	0.12	2.44	-
ZnLa ₆ Ge ₂ S ₁₄ /636870	<i>P6₃</i>	1D	2×2×3	0.431	0.26	0.14	0.14	3.21	-
ZnCaOS/245309	<i>Cmcm</i>	2D	3×3×1	0.460	0.23	0.12	0.86	4.58	-
ZnYb ₂ Se ₄ /652208	<i>Fd-3m</i>	3D	2×2×2	0.177	0.15	0.23	0.81	3.88	0.00
ZnAl ₂ S ₄ /609283	<i>Fd-3m</i>	3D	2×2×2	0.472	0.60	0.26	0.88	3.89	2.60

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

3.3. Новые кислород-ионные проводники

3.3.1. Анализ O²⁻-ионной диффузии в структурах типа перовскита ABO₃

По результатам всех стадий комбинированного анализа ГТ, ВУС и ТФП методами в структурах LaAlO₃ и LaInO₃ обнаружены предпосылки для 3D диффузии ионов кислорода (рис. 18).

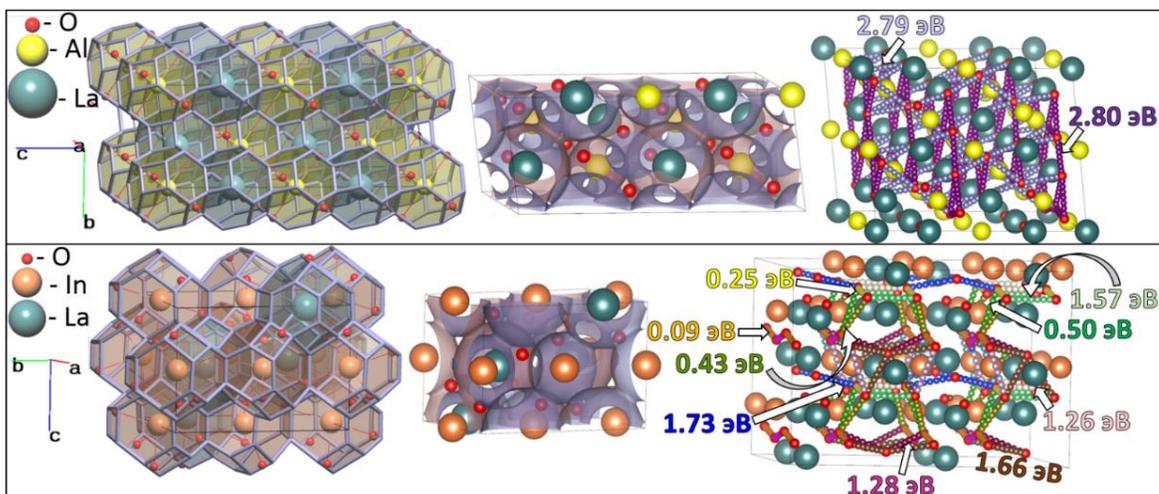


Рис. 18. Слева направо 3D карты миграции кислорода в перовскитоподобных LaAlO_3 (сверху) и LaInO_3 (снизу), определенные ГТ, ВУС и ТФП подходами.

Количественные ВУС расчёты продемонстрировали возможность диффузии только кислорода (табл. 11), поскольку проводимость других ионов либо невозможна, либо значения энергии миграции слишком высоки.

Таблица 11. Энергии миграции каждого иона в рассматриваемых структурах типа перовскита по данным ВУС расчёта.

Рабочий ион	$E_m(\text{LaAlO}_3)$, эВ			$E_m(\text{LaInO}_3)$, эВ		
	1D	2D	3D	1D	2D	3D
La^{3+}	-*	-	-	-	-	-
M^{3+}	-	-	-	4.19	4.19	-
O^{2-}	1.84	1.84	1.84	0.54	0.54	0.69

*- ионная диффузия невозможна

ВУС метод показал затрудненную диффузию кислорода в алюминий-содержащей фазе. ТФП расчёты также показали, что ионная проводимость выше в фазе с индием, чем с алюминием (LaAlO_3 — $E_m(\text{ТФП})=2.80$ эВ; LaInO_3 — $E_m(\text{ТФП})=1.72$ эВ). Данный факт был подтвержден экспериментально сотрудниками ИВТЭ УрО РАН: энергии активации диффузии в LaInO_3 оказались меньше, чем в LaAlO_3 , что объясняется меньшей степенью ионности связи между кислородом и индием ($I_{\text{O-Al}} = 0.63$; $I_{\text{O-In}} = 0.59$ [230]).

3.3.2. Анализ O^{2-} -ионной проводимости в молибдатах PЗЭ

Проведенный нами ГТ анализ Ln_2MoO_6 ($Ln=La, Nd, Pr$) указывает на наличие в их структуре широких каналов (более 2.2 Å), допускающих 3D диффузию кислорода, однако, количественные методы показали преимущественную 2D миграцию кислорода (рис. 19, табл. 12-13).

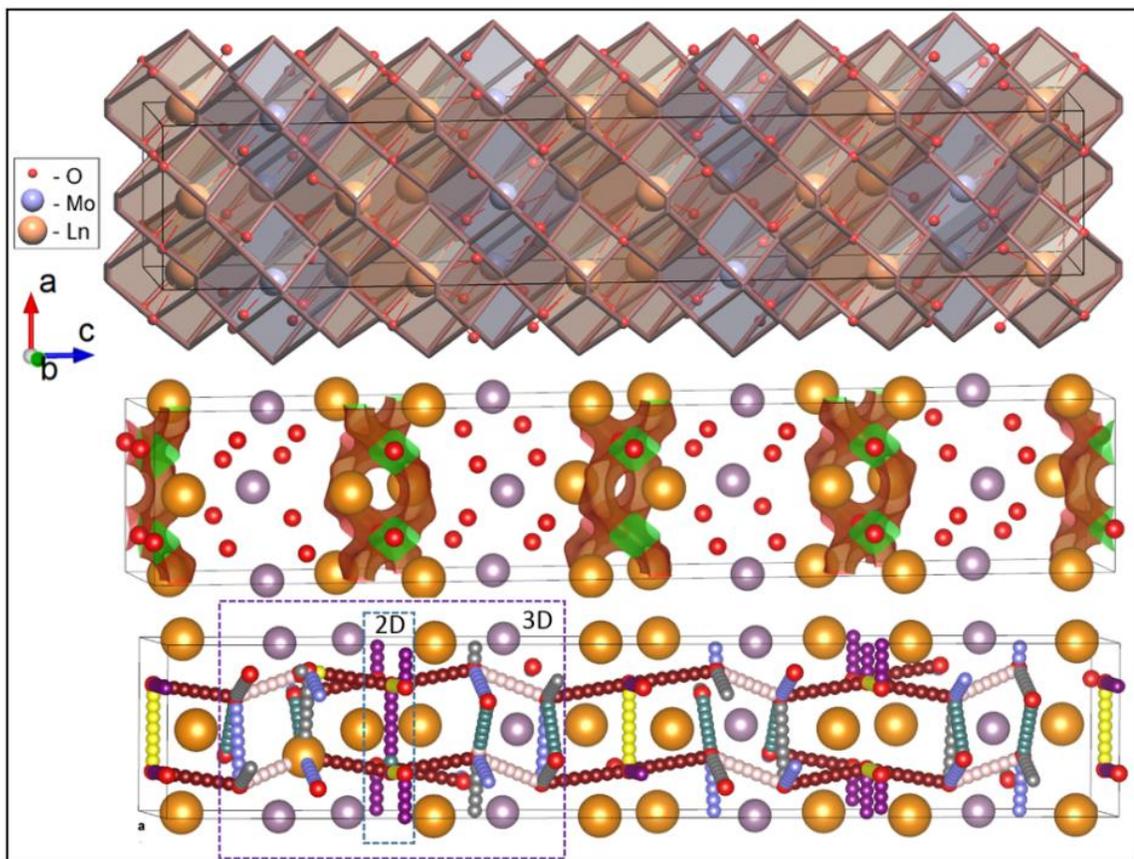


Рис. 19. Сверху вниз 3D карты миграции кислорода в структурах Ln_2MoO_6 $Ln=La, Nd, Pr$, определенные ГТ, ВУС и ТФП подходами.

Количественные ВУС расчёты продемонстрировали возможность диффузии только кислорода (табл. 12), поскольку проводимость других ионов либо невозможна, либо разница в энергиях миграции составляет более 0.5 эВ.

Таблица 12. Энергии миграции каждого иона в рассматриваемых системах Ln_2MoO_6
 $\text{Ln}=\text{La, Nd, Pr}$ по данным ВУС расчёта.

Рабочий ион	$E_m(\text{Ln}=\text{La}), \text{эВ}$			$E_m(\text{Ln}=\text{Nd}), \text{эВ}$			$E_m(\text{Ln}=\text{Pr}), \text{эВ}$		
	1D	2D	3D	1D	2D	3D	1D	2D	3D
Ln^{3+}	-*	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo^{6+}	1.62	1.62	-	1.91	1.91	-	1.78	1.78	-
O^{2-}	1.16	1.16	-	1.05	1.06	-	0.95	0.95	-

*- ионная диффузия невозможна

ТФП моделирование также указывает на предпочтительную 2D карту миграции кислорода (табл. 13), поскольку наблюдается значительно большие значения энергий миграции, необходимые для образования 3D карты.

Таблица 13. Данные ВУС, ТФП моделирования и эксперимента для систем Ln_2MoO_6
 $\text{Ln}=\text{La, Nd, Pr}$.

Соединение	$\Delta E_m, \text{эВ}$ (ВУС)	GII	$E_m, \text{эВ}$ (ТФП)			$E_a, \text{эВ}$ (эксп)
			1D	2D	3D	
Pr_2MoO_6	0.83	0.15	0.54	0.69*	1.54	0.77
La_2MoO_6	0.46	0.16	0.49	0.73	1.45	0.78
Nd_2MoO_6	0.86	0.03	0.85	0.85	1.58	1.50

*- жирным шрифтом выделены предпочтительные карты миграции.

Теоретические энергии миграции и экспериментальная энергия активации диффузии кислорода (определены сотрудниками физического факультета МГУ М.В. Ломоносова и ИВТЭ УрО РАН) коррелируют между собой. В структурах Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) энергии миграции кислорода практически равны, как и энергии активации диффузии, определенные экспериментально. Для неодим-содержащего соединения обнаружены наивысшие рассчитанная энергия миграции кислорода и экспериментальная энергия активации диффузии. Экспериментальные измерения проводимости при изменении парциального давления кислорода показали, что структуры Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) являются смешанными электрон-ионными проводниками с проводимостью $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$. В структуре Pr_2MoO_6 доминирует ионный тип проводимости ($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.3.3. Анализ O^{2-} -ионной проводимости в колумбите $MgNb_2O_6$

С точки зрения ГТ анализа в структуре типа колумбита $MgNb_2O_6$ возможна миграция ионов Mg^{2+} , что было описано в работе [129]. Однако дальнейшие количественные расчёты ВУС и ТФП методами подтвердили только анионную проводимость в $MgNb_2O_6$ (табл. 14).

Таблица 14. Энергии миграции каждого иона в структуре магноколумбита по данным ВУС и ТФП расчётов.

Рабочий ион	E_m (ВУС), эВ			E_m (ТФП), эВ		
	1D	2D	3D	1D	2D	3D
Mg^{2+}	3.53	4.00	-	1.63	2.53	-
Nb^{5+}	2.48	2.65	4.09	-	-	-
O^{2-}	0.10	0.42	0.75	1.25	1.39	1.44

По результатам всех теоретических подходов в структуре $MgNb_2O_6$ ожидается 3D диффузия кислорода (рис. 20).

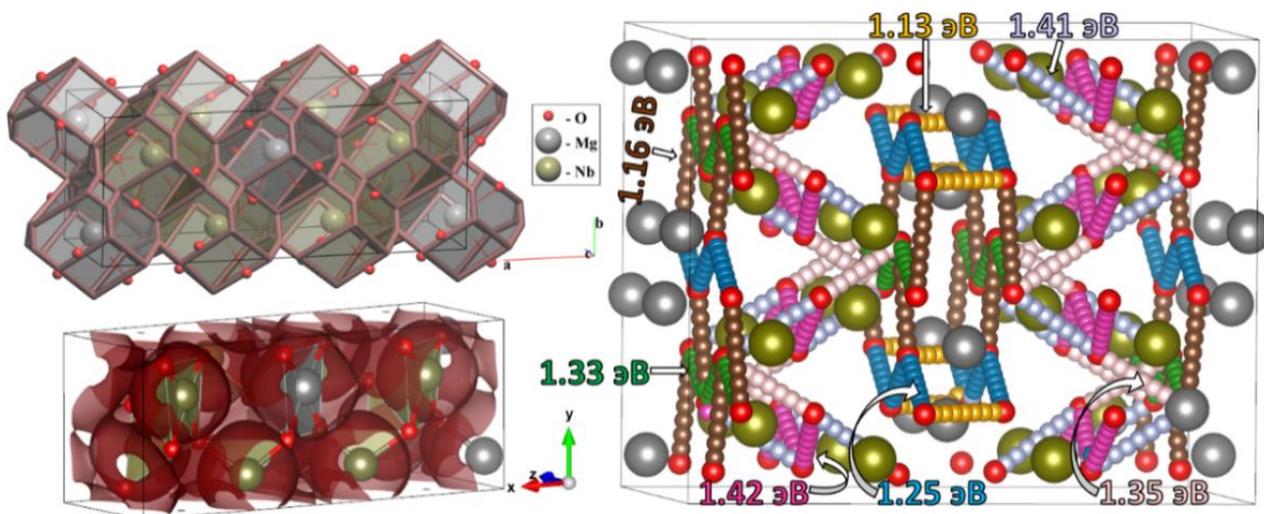


Рис. 20. 3D карты миграции кислорода в $MgNb_2O_6$ из ГТ (слева сверху, коричневые линии), ВУС (слева снизу, коричневые области) и ТФП подходов (справа, энергии миграции представлены для каждого независимого пути).

Экспериментальное значение энергии активации, определенное сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН и ИВТЭ УрО РАН, составило 0.86 эВ.

Результаты экспериментальных измерений подтвердили в данном соединении исключительную ионную (O^{2-}) проводимость. Таким образом, $MgNb_2O_6$ может быть использован в качестве ТЭЛ для ТОТЭ.

3.4. Взаимосвязь химического состава, особенностей кристаллической структуры и ионной проводимости в изученных соединениях

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. 21 — 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. 21 — справа).

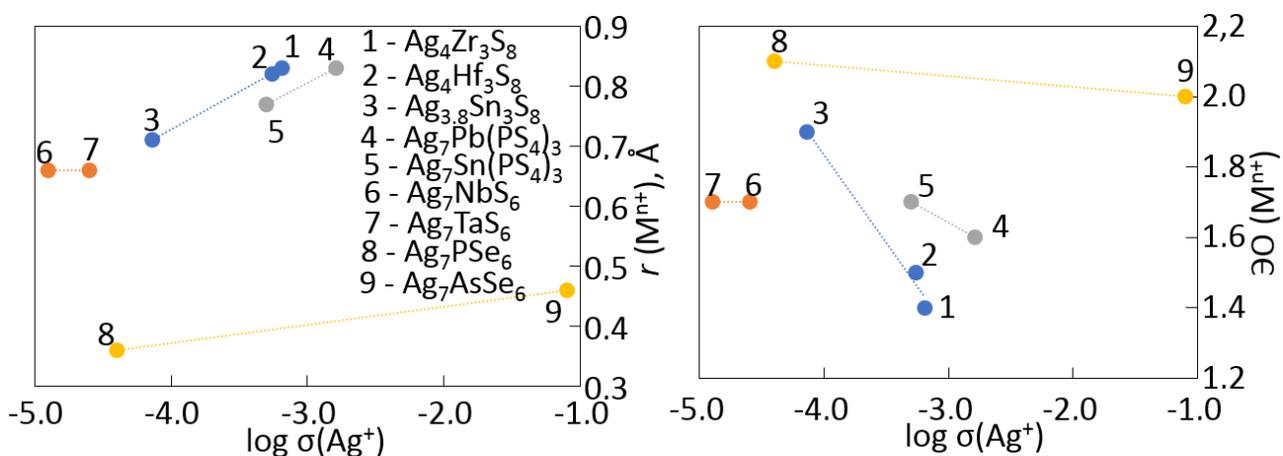


Рис. 21. Ионная проводимость в изоструктурных соединениях с разными каркасными ионами, исходные данные взяты из [6–12].

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; $I_{\text{Ag-Se}} = 0.37$ [230]). Детальное рассмотрение серебропроводящих халькогенидов показало, что изоструктурные селеновые соединения обладают более высокой проводимостью, чем их серу-содержащие аналоги (табл. 15).

Таблица 15. Проводимость Ag^+ в изоструктурных соединениях, отличающиеся ионом окружения.

№	Соединение/код ICSD	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ)	Ионная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$
1	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3/419205$	$R3c$	3D	8.1×10^{-5} (комн. Темп.) [231]
	$\text{Ag}_3\text{AsSe}_3/604754$			7.8×10^{-4} (комн. Темп.) [231]
2	$\text{AgCrS}_2/25628$	$R3m$	2D	3×10^{-4} (комн. Темп.) [226]
	$\text{AgCrSe}_2/68423$			~ 1 (комн. Темп.) [226]
3	$\text{Ag}_7\text{PS}_6/601451$	$P2_13$	3D	1.5×10^{-6} (комн. Темп.) [225]
	$\text{Ag}_7\text{Pse}_6/54055$			4×10^{-5} (комн. Темп.) [36]
4	$\text{Ag}_7\text{AsS}_6/604743$		3D	1.5×10^{-6} (комн. Темп.) [232]
	$\text{Ag}_7\text{AsSe}_6/604758$			8×10^{-2} (комн. Темп.) [232]

Энергия миграции мультивалентных рабочих ионов, рассчитанная ВУС методом, имеет тенденцию понижения с увеличением радиуса элементарного канала, однако корреляция во всех случаях слабая (рис. 22), что объясняется структурными различиями и различной природой ионов окружения.

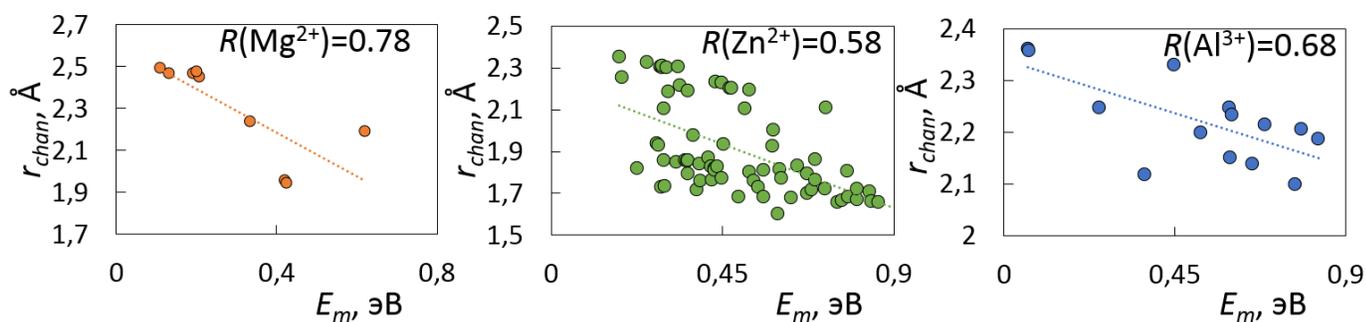


Рис. 22. Энергии миграции 9 Mg^{2+} , 76 Zn^{2+} , 14 Al^{3+} в 99 потенциальных СИП в зависимости от радиуса элементарного канала (слева направо). R — коэффициенты корреляции.

3.5. Имплементация полученных результатов в интерактивной базе данных batteryaterials.info

Мы внесли полученные нами результаты по ионной проводимости в базу данных Battery Materials, что существенно расширило функционал базы. На настоящее время база данных содержит информацию о 1682 кристаллических ионных проводниках. Из указанного объема данных только списки литий- и натрий-ионных проводников были заимствованы из литературы, в то время как остальные результаты получены при подготовке настоящей диссертации. С учетом полученных нами результатов в базе представлены 918 известных и 764 новых ионных проводников среди неорганических соединений, в которых рабочими ионами являются Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} . Количество структур распределено следующим образом: 349 Li^+ -проводники (только известные), 493 Na^+ -проводники (известные и потенциальные), 358 K^+ -проводники (известные и потенциальные), 37 Ag^+ -проводники (только известные), 103 Mg^{2+} -проводники (известные и потенциальные – среди оксидов), 146 Ca^{2+} -проводники (известные и потенциальные – среди оксидов), 80 Sr^{2+} -проводники (известные и потенциальные – среди оксидов), 109 Zn^{2+} -проводники (известные и потенциальные – среди оксидов), 7 Al^{3+} -проводники (только известные – среди халькогенидов). 764 структур являются теоретически предсказанными ионными проводниками, а 918 описаны в литературе в качестве твёрдых электролитов и катодных материалов (рис. 23). Из рис. 23 видно, что наибольшее число структур принадлежат моноклинной и ромбической сингониям.

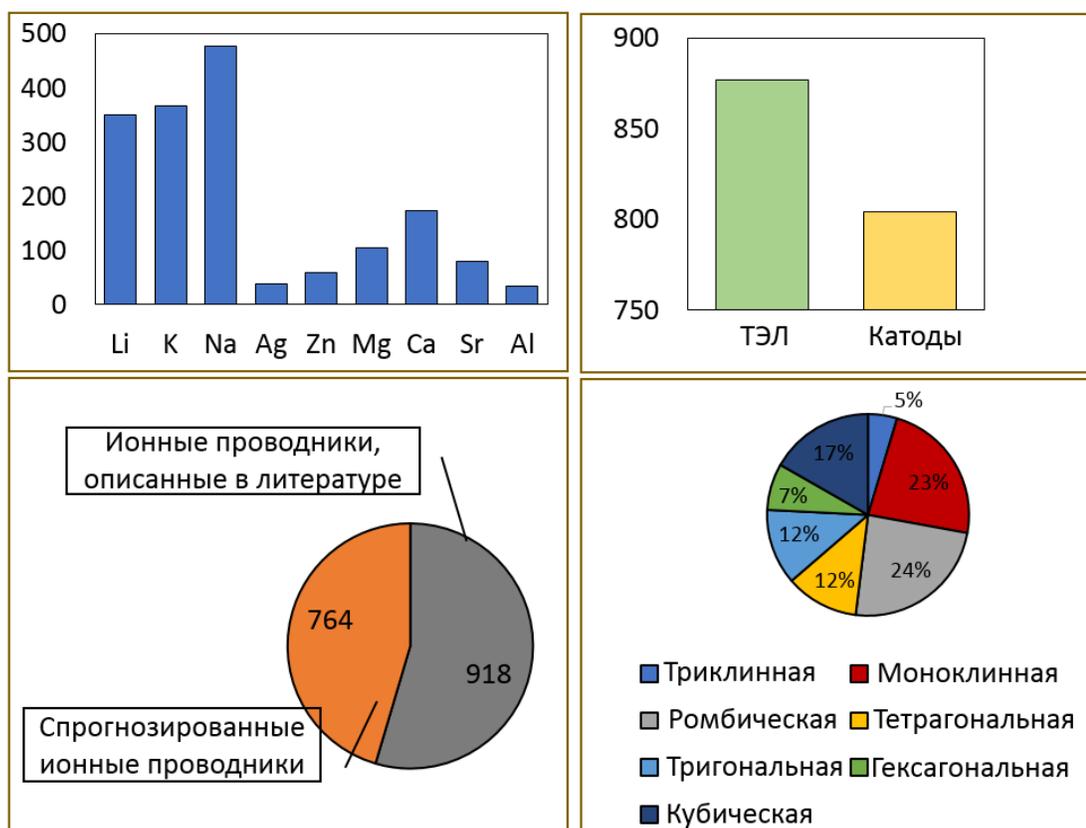


Рис. 23. Распределение 1682 структур в базе данных Battery Materials по типу рабочего иона, типу рабочего материала для компонента МИА, известным и потенциальным проводникам, типу сингонии.

На данный момент в базе данных открыт новый online-сервис по определению возможных путей миграции рабочего иона в автоматическом режиме (<https://pathfinder.batterymaterials.info>).

Процедура определения путей проводимости включает следующие стадии:

1. Загрузка исходных файлов CIF или POSCAR (VASP) форматов.
2. Выбор рабочего иона из списка предложенных.
3. Скачивание архива, содержащего папку с файлами Fullmap, в котором отображены все возможные пути миграции рабочего иона в структуре, в форматах .cif, .vasp и папки с каждым реализуемым путём диффузии. Файлы Fullmap визуализируются в программе VESTA. Полученный архив содержит все необходимые данные для проведения расчётов NEB методом.

3.6. Сравнение результатов ВУС и ТФП моделирования с экспериментом

По результатам ВУС и ТФП моделирования наблюдались закономерные расхождения результатов расчета с экспериментальными измерениями, что побудило нас провести подробный анализ всех имеющихся в литературе данных для проверки этих закономерностей. Обычно расчётная энергия миграции рабочего иона, определенная при помощи ТФП моделирования, оказывается ниже экспериментального значения, в то время как при ВУС расчётах зависимость обратная (рис. 24).

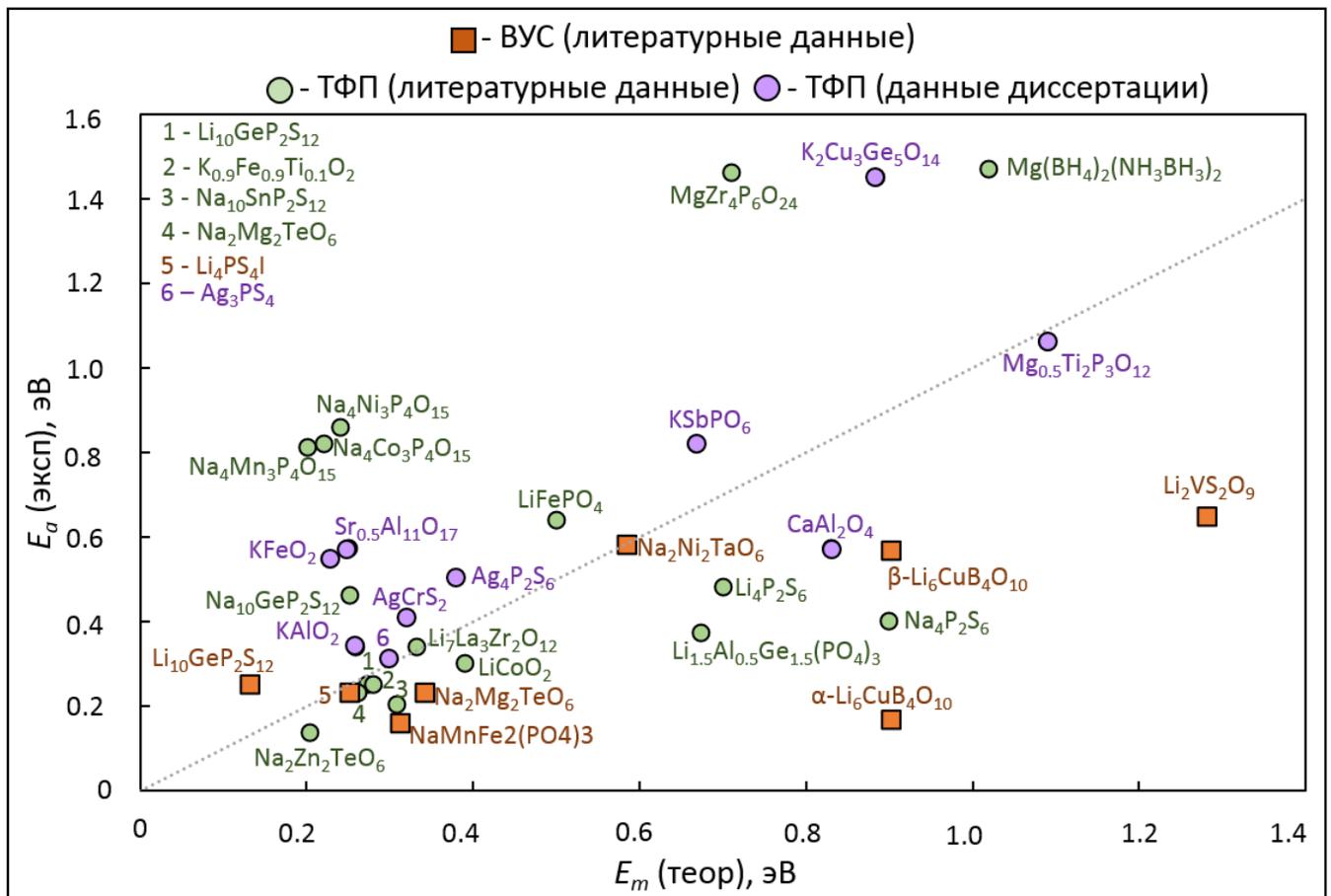


Рис. 24. Сравнение рассчитанных энергий миграции рабочих ионов, полученных при помощи ВУС (оранжевые квадраты) и ТФП (зеленые круги – литературные данные, сиреневые – результаты диссертации) методов, и энергий активации диффузии, определенных опытным путём. Литературные данные взяты из [20, 98, 129, 133, 233–254].

Такое различие связано с особенностями методов. Обычно, при ВУС моделировании энергии миграции завышаются ввиду того, что в данной процедуре не учитываются эффекты структурной релаксации в отличие от квантово-химического моделирования. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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); $Mg_3Nb_6O_{11}$ ($E_m=0.41$ eV); 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 ГФП 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 твёрдый 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 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$, что также согласуется с экспериментальными данными, полученными независимыми исследователями.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МИА – металл-ионные аккумуляторы
ЛИА – литий-ионные аккумуляторы
ТОТЭ – твёрдоокисдные топливные элементы
СИП – суперионные проводники
ТЭЛ – твёрдые электролиты
РЗЭ – редкоземельные элементы
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
ЭО – электроотрицательность
ГТ – геометрико-топологический
ТФП – теория функционала плотности
ВУС – валентные усилия связи
NEB – Nudged Elastic Band
КМС – Kinetic Monte-Carlo
LISICON – Li Super Ionic Conductor
NASICON – Na Super Ionic Conductor
НИА – натрий-ионные аккумуляторы
КИА – калий-ионные аккумуляторы
ХИТ – химические источники тока
ЭДС – электродвижущая сила
МД – Молекулярная Динамика
ПВ – полиэдр Вороного
AIMD – Ab Initio Молекулярная Динамика
SEI – solid electrolyte interface
CIF – Crystallographic Information File
PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof
GGA – Generalized Gradient Approximation

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Julien C. Basic Elements for Energy Storage and Conversion BT - Lithium Batteries: Science and Technology / под ред. С. Julien, А. Mauger, А. Vijn, К. Zaghlib. Cham: Springer International Publishing, 2016. – 1–27 с.
2. Julien C. Experimental Techniques BT - Lithium Batteries: Science and Technology / под ред. С. Julien, А. Mauger, А. Vijn, К. Zaghlib. Cham: Springer International Publishing, 2016. – 499–548 с.
3. Xiao J. Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries / Xiao J., Li Q., Bi Y., Cai M., Dunn B., Glossmann T., Liu J., Osaka T., Sugiura R., Wu B., Yang J., Zhang J.-G., Whittingham M.S. // Nature Energy – 2020. - V. 5 – № 8 - P.561–568.
4. А.К. Иванов-Шиц. Ионика твердого тела: Том 1. / А.К. ИВАНОВ-ШИЦ, И.В. Мурин// СПб: изд-во С.-Петербургского университета – 2000. - Т. 1 - P.616.
5. Raleigh D.O. Ionic Conductivity of Single-Crystal and Polycrystalline RbAg_4I_5 / Raleigh D.O. // Journal of Applied Physics – 1970. - V. 41 – № 4 - P.1876–1877.
6. Yu Z. Exceptionally High Ionic Conductivity in $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ with Improved Moisture Stability for Solid-State Sodium-Ion Batteries / Yu Z., Shang S.-L., Seo J.-H., Wang D., Luo X., Huang Q., Chen S., Lu J., Li X., Liu Z.-K., Wang D. // Advanced Materials – 2017. - V. 29 – № 16 - P.1605561.
7. Takahashi T. Solid-State Ionics: A New High Ionic Conductivity Solid Electrolyte $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ and Use of This Compound in a Solid-Electrolyte Cell / Takahashi T., Ikeda S., Yamamoto O. // Journal of the Electrochemical Society – 1973. - V. 120 – № 5 - P.647.
8. Calpa M. Instantaneous preparation of high lithium-ion conducting sulfide solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ by a liquid phase process / Calpa M., Rosero-Navarro N.C., Miura A., Tadanaga K. // RSC Advances – 2017. - V. 7 – № 73 - P.46499–46504.
9. А.К. Иванов-Шиц. Ионика твердого тела: Том 2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин// СПб: изд-во С.-Петербургского университета – 2009. - Т. 2 - P.999.

10. Zheng F. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries / Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L. // *Journal of Power Sources* – 2018. - V. 389 - P.198–213.
11. Goharian P. Lithium ion-conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Goharian P., Eftekhari Yekta B., Aghaei A.R., Banijamali S. // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2015. - V. 409 - P.120–125.
12. Cussen E.J. The structure of lithium garnets: cation disorder and clustering in a new family of fast Li^+ conductors / Cussen E.J. // *Chemical Communications* – 2006. – № 4 - P.412–413.
13. Inaguma Y. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate / Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. // *Solid State Communications* – 1993. - V. 86 – № 10 - P.689–693.
14. Hamon Y. Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films / Hamon Y., Douard A., Sabary F., Marcel C., Vinatier P., Pecquenard B., Levasseur A. // *Solid State Ionics* – 2006. - V. 177 – № 3 - P.257–261.
15. Xu B. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries / Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y.S. // *Materials Science and Engineering: R: Reports* – 2012. - V. 73 – № 5 - P.51–65.
16. Goriparti S. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries / Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Proietti Zaccaria R., Capiglia C. // *Journal of Power Sources* – 2014. - V. 257 - P.421–443.
17. D.F. Chuahy F. Solid oxide fuel cell and advanced combustion engine combined cycle: A pathway to 70% electrical efficiency / D.F. Chuahy F., Kokjohn S.L. // *Applied Energy* – 2019. - V. 235 - P.391–408.
18. Guo X. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria / Guo X., Waser R. // *Progress in Materials Science* – 2006. - V. 51 – № 2 - P.151–210.
19. Huijsmans J.P.P. Ceramics in solid oxide fuel cells / Huijsmans J.P.P. // *Current*

Opinion in Solid State and Materials Science – 2001. - V. 5 – № 4 - P.317–323.

20. Ellis B.L. Crystal Structure and Electrochemical Properties of A_2MPO_4F Fluorophosphates ($A = Na, Li; M = Fe, Mn, Co, Ni$) / Ellis B.L., Makahnouk W.R.M., Rowan-Weetaluktuk W.N., Ryan D.H., Nazar L.F. // Chemistry of Materials – 2010. - V. 22 – № 3 - P.1059–1070.

21. Marzouki R. Structural and electrical investigation of new melilite compound $K_{0.86}Na_{1.14}CoP_2O_7$ / Marzouki R., Smida Y. Ben, Guesmi A., Georges S., Ali I.H., Adams S., Zid M.F. // Int. J. Electrochem. Sci – 2018. - V. 13 - P.11648–11662.

22. Iwahara H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ($H^+ + O^{2-}$) in $BaCeO_3$ -based electrolytes / Iwahara H., Yajima T., Ushida H. // Solid State Ionics – 1994. - V. 70–71 - P.267–271.

23. Nestler T. Combined Theoretical Approach for Identifying Battery Materials: Al^{3+} Mobility in Oxides / Nestler T., Meutzner F., Kabanov A.A., Zschornak M., Leisegang T., Meyer D.C. // Chemistry of Materials – 2019. - V. 31 – № 3 - P.737–747.

24. Blatov V.A. Analysis of migration paths in fast-ion conductors with Voronoi-Dirichlet partition / Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Anurova N.A., Ivanov-Schits A.K., Dem'yanets L.N. // Acta Crystallographica Section B – 2006. - V. 62 – № 6 - P.1010–1018.

25. Subbarao E. Solid electrolytes and their applications / E. Subbarao – Springer Science & Business Media, 2012.

26. Tilley R.J.D. Defects in solids / R. J. D. Tilley – John Wiley & Sons, 2008.

27. Mellander B.-E. Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase α -AgI and the high-pressure phase fcc AgI / Mellander B.-E. // Physical Review B – 1982. - V. 26 – № 10 - P.5886–5896.

28. S. S. Defect structure of some metallic fluorides & their application as solid electrolyte / S. S. // Journal of scientific and industrial research – 1973. - V. 32 – № 11 - P.1–5.

29. Bollmann W. Density and mobility of anti-frenkel defects in SrF_2 crystals / Bollmann W. // Kristall und Technik – 1980. - V. 15 – № 2 - P.197–206.

30. Vaidehi N. Enhanced ionic conduction in dispersed solid electrolyte systems $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaF}_2\text{-CeO}_2$ / Vaidehi N., Akila R., Shukla A.K., Jacob K.T. // *Materials Research Bulletin* – 1986. - V. 21 – № 8 - P.909–916.
31. Mouta R. Concentration of Charge Carriers, Migration, and Stability in Li_3OCl Solid Electrolytes / Mouta R., Melo M.Á.B., Diniz E.M., Paschoal C.W.A. // *Chemistry of Materials* – 2014. - V. 26 – № 24 - P.7137–7144.
32. Baktash A. Effect of defects and defect distribution on Li-diffusion and elastic properties of anti-perovskite Li_3OCl solid electrolyte / Baktash A., Demir B., Yuan Q., Searles D.J. // *Energy Storage Materials* – 2021. - V. 41 - P.614–622.
33. Dawson J.A. Composition Screening of Lithium- and Sodium-Rich Anti-Perovskites for Fast-Conducting Solid Electrolytes / Dawson J.A., Chen H., Islam M.S. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2018. - V. 122 – № 42 - P.23978–23984.
34. Rao Y.B. Review on the synthesis and doping strategies in enhancing the Na ion conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) based solid electrolytes / Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N. // *Solid State Ionics* – 2021. - V. 366–367 - P.115671.
35. Liang C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes / Liang C.C. // *Journal of The Electrochemical Society* – 1973. - V. 120 – № 10 - P.1289.
36. Evain M. Structures and phase transitions of the A_7PSe_6 (A= Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. I. Ag_7PSe_6 / Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F. // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* – 1998. - V. 54 – № 4 - P.376–383.
37. Studenyak I.P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ mixed crystals with argyrodite structure / Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak V.I., Izai V.Y., Filep M.J., Kokhan O.P., Kranjčec M., Kúš P. // *Solid State Ionics* – 2020. - V. 345 - P.115183.
38. Heep B.K. High Electron Mobility and Disorder Induced by Silver Ion Migration Lead to Good Thermoelectric Performance in the Argyrodite Ag_8SiSe_6 / Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeier W.G., Kolb U., Snyder G.J., Tremel W. // *Chemistry of*

Materials – 2017. - V. 29 – № 11 - P.4833–4839.

39. Belin R. Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x=0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material / Belin R., Aldon L., Zerouale A., Belin C., Ribes M. // Solid State Sciences – 2001. - V. 3 – № 3 - P.251–265.

40. Wada H. Phase transition and crystal structure of silver-ion conductor $\text{Ag}_{12-n}\text{M}^{+n}\text{S}_6$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$) / Wada H., Sato A., Onoda M., Adams S., Tansho M., Ishii M. // Solid State Ionics – 2002. - V. 154–155 - P.723–727.

41. Rambabu G. Preparation, characterization and conductivity studies of a Nasicon system $\text{Ag}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Al}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6–1.4$) / Rambabu G., Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Sarma J.A.R.P., Vithal M. // physica status solidi (a) – 2007. - V. 204 – № 10 - P.3454–3462.

42. Winand J.-M. Synthesis and Study of New Compounds $(\text{M}^{\text{I}})(\text{N}^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$ with Nasicon-like Structure ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{N} = \text{Ge}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$) / Winand J.-M., Rulmont A., Tarte P. // Journal of Solid State Chemistry – 1993. - V. 107 – № 2 - P.356–361.

43. Котова И.Ю. Ag^+ -проводящие насиконоподобные фазы $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, ($\text{R} = \text{Al}, \text{Sc}, 0 \leq x \leq 0,5$) / Котова И.Ю., Белов Д.А., Стефанович С.Ю. // Журн. неорган. химии. – 2011. - V. 56 – № 8 - P. 1259-1263.

44. Pinus I.Y. Synthesis and properties of $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based NASICON-type phosphates doped with Nb^{5+} , Zr^{4+} , and Ga^{3+} / Pinus I.Y., Bok T.O., Yaroslavtsev A.B. // Inorganic Materials – 2010. - V. 46 – № 4 - P.412–417.

45. Robinel E. Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ and $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$ systems / Robinel E., Carette B., Ribes M. // Journal of Non-Crystalline Solids – 1983. - V. 57 – № 1 - P.49–58.

46. Ureña M.A. Ionic conductivity (Ag^+) in AgGeSe glasses / Ureña M.A., Piarristeguy A.A., Fontana M., Arcondo B. // Solid State Ionics – 2005. - V. 176 – № 5 - P.505–512.

47. Adams S. Interface effect on the silver ion conductivity during the crystallization of $\text{AgIAg}_2\text{OV}_2\text{O}_5$ glasses / Adams S., Hariharan K., Maier J. // Solid State Ionics – 1995. - V.

75 - P.193–201.

48. Mizushima K. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density / Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. // *Materials Research Bulletin* – 1980. - V. 15 – № 6 - P.783–789.

49. Lee M.-J. High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries / Lee M.-J., Lee S., Oh P., Kim Y., Cho J. // *Nano Letters* – 2014. - V. 14 – № 2 - P.993–999.

50. Abeywardana M.Y. Increased Cycling Performance of Li-Ion Batteries by Phosphoric Acid Modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes in the Presence of LiBOB / Abeywardana M.Y., Laszczynski N., Kuenzel M., Bresser D., Passerini S., Lucht B. // *International Journal of Electrochemistry* – 2019. - V. 2019 - P.8636540.

51. Zhang W.-J. Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review / Zhang W.-J. // *Journal of Power Sources* – 2011. - V. 196 – № 6 - P.2962–2970.

52. Kwon N.H. A Review: Carbon Additives in LiMnPO_4 - and LiCoO_2 -Based Cathode Composites for Lithium Ion Batteries // *Batter. .* – 2018. - V. 4. – № 4.

53. Jung R. Temperature Dependence of Oxygen Release from $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) Cathode Materials for Li-Ion Batteries / Jung R., Strobl P., Maglia F., Stinner C., Gasteiger H.A. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2018. - V. 165 – № 11 - P.A2869–A2879.

54. Purwanto A. NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts / Purwanto A., Yudha C.S., Ubaidillah U., Widiyandari H., Ogi T., Haerudin H. // *Materials Research Express* – 2018. - V. 5 – № 12 - P.122001.

55. Wang Q. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery / Wang Q., Ping P., Zhao X., Chu G., Sun J., Chen C. // *Journal of Power Sources* – 2012. - V. 208 - P.210–224.

56. Hwang J.-Y. Sodium-ion batteries: present and future / Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. // *Chemical Society Reviews* – 2017. - V. 46 – № 12 - P.3529–3614.

57. Rajagopalan R. Advancements and Challenges in Potassium Ion Batteries: A

Comprehensive Review / Rajagopalan R., Tang Y., Ji X., Jia C., Wang H. // *Advanced Functional Materials* – 2020. - V. 30 – № 12 - P.1909486.

58. Barker J. Doped nickelate materials // Patent № WO2015177556A1 – 2014.

59. Pramudita J.C. An Initial Review of the Status of Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries / Pramudita J.C., Sehrawat D., Goonetilleke D., Sharma N. // *Advanced Energy Materials* – 2017. - V. 7 – № 24 - P.1602911.

60. Шехтман Г. Ш. Твердые электролиты на основе моноалюмината рубидия, допированного четырехзарядными катионами / Шехтман Г. Ш., Бурмакин Е. И. // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51. – №. 5. – С. 462-462.

61. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с цезий-катионной проводимостью в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cs}_2\text{O}$ / Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – №. 5. – С. 600-603.

62. Трновцова В. Фторидные твердые электролиты / Трновцова В., Федоров П. П., Фурар И. // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – №. 6. – С. 668-678.

63. Sorokin N.I. Nonstoichiometric fluorides—Solid electrolytes for electrochemical devices: A review / Sorokin N.I., Sobolev B.P. // *Crystallography Reports* – 2007. - V. 52 – № 5 - P.842–863.

64. Rongeat C. Nanostructured Fluorite-Type Fluorides As Electrolytes for Fluoride Ion Batteries / Rongeat C., Reddy M.A., Witter R., Fichtner M. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2013. - V. 117 – № 10 - P.4943–4950.

65. Aurbach D. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries / Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. // *Nature* – 2000. - V. 407 – № 6805 - P.724–727.

66. Tang H. Vanadium-Based Cathode Materials for Rechargeable Multivalent Batteries: Challenges and Opportunities / Tang H., Peng Z., Wu L., Xiong F., Pei C., An Q., Mai L. // *Electrochemical Energy Reviews* – 2018. - V. 1 – № 2 - P.169–199.

67. Petit D. Fast ion transport in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: Structure and conductivity / Petit D., Colomban P., Collin G., Boilot J.P. // *Materials Research Bulletin* – 1986. - V. 21 – № 3 -

P.365–371.

68. Shin W. Ionic Conduction in $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Enables Efficient Discharge of the Zinc Anode in Serum / Shin W., Lee J., Kim Y., Steinfink H., Heller A. // Journal of the American Chemical Society – 2005. - V. 127 – № 42 - P.14590–14591.

69. Takada K. Lithium ion conductive oxysulfide, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--Li}_3\text{PS}_4$ / Takada K., Osada M., Ohta N., Inada T., Kajiyama A., Sasaki H., Kondo S., Watanabe M., Sasaki T. // Solid State Ionics – 2005. - V. 176 – № 31 - P.2355–2359.

70. Stafford R.J. Effect of dopant size on the ionic conductivity of cubic stabilised ZrO_2 / Stafford R.J., Rothman S.J., Routbort J.L. // Solid State Ionics – 1989. - V. 37 – № 1 - P.67–72.

71. Kharton V. V Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ (M=Ga, Cr, Fe or Ni): I. Oxygen transport in perovskites $\text{LaCoO}_3\text{--LaGaO}_3$ / Kharton V. V, Viskup A.P., Naumovich E.N., Lapchuk N.M. // Solid State Ionics – 1997. - V. 104 – № 1 - P.67–78.

72. Kharton V. V Oxygen ionic conduction in brownmillerite $\text{CaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2.5+\delta}$ / Kharton V. V, Marozau I.P., Vyshatko N.P., Shaula A.L., Viskup A.P., Naumovich E.N., Marques F.M.B. // Materials Research Bulletin – 2003. - V. 38 – № 5 - P.773–782.

73. Simner S.P. Synthesis, Densification, and Conductivity Characteristics of BICUVOX Oxygen-Ion-Conducting Ceramics / Simner S.P., Suarez-Sandoval D., Mackenzie J.D., Dunn B. // Journal of the American Ceramic Society – 1997. - V. 80 – № 10 - P.2563–2568.

74. Malavasi L. Nature of the Monoclinic to Cubic Phase Transition in the Fast Oxygen Ion Conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOXY) / Malavasi L., Kim H., Billinge S.J.L., Proffen T., Tealdi C., Flor G. // Journal of the American Chemical Society – 2007. - V. 129 – № 21 - P.6903–6907.

75. Díaz-Guillén J.A. The effect of homovalent A-site substitutions on the ionic conductivity of pyrochlore-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / Díaz-Guillén J.A., Fuentes A.F., Díaz-Guillén M.R., Almanza J.M., Santamaría J., León C. // Journal of Power Sources – 2009. - V. 186 – № 2 - P.349–352.

76. Orera A. Effect of Ti-substitution on the Electrical Properties of $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ / Orera A., García-Alvarado F., Irvine J.T.S. // *Chemistry of Materials* – 2007. - V. 19 – № 9 - P.2310–2315.
77. Kalinina L. Sulphur conductive solid electrolytes in $\text{MeS-Ln}_2\text{S}_3$ systems / Kalinina L., Ushakova J., Fominykh H., Shirokova G., Murin I., Medvedeva O. // *Current Applied Physics* – 2008. - V. 8 – № 1 - P.107–109.
78. Калинина, Л. А. Термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов MeLn_2S_4 и твердых растворов на их основе. / Калинина, Л. А., Ушакова, Ю. Н., Медведева, О. В., Широкова, Г. И., & Фоминых, Е. Г. // *Журнал физической химии* – 2006. – Т. 80. – №. 11. – С. 1949-1955.
79. Ozawa K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system / Ozawa K. // *Solid State Ionics* – 1994. - V. 69 – № 3 - P.212–221.
80. Hosaka T. Research Development on K-Ion Batteries / Hosaka T., Kubota K., Hameed A.S., Komaba S. // *Chemical Reviews* – 2020. - V. 120 – № 14 - P.6358–6466.
81. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications / Kreuer K.-D. // *Chemistry of Materials* – 1996. - V. 8 – № 3 - P.610–641.
82. Tarasova N. Fluorine-doped oxygen-ion conductors based on perovskite $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ / Tarasova N., Animitsa I. // *Journal of Fluorine Chemistry* – 2018. - V. 216 - P.107–111.
83. Steele B.C.H. Oxygen ion conductors and their technological applications / Steele B.C.H. // *Materials Science and Engineering: B* – 1992. - V. 13 – № 2 - P.79–87.
84. Simonenko T.L. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ System / Simonenko T.L., Kalinina M. V, Simonenko N.P., Simonenko E.P., Khamova T. V, Shilova O.A. // *Glass Physics and Chemistry* – 2018. - V. 44 – № 4 - P.314–321.
85. Duluard S. Dense on Porous Solid LATP Electrolyte System: Preparation and Conductivity Measurement / Duluard S., Paillassa A., Lenormand P., Taberna P.-L., Simon P., Rozier P., Ansart F. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2017. - V. 100 – № 1 - P.141–149.

86. Gao X. Limiting current oxygen sensor based on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as both dense diffusion barrier and solid electrolyte / Gao X., Liu T., Yu J., Li L. // *Ceramics International* – 2017. - V. 43 – № 8 - P.6329–6332.
87. Johnson P.J. The determination of electrical conductivity by thermal noise measurements / Johnson P.J., Clark C.D., Artus R.G.C. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 1986. - V. 19 – № 5 - P.835–840.
88. Strom U. Contact-free conductivity of layered materials: Na β -alumina / Strom U., Taylor P.C. // *Journal of Applied Physics* – 1979. - V. 50 – № 9 - P.5761–5763.
89. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / Hohenberg P., Kohn W. // *Physical Review* – 1964. - V. 136 – № 3B - P.B864–B871.
90. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / Kohn W., Sham L.J. // *Physical Review* – 1965. - V. 140 – № 4A - P.A1133–A1138.
91. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / Plimpton S. // *Journal of Computational Physics* – 1995. - V. 117 – № 1 - P.1–19.
92. Hein P. Kinetic Monte Carlo simulations of ionic conductivity in oxygen ion conductors / Hein P., Grope B.O.H., Koettgen J., Grieshammer S., Martin M. // *Materials Chemistry and Physics* – 2021. - V. 257 - P.123767.
93. Eisele S. MOCASSIN: Metropolis and kinetic Monte Carlo for solid electrolytes / Eisele S., Grieshammer S. // *Journal of Computational Chemistry* – 2020. - V. 41 – № 31 - P.2663–2677.
94. Adams S. Transport pathways for mobile ions in disordered solids from the analysis of energy-scaled bond-valence mismatch landscapes / Adams S., Rao R.P. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2009. - V. 11 – № 17 - P.3210–3216.
95. Willems T.F. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials / Willems T.F., Rycroft C.H., Kazi M., Meza J.C., Haranczyk M. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2012. - V. 149 – № 1 - P.134–141.
96. Georgy F. Voronoi. Nouvelles applications des parametres continusa la théorie des

formes quadratiques premier mémoire: sûr quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaits / Georgy F. // Journal für die reine und angewandte Mathematik – 1907. - V. 133 - P.97–178.

97. Blatov V.A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications / Blatov V.A. // Crystallography Reviews – 2004. - V. 10 – № 4 - P.249–318.

98. Prasada Rao R. Stable Lithium Ion Conducting Thiophosphate Solid Electrolytes $\text{Li}_x(\text{PS}_4)_y\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / Prasada Rao R., Chen H., Adams S. // Chemistry of Materials – 2019. - V. 31 – № 21 - P.8649–8662.

99. Gibson J.B. Dynamics of Radiation Damage / Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.H. // Physical Review – 1960. - V. 120 – № 4 - P.1229–1253.

100. Cashwell E.D. A practical manual on the Monte Carlo method for random walk problems / Cashwell E.D., Everett C.J. – 1959.

101. Stillinger F.H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / Stillinger F.H., Weber T.A. // Physical Review B – 1985. - V. 31 – № 8 - P.5262–5271.

102. Kim S.-P. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study / Kim S.-P., Duin A.C.T. van, Shenoy V.B. // Journal of Power Sources – 2011. - V. 196 – № 20 - P.8590–8597.

103. Chaudhari M.I. Scaling Atomic Partial Charges of Carbonate Solvents for Lithium Ion Solvation and Diffusion / Chaudhari M.I., Nair J.R., Pratt L.R., Soto F.A., Balbuena P.B., Rempe S.B. // Journal of Chemical Theory and Computation – 2016. - V. 12 – № 12 - P.5709–5718.

104. Sickafus K.E. Radiation effects in solids / K. E. Sickafus, E. A. Kotomin, B. P. Uberuaga – Springer Science & Business Media, 2007.

105. Hein P. Kinetic Monte Carlo simulations of ionic conductivity in oxygen ion conductors / Hein P., Grope B.O.H., Koettgen J., Grieshammer S., Martin M. // Materials Chemistry and Physics – 2021. - V. 257 - P.123767.

106. Voter A.F. Radiation effects in solids / Voter A.F. // NATO Science Series (Springer, Berlin, 2007) – 2007. - P.1–23.

107. Kerisit S. Kinetic Monte Carlo model of charge transport in hematite (α -Fe₂O₃) / Kerisit S., Rosso K.M. // The Journal of Chemical Physics – 2007. - V. 127 – № 12 - P.124706.
108. Methekar R.N. Kinetic Monte Carlo Simulation of Surface Heterogeneity in Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries: Passive Layer Formation / Methekar R.N., Northrop P.W.C., Chen K., Braatz R.D., Subramanian V.R. // Journal of The Electrochemical Society – 2011. - V. 158 – № 4 - P.A363.
109. Zurek E. A little bit of lithium does a lot for hydrogen / Zurek E., Hoffmann R., Ashcroft N.W., Oganov A.R., Lyakhov A.O. // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2009. - V. 106 – № 42 - P.17640–17643.
110. Shen Y. Novel lithium-nitrogen compounds at ambient and high pressures / Shen Y., Oganov A.R., Qian G., Zhang J., Dong H., Zhu Q., Zhou Z. // Scientific Reports – 2015. - V. 5 – № 1 - P.14204.
111. Rybkovskiy D. V Structure, Stability, and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo–B Phases: A Computational Study / Rybkovskiy D. V, Kvashnin A.G., Kvashnina Y.A., Oganov A.R. // The Journal of Physical Chemistry Letters – 2020. - V. 11 – № 7 - P.2393–2401.
112. Blatov V.A. Network topological model of reconstructive solid-state transformations / Blatov V.A., Golov A.A., Yang C., Zeng Q., Kabanov A.A. // Scientific Reports – 2019. - V. 9 – № 1 - P.6007.
113. Henkelman G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / Henkelman G., Jónsson H. // The Journal of Chemical Physics – 2000. - V. 113 – № 22 - P.9978–9985.
114. Higashi H. Calculation of Self-Diffusion and Tracer Diffusion Coefficients near the Critical Point of Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics Simulation / Higashi H., Iwai Y., Arai Y. // Industrial & Engineering Chemistry Research – 2000. - V. 39 – № 12 - P.4567–4570.
115. Urban A. Computational understanding of Li-ion batteries / Urban A., Seo D.-H.,

- Ceder G. // *npj Computational Materials* – 2016. - V. 2 – № 1 - P.16002.
116. Alder B.J. *Studies in Molecular Dynamics. VIII. The Transport Coefficients for a Hard-Sphere Fluid* / Alder B.J., Gass D.M., Wainwright T.E. // *The Journal of Chemical Physics* – 1970. - V. 53 – № 10 - P.3813–3826.
117. Zhu Z. *Ab initio molecular dynamics studies of fast ion conductors* Springer, 2018. – 147–168c.
118. Yildirim H. *First-Principles Analysis of Defect Thermodynamics and Ion Transport in Inorganic SEI Compounds: LiF and NaF* / Yildirim H., Kinaci A., Chan M.K.Y., Greeley J.P. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2015. - V. 7 – № 34 - P.18985–18996.
119. Aydinol M.K. *Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides* / Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G., Cho K., Joannopoulos J. // *Physical Review B* – 1997. - V. 56 – № 3 - P.1354–1365.
120. Ceder G. *Application of first-principles calculations to the design of rechargeable Li-batteries* / Ceder G., Aydinol M.K., Kohan A.F. // *Computational Materials Science* – 1997. - V. 8 – № 1 - P.161–169.
121. Golov A. *Molecular-Level Insight into the Interfacial Reactivity and Ionic Conductivity of a Li-Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Solid Electrolyte at Bare and Coated Li-Metal Anodes* / Golov A., Carrasco J. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2021. - V. 13 – № 36 - P.43734–43745.
122. Spek A.L. *Single-crystal structure validation with the program PLATON* / Spek A.L. // *Journal of Applied Crystallography* – 2003. - V. 36 – № 1 - P.7–13.
123. Ley M.B. *From $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$) Borohydride Frameworks to Controllable Synthesis of Porous Hydrides and Ion Conductors* / Ley M.B., Jørgensen M., Černý R., Filinchuk Y., Jensen T.R. // *Inorganic Chemistry* – 2016. - V. 55 – № 19 - P.9748–9756.
124. Ong S.P. *Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the $\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$ or P , and $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ or Se) family of superionic conductors* / Ong S.P., Mo Y., Richards W.D., Miara L., Lee H.S., Ceder G. // *Energy &*

Environmental Science – 2013. - V. 6 – № 1 - P.148–156.

125. Zhu Z. Role of Na⁺ Interstitials and Dopants in Enhancing the Na⁺ Conductivity of the Cubic Na₃PS₄ Superionic Conductor / Zhu Z., Chu I.-H., Deng Z., Ong S.P. // Chemistry of Materials – 2015. - V. 27 – № 24 - P.8318–8325.

126. Shukaev I.L. Conductivity pathways and ionic transport in Na₅YW₄O₁₆ / Shukaev I.L., Mukhanova E.A., Lupeiko T.G. // Solid State Ionics – 2016. - V. 298 - P.51–56.

127. Shukaev I.L. New orthorhombic sodium iron(+2) titanate / Shukaev I.L., Butova V. V, Chernenko S. V, Pospelov A.A., Shapovalov V. V, Guda A.A., Aboraia A.M., Zahran H.Y., Yahia I.S., Soldatov A. V // Ceramics International – 2020. - V. 46 – № 4 - P.4416–4422.

128. Blatov V.A. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Crystal Growth & Design – 2014. - V. 14 – № 7 - P.3576–3586.

129. Морхова Е.А. Моделирование ионной проводимости в неорганических соединениях с мультивалентными катионами / Морхова Е.А., Кабанов А.А., Блатов В.А. // Электрохимия – 2019. - V. 55 – № 8 - P.967–983.

130. Anurova N.A. Migration maps of Li⁺ cations in oxygen-containing compounds / 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 – № 39 - P.2248–2254.

131. Meutzner F. On the Way to New Possible Na-Ion Conductors: The Voronoi–Dirichlet Approach, Data Mining and Symmetry Considerations in Ternary Na Oxides / Meutzner F., Minchgesang W., Kabanova N.A., Zschornak M., Leisegang T., Blatov V.A., Meyer D.C., Zhu L., Fleiter T. // Chemistry–A European Journal – 2015. - V. 21 - P.16601–16608.

132. Morkhova Y.A. Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors—A Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study / Morkhova Y.A., Rothenberger M., Leisegang T., Adams S., Blatov V.A., Kabanov A.A. // The Journal of Physical Chemistry C – 2021. - V. 125 – № 32 - P.17590–17599.

133. Eremin R.A. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches / Eremin R.A., Kabanova N.A., Morkhova Y.A., Golov A.A., Blatov V.A. // *Solid State Ionics* – 2018. - V. 326 - P.188–199.
134. Sedlmaier S.J. $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$: A Li^+ Superionic Conductor Synthesized by a Solvent-Based Soft Chemistry Approach / Sedlmaier S.J., Indris S., Dietrich C., Yavuz M., Dräger C., Seggern F. von, Sommer H., Janek J. // *Chemistry of Materials* – 2017. - V. 29 – № 4 - P.1830–1835.
135. Didelot E. Ionic conduction in bimetallic borohydride borate, $\text{LiCa}_3(\text{BH}_4)(\text{BO}_3)_2$ / Didelot E., Černý R. // *Solid State Ionics* – 2017. - V. 305 - P.16–22.
136. Nakhal S. LiBi_3S_5 — A lithium bismuth sulfide with strong cation disorder / Nakhal S., Wiedemann D., Stanje B., Dolotko O., Wilkening M., Lerch M. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2016. - V. 238 - P.60–67.
137. Sadikin Y. Anion Disorder in $\text{K}_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and Its Effect on Cation Mobility / Sadikin Y., Skoryunov R. V, Babanova O.A., Soloninin A. V, Lodziana Z., Brighi M., Skripov A. V, Černý R. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2017. - V. 121 – № 10 - P.5503–5514.
138. Skripov A. V Lithium-ion diffusivity in complex hydrides: Pulsed-field-gradient NMR studies of $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ and $\text{Li-1-CB}_9\text{H}_{10}$ / Skripov A. V, Majer G., Babanova O.A., Skoryunov R. V, Soloninin A. V, Ley M.B., Jensen T.R., Orimo S., Udovic T.J. // *Solid State Ionics* – 2021. - V. 362 - P.115585.
139. He B. CAVD, towards better characterization of void space for ionic transport analysis / He B., Ye A., Chi S., Mi P., Ran Y., Zhang L., Zou X., Pu B., Zhao Q., Zou Z., Wang D., Zhang W., Zhao J., Avdeev M., Shi S. // *Scientific Data* – 2020. - V. 7 – № 1 - P.153.
140. Zhao Q. Identifying descriptors for Li^+ conduction in cubic Li-argyrodites via hierarchically encoding crystal structure and inferring causality / Zhao Q., Zhang L., He B., Ye A., Avdeev M., Chen L., Shi S. // *Energy Storage Materials* – 2021. - V. 40 -

P.386–393.

141. Zou Z. Relationships Between Na⁺ Distribution, Concerted Migration, and Diffusion Properties in Rhombohedral NASICON / Zou Z., Ma N., Wang A., Ran Y., Song T., Jiao Y., Liu J., Zhou H., Shi W., He B., Wang D., Li Y., Avdeev M., Shi S. // *Advanced Energy Materials* – 2020. - V. 10 – № 30 - P.2001486.

142. Chen H. SoftBV - a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors / Chen H., Wong L.L., Adams S. // *Acta Crystallographica Section B* – 2019. - V. 75 – № 1 - P.18–33.

143. Hall S.R. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography / Hall S.R., Allen F.H., Brown I.D. // *Acta Crystallographica Section A* – 1991. - V. 47 – № 6 - P.655–685.

144. Sale M. 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes / Sale M., Avdeev M. // *Journal of Applied Crystallography* – 2012. - V. 45 – № 5 - P.1054–1056.

145. Momma K. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis / Momma K., Izumi F. // *Journal of Applied Crystallography* – 2008. - V. 41 – № 3 - P.653–658.

146. Materials Studio and Materials Studio Visualizer. // Accelrys – 2010.

147. Mazza D. JUMPITER Program / Mazza D. // Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, – 2009.

148. Katcho N.A. An investigation of the structural properties of Li and Na fast ion conductors using high-throughput bond-valence calculations and machine learning / Katcho N.A., Carrete J., Reynaud M., Rouse G., Casas-Cabanas M., Mingo N., Rodríguez-Carvajal J., Carrasco J. // *Journal of Applied Crystallography* – 2019. - V. 52 – № 1 - P.148–157.

149. González-Platas J. VALMAP2.0: contour maps using the bond-valence-sum method / González-Platas J., González-Silgo C., Ruiz-Pérez C. // *Journal of Applied Crystallography* – 1999. - V. 32 – № 2 - P.341–344.

150. Gale J.D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids / Gale J.D. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions – 1997. - V. 93 – № 4 - P.629–637.
151. Refson K. Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers / Refson K. // Computer Physics Communications – 2000. - V. 126 – № 3 - P.310–329.
152. Stadler J. IMD: A Software Package for Molecular Dynamics Studies on Parallel Computers / Stadler J., Mikulla R., Trebin H.-R. // International Journal of Modern Physics C – 1997. - V. 08 – № 05 - P.1131–1140.
153. Nelson M.T. NAMD: a Parallel, Object-Oriented Molecular Dynamics Program / Nelson M.T., Humphrey W., Gursoy A., Dalke A., Kalé L. V, Skeel R.D., Schulten K. // The International Journal of Supercomputer Applications and High Performance Computing – 1996. - V. 10 – № 4 - P.251–268.
154. Berendsen H.J.C. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation / Berendsen H.J.C., Spoel D. van der, Drunen R. van // Computer Physics Communications – 1995. - V. 91 – № 1 - P.43–56.
155. Brooks B.R. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations / Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olafson B.D., States D.J., Swaminathan S., Karplus M. // Journal of Computational Chemistry – 1983. - V. 4 – № 2 - P.187–217.
156. Pearlman D.A. AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules / Pearlman D.A., Case D.A., Caldwell J.W., Ross W.S., Cheatham T.E., DeBolt S., Ferguson D., Seibel G., Kollman P. // Computer Physics Communications – 1995. - V. 91 – № 1 - P.1–41.
157. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / Plimpton S. // Journal of Computational Physics – 1995. - V. 117 – № 1 - P.1–19.
158. Smith W. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation

package / Smith W., Forester T.R. // *Journal of Molecular Graphics* – 1996. - V. 14 – № 3 - P.136–141.

159. Schlegel H.B. Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals / Schlegel H.B., Millam J.M., Iyengar S.S., Voth G.A., Daniels A.D., Scuseria G.E., Frisch M.J. // *The Journal of Chemical Physics* – 2001. - V. 114 – № 22 - P.9758–9763.

160. Gordon M.S. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / под ред. C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E.B.T.-T. and A. of C.C. Scuseria. Amsterdam: Elsevier, 2005. – 1167–1189c.

161. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / Kresse G., Furthmüller J. // *Physical Review B* – 1996. - V. 54 – № 16 - P.11169–11186.

162. Schwarz K. Solid state calculations using WIEN2k / Schwarz K., Blaha P. // *Computational Materials Science* – 2003. - V. 28 – № 2 - P.259–273.

163. Clark S.J. First principles methods using CASTEP / Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C. // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* – 2005. - V. 220 – № 5–6 - P.567–570.

164. Dovesi R. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL / Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalieri B., Maschio L., Réat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. // *WIREs Computational Molecular Science* – 2018. - V. 8 – № 4 - P.e1360.

165. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Gironcoli S. de, Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. // *Journal of Physics: Condensed Matter* –

2009. - V. 21 – № 39 - P.395502.

166. Kühne T.D. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations / Kühne T.D., Iannuzzi M., Ben M. Del, Rybkin V. V, Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R.Z., Schütt O., Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M.H., Weber V., Borštnik U., Taillefumier M., Jakobovits A.S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G.K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C.J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M., Hutter J. // *The Journal of Chemical Physics* – 2020. - V. 152 – № 19 - P.194103.

167. Gonze X. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P., Bruneval F., Caliste D., Caracas R., Côté M., Deutsch T., Genovese L., Ghosez P., Giantomassi M., Goedecker S., Hamann D.R., Hermet P., Jollet F., Jomard G., Leroux S., Mancini M., Mazevet S., Oliveira M.J.T., Onida G., Pouillon Y., Rangel T., Rignanese G.-M., Sangalli D., Shaltaf R., Torrent M., Verstraete M.J., Zerah G., Zwanziger J.W. // *Computer Physics Communications* – 2009. - V. 180 – № 12 - P.2582–2615.

168. Henkelman Research Group // <http://theory.cm.utexas.edu/> . – 2017.

169. Jain A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. // *APL Materials* – 2013. - V. 1 – № 1 - P.11002.

170. Mathew K. Atomate: A high-level interface to generate, execute, and analyze computational materials science workflows / Mathew K., Montoya J.H., Faghaninia A., Dwarakanath S., Aykol M., Tang H., Chu I., Smidt T., Bocklund B., Horton M., Dagdelen J., Wood B., Liu Z.-K., Neaton J., Ong S.P., Persson K., Jain A. // *Computational Materials Science* – 2017. - V. 139 - P.140–152.

171. Curtarolo S. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials

discovery / Curtarolo S., Setyawan W., Hart G.L.W., Jahnatek M., Chepulskii R. V, Taylor R.H., Wang S., Xue J., Yang K., Levy O., Mehl M.J., Stokes H.T., Demchenko D.O., Morgan D. // *Computational Materials Science* – 2012. - V. 58 - P.218–226.

172. Yamazaki M. Current Status of NIMS Structural Materials Database // – 2009. – 1561–1568c.

173. Draxl C. NOMAD: The FAIR concept for big data-driven materials science / Draxl C., Scheffler M. // *MRS Bulletin* – 2018. - V. 43 – № 9 - P.676–682.

174. Saal J.E. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD) / Saal J.E., Kirklin S., Aykol M., Meredig B., Wolverton C. // *JOM* – 2013. - V. 65 – № 11 - P.1501–1509.

175. Pizzi G. AiiDA: automated interactive infrastructure and database for computational science / Pizzi G., Cepellotti A., Sabatini R., Marzari N., Kozinsky B. // *Computational Materials Science* – 2016. - V. 111 - P.218–230.

176. Linstrom P.J. The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet / Linstrom P.J., Mallard W.G. // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 2001. - V. 46 – № 5 - P.1059–1063.

177. He B. High-throughput screening platform for solid electrolytes combining hierarchical ion-transport prediction algorithms / He B., Chi S., Ye A., Mi P., Zhang L., Pu B., Zou Z., Ran Y., Zhao Q., Wang D., Zhang W., Zhao J., Adams S., Avdeev M., Shi S. // *Scientific Data* – 2020. - V. 7 – № 1 - P.151.

178. Ma Y. Transparent dense sodium / Ma Y., Eremets M., Oganov A.R., Xie Y., Trojan I., Medvedev S., Lyakhov A.O., Valle M., Prakapenka V. // *Nature* – 2009. - V. 458 – № 7235 - P.182–185.

179. Kvashnin A.G. High-Temperature Superconductivity in a Th–H System under Pressure Conditions / Kvashnin A.G., Semenok D. V, Kruglov I.A., Wrona I.A., Oganov A.R. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2018. - V. 10 – № 50 - P.43809–43816.

180. Semenok D. V Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH₁₀: Synthesis and properties / Semenok D. V, Kvashnin A.G., Ivanova A.G., Svitlyk V., Fominski V.Y.,

Sadakov A. V, Sobolevskiy O.A., Pudalov V.M., Troyan I.A., Oganov A.R. // *Materials Today – 2020.* - V. 33 - P.36–44.

181. Ma R. Rational design and synthesis of polythioureas as capacitor dielectrics / Ma R., Sharma V., Baldwin A.F., Tefferi M., Offenbach I., Cakmak M., Weiss R., Cao Y., Ramprasad R., Sotzing G.A. // *Journal of Materials Chemistry A – 2015.* - V. 3 – № 28 - P.14845–14852.

182. Medford A.J. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis / Medford A.J., Vojvodic A., Hummelshøj J.S., Voss J., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T., Nilsson A., Nørskov J.K. // *Journal of Catalysis – 2015.* - V. 328 - P.36–42.

183. Poizot P. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M. // *Nature – 2000.* - V. 407 – № 6803 - P.496–499.

184. Kim J.C. Synthesis and Electrochemical Properties of Monoclinic LiMnBO_3 as a Li Intercalation Material / Kim J.C., Moore C.J., Kang B., Hautier G., Jain A., Ceder G. // *Journal of The Electrochemical Society – 2011.* - V. 158 – № 3 - P.A309.

185. Hautier G. Novel mixed polyanions lithium-ion battery cathode materials predicted by high-throughput ab initio computations / Hautier G., Jain A., Chen H., Moore C., Ong S.P., Ceder G. // *Journal of Materials Chemistry – 2011.* - V. 21 – № 43 - P.17147–17153.

186. Chen H. Synthesis, Computed Stability, and Crystal Structure of a New Family of Inorganic Compounds: Carbonophosphates / Chen H., Hautier G., Ceder G. // *Journal of the American Chemical Society – 2012.* - V. 134 – № 48 - P.19619–19627.

187. Chen H. Sidorenkite ($\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$): A New Intercalation Cathode Material for Na-Ion Batteries / Chen H., Hao Q., Zivkovic O., Hautier G., Du L.-S., Tang Y., Hu Y.-Y., Ma X., Grey C.P., Ceder G. // *Chemistry of Materials – 2013.* - V. 25 – № 14 - P.2777–2786.

188. Yaghoobnejad Asl H. Combined Theoretical and Experimental Approach to the Discovery of Electrochemically Active Mixed Polyanionic Phosphatonitrates, $\text{AFePO}_4\text{NO}_3$ (A = NH_4/Li , K) / Yaghoobnejad Asl H., Choudhury A. // *Chemistry of Materials – 2016.* -

V. 28 – № 14 - P.5029–5036.

189. Padhi A.K. Tuning the Position of the Redox Couples in Materials with NASICON Structure by Anionic Substitution / Padhi A.K., Manivannan V., Goodenough J.B. // Journal of The Electrochemical Society – 1998. - V. 145 – № 5 - P.1518–1520.

190. Kandagal V.S. Theoretical prediction of a highly conducting solid electrolyte for sodium batteries: $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ / Kandagal V.S., Bharadwaj M.D., Waghmare U. V // Journal of Materials Chemistry A – 2015. - V. 3 – № 24 - P.12992–12999.

191. Tsuji F. Preparation of Sodium Ion Conductive $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Glass-ceramic Electrolytes / Tsuji F., Tanibata N., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M. // Chemistry Letters – 2017. - V. 47 – № 1 - P.13–15.

192. Wenzel S. Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the Lithium Metal Anode / Wenzel S., Randau S., Leichtweiß T., Weber D.A., Sann J., Zeier W.G., Janek J. // Chemistry of Materials – 2016. - V. 28 – № 7 - P.2400–2407.

193. Kim K.-H. Structures and Properties of Oxygen-Substituted $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ Solid-State Electrolytes / Kim K.-H., Martin S.W. // Chemistry of Materials – 2019. - V. 31 – № 11 - P.3984–3991.

194. Yi J. High Capacity and Superior Cyclic Performances of All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries Enabled by a High-Conductivity $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ Solid Electrolyte / Yi J., Chen L., Liu Y., Geng H., Fan L.-Z. // ACS Applied Materials & Interfaces – 2019. - V. 11 – № 40 - P.36774–36781.

195. Ceder G. Predictive modeling and design rules for solid electrolytes / Ceder G., Ong S.P., Wang Y. // MRS Bulletin – 2018. - V. 43 – № 10 - P.746–751.

196. Chen H. SoftBV - a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors / Chen H., Wong L.L., Adams S. // Acta Crystallographica Section B – 2019. - V. 75 – № 1 - P.18–33.

197. Pornprasertsuk R. Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles / Pornprasertsuk R., Ramanarayanan P., Musgrave C.B., Prinz F.B. //

Journal of Applied Physics – 2005. - V. 98 – № 10 - P.103513.

198. Gunn D.S.D. Adaptive kinetic Monte Carlo simulation of solid oxide fuel cell components / Gunn D.S.D., Allan N.L., Purton J.A. // Journal of Materials Chemistry A – 2014. - V. 2 – № 33 - P.13407–13414.

199. Lei X. Amorphous $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ as a fast Na^+ conductor: an ab initio molecular dynamics simulation / Lei X., Jee Y., Huang K. // Journal of Materials Chemistry A – 2015. - V. 3 – № 39 - P.19920–19927.

200. Huang H. Enhancing sodium ionic conductivity in tetragonal- Na_3PS_4 by halogen doping: a first principles investigation / Huang H., Wu H.-H., Wang X., Huang B., Zhang T.-Y. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2018. - V. 20 – № 31 - P.20525–20533.

201. Zhang H. Selecting substituent elements for LiMnPO_4 cathode materials combined with density functional theory (DFT) calculations and experiments / Zhang H., Gong Y., Li J., Du K., Cao Y., Li J. // Journal of Alloys and Compounds – 2019. - V. 793 - P.360–368.

202. Eames C. Insights into Changes in Voltage and Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs for Lithium-Ion Batteries / Eames C., Armstrong A.R., Bruce P.G., Islam M.S. // Chemistry of Materials – 2012. - V. 24 – № 11 - P.2155–2161.

203. Kosova N. V Mixed polyoxyanion cathode materials / Kosova N. V, Shindrov A.A. // Energy Storage Materials – 2021. - V. 42 - P.570–593.

204. Black A.P. Appraisal of calcium ferrites as cathodes for calcium rechargeable batteries: DFT, synthesis, characterization and electrochemistry of $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ / Black A.P., Torres A., Frontera C., Palacín M.R., Arroyo-de Dompablo M.E. // Dalton Transactions – 2020. - V. 49 – № 8 - P.2671–2679.

205. Wu T. Unraveling the role of structural water in bilayer V_2O_5 during Zn^{2+} -intercalation: insights from DFT calculations / Wu T., Zhu K., Qin C., Huang K. // Journal of Materials Chemistry A – 2019. - V. 7 – № 10 - P.5612–5620.

206. Liu M. Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations / Liu M., Rong Z., Malik R., Canepa P., Jain A., Ceder G., Persson K.A. // Energy & Environmental Science – 2015. - V. 8 – № 3 - P.964–974.

207. Tang W. First-principles investigation of aluminum intercalation and diffusion in TiO₂ materials: Anatase versus rutile / Tang W., Xuan J., Wang H., Zhao S., Liu H. // Journal of Power Sources – 2018. - V. 384 - P.249–255.
208. Wang C. Roles of Processing, Structural Defects and Ionic Conductivity in the Electrochemical Performance of Na₃MnCO₃PO₄ Cathode Material / Wang C., Sawicki M., Kaduk J.A., Shaw L.L. // Journal of The Electrochemical Society – 2015. - V. 162 – № 8 - P.A1601–A1609.
209. Xie B. Cathode Properties of Na₃MnPO₄CO₃ Prepared by the Mechanical Ball Milling Method for Na-Ion Batteries // Energies . – 2019. - V. 12. – № 23.
210. Wu X. Sol-gel synthesis of Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)/C nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction / Wu X., Zhong G., Yang Y. // Journal of Power Sources – 2016. - V. 327 - P.666–674.
211. Kim H. Highly Stable Iron- and Manganese-Based Cathodes for Long-Lasting Sodium Rechargeable Batteries / Kim H., Yoon G., Park I., Hong J., Park K.-Y., Kim J., Lee K.-S., Sung N.-E., Lee S., Kang K. // Chemistry of Materials – 2016. - V. 28 – № 20 - P.7241–7249.
212. Egorova A. V Oxygen ionic transport in LaInO₃ and LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75} perovskites: Theory and experiment / Egorova A. V, Morkhova Y.A., Kabanov A.A., Belova K.G., Animitsa I.E., Blatov V.A., Pimenov A.A., Korona D. V // Solid State Ionics – 2021. - V. 372 - P.115790.
213. Egorova A. V Effect of zinc doping on electrical properties of LaAlO₃ perovskite / Egorova A. V, Belova K.G., Animitsa I.E., Morkhova Y.A., Kabanov A.A. // Chimica Techno Acta – 2021. - V. 8 – № 1.
214. Okhotnikov K. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals / Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. // Journal of Cheminformatics – 2016. - V. 8 – № 1 - P.17.
215. Urban A. The Configurational Space of Rocksalt-Type Oxides for High-Capacity

Lithium Battery Electrodes / Urban A., Lee J., Ceder G. // *Advanced Energy Materials* – 2014. - V. 4 – № 13 - P.1400478.

216. Kan W.H. Understanding the Effect of Local Short-Range Ordering on Lithium Diffusion in $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ Single-Crystal Cathode / Kan W.H., Deng B., Xu Y., Shukla A.K., Bo T., Zhang S., Liu J., Pianetta P., Wang B.-T., Liu Y., Chen G. // *Chem* – 2018. - V. 4 – № 9 - P.2108–2123.

217. Li Q. Novel Nd_2WO_6 -type $\text{Sm}_{2-x}\text{A}_x\text{M}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{6-\delta}$ (A= Ca, Sr; M= Mo, W; B= Ce, Ni) mixed conductors / Li Q., Thangadurai V. // *Journal of Power Sources* – 2011. - V. 196.

218. Anurova N.A. Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds / 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 – № 39 - P.2248–2254.

219. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Physical Review Letters* – 1996. - V. 77 – № 18 - P.3865–3868.

220. Kabanov A.A. PATHFINDER toolkit for analysis of ion migration pathways in solids , 2020. – 861–863c.

221. Voronin V.I. Specific features of the crystal structure of polymorphous modifications of KFeO_2 and their correlation with ionic conductivity / Voronin V.I., Blatov V.A., Shekhtman G.S. // *Physics of the Solid State* – 2013. - V. 55 – № 5 - P.1050–1056.

222. Бурмакин Е. И. Кристаллическая структура и электропроводность моноалюмината калия / Бурмакин Е. И., Воронин В. И., Ахтямова Л. З., Бергер И. Ф., Шехтман Г. Ш. // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40. – №. 6. – С. 707-713.

223. Monge M.A. A Copper Germanate Containing Potassium in Its Two-Dimensional Channel Network / Monge M.A., Gutiérrez-Puebla E., Cascales C., Campá J.A. // *Chemistry of Materials* – 2000. - V. 12 – № 7 - P.1926–1930.

224. Wang E. Ionic conductivity of potassium phosphoantimonates and some of their ion-exchanged analogs / Wang E., Greenblatt M. // *Chemistry of Materials* – 1991. - V. 3 – № 3 - P.542–546.

225. Zhang Z. Synthesis, Structure, and Properties in the Disordered and Ordered Ag-P-S

System / Zhang Z., Kennedy J.H. // Journal of The Electrochemical Society – 1993. - V. 140 – № 8 - P.2384–2390.

226. Murphy D.W. Superionic Conduction in AgCrS_2 and AgCrSe_2 / Murphy D.W., Chen H.S., Tell B. // Journal of The Electrochemical Society – 1977. - V. 124 – № 8 - P.1268–1271.

227. Chu-Ying O. First Principles Study on $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ As Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries / Chu-Ying O., De-Yu W., Si-Qi S., Zhao-Xiang W., Hong L., Xue-Jie H., Li-Quan C. // Chinese Physics Letters – 2006. - V. 23 – № 1 - P.61–64.

228. Takahashia H. Ionic Conductivity and Crystal Structure of TM-Doped $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (TM = Fe, Mn, Co and Nb) / Takahashia H., Takamura H. // Key Engineering Materials – 2012. - V. 508 - P.291–299.

229. Boilot J.P. Fast divalent ion conduction—Ion ordering in β AND β'' alumina (Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) / Boilot J.P., Lee M.R., Colomban P., Collin G., Comes R. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1986. - V. 47 – № 7 - P.693–706.

230. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь / С. С. Бацанов – АН СССР. Сиб. отд-ние, 1962.

231. YOSHIASA A. Ionic conductivity of Ag_3AsS_3 and Ag_3AsSe_3 . / YOSHIASA A. // Mineralogical Journal – 1989. - V. 14 – № 7 - P.293–298.

232. Carcaly C. Les composés Ag_7AsS_6 et Ag_7AsSe_6 etude des proprietés thermiques, cristallographiques et electriques / Carcaly C., Ollitrault-Fichet R., Houphouët D., Eholié R., Flahaut J. // Materials Research Bulletin – 1979. - V. 14 – № 12 - P.1497–1503.

233. Tsuji F. Preparation of Sodium Ion Conductive $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Glass-ceramic Electrolytes / Tsuji F., Tanibata N., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M. // Chemistry Letters – 2017. - V. 47 – № 1 - P.13–15.

234. Sanz F. Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) / Sanz F., Parada C., Rojo J.M., Ruíz-Valero C. // Chemistry of Materials – 2001. - V. 13 – № 4 - P.1334–1340.

235. Richards W.D. Design and synthesis of the superionic conductor $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ /

Richards W.D., Tsujimura T., Miara L.J., Wang Y., Kim J.C., Ong S.P., Uechi I., Suzuki N., Ceder G. // *Nature Communications* – 2016. - V. 7 – № 1 - P.11009.

236. Zhang Z. Na₁₁Sn₂PS₁₂: a new solid state sodium superionic conductor / Zhang Z., Ramos E., Lalère F., Assoud A., Kaup K., Hartman P., Nazar L.F. // *Energy & Environmental Science* – 2018. - V. 11 – № 1 - P.87–93.

237. Kang J. Integrated study of first principles calculations and experimental measurements for Li-ionic conductivity in Al-doped solid-state LiGe₂(PO₄)₃ electrolyte / Kang J., Chung H., Doh C., Kang B., Han B. // *Journal of Power Sources* – 2015. - V. 293 - P.11–16.

238. Nakano K. Computational investigation of the Mg-ion conductivity and phase stability of MgZr₄(PO₄)₆ / Nakano K., Noda Y., Tanibata N., Nakayama M., Kajihara K., Kanamura K. // *RSC Advances* – 2019. - V. 9 – № 22 - P.12590–12595.

239. Imanaka N. Divalent Magnesium Ionic Conduction in Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)₄P₆O₂₄ (x=0–0.4) Solid Solutions / Imanaka N. // *Electrochemical and Solid-State Letters* – 1999. - V. 3 – № 7 - P.327.

240. Jalem R. Concerted Migration Mechanism in the Li Ion Dynamics of Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂ / Jalem R., Yamamoto Y., Shiiba H., Nakayama M., Munakata H., Kasuga T., Kanamura K. // *Chemistry of Materials* – 2013. - V. 25 – № 3 - P.425–430.

241. Murugan R. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂ / Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2007. - V. 46 – № 41 - P.7778–7781.

242. Yan Y. The mechanism of Mg²⁺ conduction in ammine magnesium borohydride promoted by a neutral molecule / Yan Y., Dononelli W., Jørgensen M., Grinderslev J.B., Lee Y.-S., Cho Y.W., Černý R., Hammer B., Jensen T.R. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2020. - V. 22 – № 17 - P.9204–9209.

243. Kisu K. Magnesium Borohydride Ammonia Borane as a Magnesium Ionic Conductor / Kisu K., Kim S., Inukai M., Oguchi H., Takagi S., Orimo S. // *ACS Applied Energy Materials* – 2020. - V. 3 – № 4 - P.3174–3179.

244. Dietrich C. Local Structural Investigations, Defect Formation, and Ionic Conductivity of the Lithium Ionic Conductor $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ / Dietrich C., Sadowski M., Sicolo S., Weber D.A., Sedlmaier S.J., Weldert K.S., Indris S., Albe K., Janek J., Zeier W.G. // *Chemistry of Materials* – 2016. - V. 28 – № 23 - P.8764–8773.
245. Ning F. Strain tuned Li diffusion in LiCoO_2 material for Li ion batteries: A first principles study / Ning F., Li S., Xu B., Ouyang C. // *Solid State Ionics* – 2014. - V. 263 - P.46–48.
246. Nakamura K. On the diffusion of Li^+ defects in LiCoO_2 and LiNiO_2 / Nakamura K., Ohno H., Okamura K., Michihiro Y., Nakabayashi I., Kanashiro T. // *Solid State Ionics* – 2000. - V. 135 – № 1 - P.143–147.
247. Liu Z. Factors that affect activation energy for Li diffusion in LiFePO_4 : A first-principles investigation / Liu Z., Huang X. // *Solid State Ionics* – 2010. - V. 181 – № 19 - P.907–913.
248. Li J. Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4 / Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. // *Solid State Ionics* – 2008. - V. 179 – № 35 - P.2016–2019.
249. Wood S.M. Sodium Ion Diffusion and Voltage Trends in Phosphates $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M = Fe, Mn, Co, Ni) for Possible High-Rate Cathodes / Wood S.M., Eames C., Kendrick E., Islam M.S. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2015. - V. 119 – № 28 - P.15935–15941.
250. Huang H. Phase stability and fast ion transport in P2-type layered $\text{Na}_2\text{X}_2\text{TeO}_6$ (X = Mg, Zn) solid electrolytes for sodium batteries / Huang H., Yang Y., Chi C., Wu H.-H., Huang B. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2020. - V. 8 – № 43 - P.22816–22827.
251. Proskurnina N. V Ionic Conductivity in Ti-Doped KFeO_2 : Experiment and Mathematical Modeling / Proskurnina N. V, Voronin V.I., Shekhtman G.S., Maskaeva L.N., Kabanova N.A., Kabanov A.A., Blatov V.A. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2017. - V. 121 – № 39 - P.21128–21135.
252. Scholz T. Phase formation through synthetic control: polymorphism in the sodium-ion solid electrolyte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ / Scholz T., Schneider C., Eger R., Duppel V., Moudrakovski I.,

Schulz A., Nuss J., Lotsch B. V // Journal of Materials Chemistry A – 2021. - V. 9 – № 13
- P.8692–8703.

253. Dwibedi D. Revisiting the alluaudite $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ sodium insertion material: Structural, diffusional and electrochemical insights / Dwibedi D., Jaschin P.W., Gond R., Barpanda P. // Electrochimica Acta – 2018. - V. 283 - P.850–857.

254. Smida Y. Ben Crystal structure and ionic conductivity of the new cobalt polyphosphate $\text{NaCo}(\text{PO}_3)_3$ / Smida Y. Ben, Guesmi A., Georges S., Avdeev M., Zid M.F. // Journal of Solid State Chemistry – 2016. - V. 234 - P.15–21.

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. Анимице 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, связанных с синтезом и электрохимическим тестированием потенциальных ионных проводников.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Параметры К⁺-ионной диффузии в 89 тернарных оксидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула*	Пр. гр.	Направл. Миграции	C_g , мАч/Г *	Код ICSD
<i>1D</i>					
[As ₃ O ₁₀] ⁵⁻	K ₅ As ₃ O ₁₀	<i>P2₁2₁2₁</i>	[001]	-	23302
[AsO ₄] ³⁻	K ₃ AsO ₄	<i>Cccm</i>	[110], [$\bar{1}\bar{1}0$]	-	412391
[B ₃ O ₅] ⁻	KB ₃ O ₅	<i>C2/c</i>	[001]	-	423027
[Nb ₆ O ₁₇] ⁴⁻	K ₄ Nb ₆ O ₁₇	<i>P2₁nb</i>	[100], [001]	109	35030
[(Nb ₂ O ₅) ₇ O] ²⁻	K ₂ O(Nb ₂ O ₅) ₇	<i>P4/mbm</i>	[001]	55	67738
[Si ₁₂ O ₂₄] ²⁻	K _{1.92} Si ₁₂ O ₂₄	<i>Pmn2₁</i>	[010]	-	153478
[Si ₂ O ₅] ²⁻	K ₂ Si ₂ O ₅	<i>Cc</i>	[$\bar{1}\bar{1}2$], [112]	-	280480
[V ₂ O ₇] ⁴⁻	K₄V₂O₇	<i>C2/m</i>	[101]	217	250388
[W ₂ O ₇] ²⁻	K₂W₂O₇	<i>P2₁/c</i>	[001]	192	67284
[W ₃ O ₉] ⁻	KW ₃ O ₉	<i>Cmmm</i>	[001]	146	100228
[W ₄ O ₁₃] ²⁻	K ₂ W ₄ O ₁₃	<i>P$\bar{3}$</i>	[001]	105	2412
[XO ₂] ⁻ X= Bi, Sb	Kb _i O ₂	<i>C2/c</i>	[001]	-	407209
<i>2D</i>					
[Bi ₂ O ₅] ⁴⁻	K ₄ Bi ₂ O ₅	<i>P$\bar{1}$</i>	(001)	-	408000
[GeO ₃] ²⁻	K ₂ GeO ₃	<i>Pbca</i>	(010)	-	60103
[IO ₅] ³⁻	K ₃ IO ₅	<i>P4/ncc</i>	(001)	-	4325
[M ₃ O ₆] ⁴⁻ M=Ni, Mn	K ₄ Ni ₃ O ₆	<i>C2/m</i>	(100)	125	426450
[Mn ₂ O ₃] ²⁻	K₂Mn₂O₃	<i>P2₁/c</i>	(100)	227	61038
[Pb ₂ O ₄] ²⁻	K ₂ Pb ₂ O ₄	<i>P$\bar{1}$</i>	(010)	-	65501
[Pd ₂ O ₃] ⁻	KPd ₂ O ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	(001)	-	248051
[PdO ₂] ²⁻	K ₂ PdO ₂	<i>Immm</i>	(100)	-	6158
[Sb ₂ O ₅] ⁴⁻	K ₄ Sb ₂ O ₅	<i>Cmcm</i>	(010)	-	411213
[Sb ₃ O ₅] ⁻	KSb ₃ O ₅	<i>P2₁/c</i>	(100)	-	28493
[Sb ₅ O ₁₄] ³⁻	K ₃ Sb ₅ O ₁₄	<i>Pba2</i>	(001)	-	28408
[Si ₈ O ₁₈] ⁴⁻	K ₄ Si ₈ O ₁₈	<i>P$\bar{1}$</i>	(001)	-	2155
[SO ₃] ²⁻	K ₂ SO ₃	<i>P$\bar{3}m$</i>	(001)	-	60762
[TeO ₃] ²⁻	K ₂ TeO ₃	<i>P$\bar{3}$</i>	(001)	-	65640
[Ti ₂ O ₅] ⁻	K₂Ti₂O₅	<i>C2/m</i>	(001)	317	36097
[TiO] ⁻	KtIO	<i>C2/m</i>	(100)	-	1570
[WO ₄] ²⁻	K₂WO₄	<i>C2/m</i>	(001)	329	26181
[X ₂ O ₄] ³⁻ X= Cu, Ni, Pd, Pt	K₃Ni₂O₄	<i>Cmcm</i>	(010)	179	14157
[Zr ₂ O ₅] ²⁻	K ₂ Zr ₂ O ₅	<i>Pnna</i>	(010)	-	18301
<i>3D</i>					
[AgO ₂] ³⁻	K ₃ AgO ₂	<i>P2₁2₁2₁</i>		-	200086
[AlO ₃] ³⁻	K ₃ AlO ₃	<i>C2/m</i>		-	166540

[AsO ₃] ⁻	KAsO ₃	<i>P2₁2₁2₁</i>	-	194470
[AuO] ³⁻	K ₃ AuO	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	-	79086
[Be ₂ O ₄] ⁴⁻	K ₄ Be ₂ O ₄	<i>P2₁/b</i>	-	23633
[(Bi ₄ O ₉)(BiO ₄)] ⁹⁻	K ₉ (Bi ₄ O ₉)(BiO ₄)	<i>P2₁/c</i>	-	95895
[Be ₃ O ₅] ⁴⁻	K ₄ Be ₃ O ₅	<i>C2/c</i>	-	33808
[BiO ₄] ³⁻	K ₃ BiO ₄	<i>P$\bar{1}$</i>	-	412393
[Br ₂ O] ⁴⁻	K ₄ Br ₂ O	<i>I4/mmm</i>	-	68505
[Cd ₂ O ₃] ²⁻	K ₂ Cd ₂ O ₃	<i>P2₁/c</i>	-	16223
[CdO ₂] ²⁻	K ₂ CdO ₂	<i>Pbcn</i>	-	25004
[Co ₄ O ₉] ¹⁰⁻	K ₁₀ Co ₄ O ₉	<i>P$\bar{1}$</i>	70	67956
[CoO ₂] ²⁻	K₂CoO₂	<i>P2₁/c</i>	317	74940
[CoO ₂] ³⁻	K₃CoO₂	<i>Pnma</i>	257	73212
[Cu ₅ O ₄] ³⁻	K ₃ Cu ₅ O ₄	<i>P2₁/c</i>	107	94387
[(FeO ₄) ₂] ⁹⁻	K ₉ (FeO ₄) ₂	<i>C2/c</i>	91	174307
[Fe ₂ O ₄] ³⁻	K₃Fe₂O₄	<i>Fddd</i>	183	94465
[Fe ₂ O ₅] ⁴⁻	K ₄ Fe ₂ O ₅	<i>P2₁/c</i>	154	154372
[Fe ₂ O ₅] ⁶⁻	K ₆ Fe ₂ O ₅	<i>Cm</i>	126	174312
[Fe ₅ O ₁₆] ¹⁷⁻	K ₁₇ Fe ₅ O ₁₆	<i>Cm</i>	45	415753
[InO ₄] ⁵⁻	K ₅ InO ₄	<i>P$\bar{1}$</i>	-	74911
[IrO ₄] ⁴⁻	K ₄ IrO ₄	<i>C2/m</i>	-	47223
[Mn ₁₇ O ₃₄] ²⁹⁻	K ₂₉ Mn ₁₇ O ₃₄	<i>Ima2</i>	21	420663
[Mn ₂ O ₆] ⁶⁻	K ₆ Mn ₂ O ₆	<i>P2₁/b</i>	122	2488
[Mn ₃ O ₆] ⁵⁻	K ₅ Mn ₃ O ₆	<i>Pna2₁</i>	117	428944
[Os ₂ O ₆] ⁻	KOs ₂ O ₆	<i>F$\bar{4}3m$</i>	-	155495
[P ₆ O ₁₈] ⁶⁻	K ₆ P ₆ O ₁₈	<i>Pa$\bar{3}$</i>	-	65680
[Pb ₂ O ₃] ²⁻	K ₂ Pb ₂ O ₃	<i>I2₁3</i>	-	1412
[Pb ₂ O ₅] ⁶⁻	K ₆ Pb ₂ O ₅	<i>P$\bar{1}$</i>	-	74873
[PbO ₂] ²⁻	K ₂ PbO ₂	<i>P$\bar{1}$</i>	-	2266
[PbO ₃] ²⁻	K ₂ PbO ₃	<i>Cmc2₁</i>	-	22063
[(SeO ₄)(SeO ₅)] ⁶⁻	K ₆ (SeO ₄)(SeO ₅)	<i>P4₁2₁2</i>	-	240701
[Sb ₂ O ₃] ⁴⁻	K ₄ Sb ₂ O ₃	<i>P6₃mc</i>	-	280170
[Sb ₄ O ₁₁] ²⁻	K ₂ Sb ₄ O ₁₁	<i>C2/m</i>	-	2061
[SbO ₃] ³⁻	K ₃ SbO ₃	<i>P2₁3</i>	-	279579
[Si ₃ O ₉] ⁶⁻	K ₆ Si ₃ O ₉	<i>P2₁/c</i>	-	201163
[Sn ₂ O ₃] ²⁻	K ₂ Sn ₂ O ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	-	15511
[TO] ⁻ X=Ag, Cu	KAgO	<i>I4/mmm</i>	-	40154
[TO ₂] ⁻ X=Ag, Cu	KAgO ₂	<i>Cmcm</i>	-	670062
[TO ₄] ³⁻ T= Cr, Mn	K₃CrO₄	<i>I$\bar{4}2m$</i>	345	108934
[TO ₄] ⁴⁻ T= Ge, Si	K ₄ SiO ₄	<i>P2₁/c</i>	-	66073
[TO ₄] ⁴⁻ T= Ge, Pb, Sn	K ₄ GeO ₄	<i>P$\bar{1}$</i>	-	37271
[TO ₄] ⁵⁻ T=Fe, Tl	K₅FeO₄	<i>Pbca</i>	170	415754
[TO ₄] ⁶⁻ T= Cd, Mg	K ₆ MgO ₄	<i>P6₃mc</i>	-	2340
[T ₂ O ₆] ⁶⁻ T= Al, Ga, Fe	K ₆ Fe ₂ O ₆	<i>C2/m</i>	121	6149
[T ₂ O ₇] ⁶⁻ T= Co, Ge, Si, Ti	K ₆ Si ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	-	17064

$[\text{Ti}_6\text{O}_2]^{10-}$	$\text{K}_{10}\text{Ti}_6\text{O}_2$	<i>Cmcm</i>	-	171625
$[\text{T}_4\text{O}_{13}]^{14-}$ T=Fe, In	$\text{K}_{14}\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	<i>P2_1/c</i>	55	67170
$[\text{VO}_4]^{3-}$	K_3VO_4	<i>P2_13</i>	346	108936
$[\text{WO}_5]^{4-}$	K_4WO_5	<i>P\bar{1}</i>	255	33294
$[\text{XO}]^{3-}$ X= Br, I	K_3Obr	<i>Pm\bar{3}m</i>	-	33920
$[\text{XO}_2]^{2-}$ X= Hg, Ni	K_2HgO_2	<i>I4/mmm</i>	-	66275
$[\text{XO}_2]^{3-}$ X= Cu, Fe, Ni	K_3NiO_2	<i>P4_2/mnm</i>	258	262579
$[\text{XO}_3]^{4-}$ X= Pb, Sn	K_4SnO_3	<i>Pbca</i>	-	79101
$[\text{X}_2\text{O}_7]^{9-}$ X= Fe, Ni	$\text{K}_9(\text{FeO}_3)(\text{FeO}_4)$	<i>P2_13</i>	93	174311
$[\text{ZnO}_2]^{2-}$	K_2ZnO_2	<i>Ibam</i>	-	34603
$[\text{ZnO}_3]^{4-}$	K_4ZnO_3	<i>P\bar{1}</i>	-	62656
$[\text{ZrO}_3]^{2-}$	K_2ZrO_3	<i>Pnma</i>	-	16264

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П2. Параметры K^+ -ионной диффузии в 122 кватернарных оксидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C_g , мАч/г	Код ICSD
<i>ID</i>					
$[\text{Al}_2\text{P}_8\text{O}_{24}]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	<i>C2/m</i>	[001]	-	260827
$[\text{AsW}_2\text{O}_9]^-$	KAsW_2O_9	<i>P2_12_12_1</i>	[100]	171	426080
$[\text{B}(\text{SO}_4)_4]^{5-}$	$\text{K}_5\text{B}(\text{SO}_4)_4$	<i>P4_1</i>	[001]	-	425173
$[\text{BaFeO}_3]^-$	KBaFeO_3	<i>Cmca</i>	[100]	191	412877
$[\text{Be}_2\text{Si}_3\text{O}_9]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Be}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	<i>P2_1/c</i>	[010]	-	82398
$[\text{BePO}_4]^-$	KBePO_4	<i>Pc2_1n</i>	[010]	-	202603
$[\text{BeSi}_4\text{O}_{10}]^{2-}$	$\text{K}_2\text{BeSi}_4\text{O}_{10}$	<i>P2_1/n</i>	[010]	-	20797
$[\text{Bi}(\text{IO}_3)_5]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Bi}(\text{IO}_3)_5$	<i>Abm2</i>	[001]	-	191932
$[\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$	<i>R3</i>	[001]	-	83431
$[\text{Co}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Co}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	<i>P1</i>	[100]	80	156102
$[\text{Cs}(\text{RuO}_5)(\text{RuO}_4)]^{5-}$	$\text{K}_5\text{Cs}(\text{RuO}_5)(\text{RuO}_4)$	<i>Pnma</i>	[010]	-	72333
$[\text{Cs}_2\text{Cd}_3\text{O}_5]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Cd}_3\text{O}_5$	<i>P\bar{1}</i>	[112]	-	60895
$[\text{CsCoO}_2]^{2-}$	K_2CsCoO_2	<i>I4/mmm</i>	[001]	177	74889
$[\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$	<i>P2_1/a</i>	[001]	89	20767
$[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$	$\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	<i>Pbnm</i>	[001]	170	79916
$[\text{Eu}(\text{VO}_4)_2]^{3-}$	$\text{K}_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$	<i>P2_1/m</i>	[010]	161	94537
$[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$	$\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	<i>C2/c</i>	[101]	104	36039
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2]^-$	$\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$	<i>Pnma</i>	[010]	111	83625
$[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$	$\text{K}_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$	<i>Pna2_1</i>	[001]	-	241137
$[\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	<i>A2/m</i>	[100]	-	200610
$[\text{GdTlO}_4]^-$	KGdTlO_4	<i>Pbcm</i>	[001]	261	93841
$[\text{GeZnO}_4]^{2-}$	K_2GeZnO_4	<i>Pca2_1</i>	[010]	-	69018
$[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$	$\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$	<i>P2_1/n</i>	[100]	-	420106
$[\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$	<i>C2/c</i>	[010]	-	81478

[La ₅ O ₅ (VO ₄) ₂] ⁻	KL ₅ O ₅ (VO ₄) ₂	<i>C2/m</i>	[010]	77	291612
[LaAs ₂ O ₈] ³⁻	K ₃ LaAs ₂ O ₈	<i>P2₁</i>	[010]	-	421979
[Mg ₄ (P ₂ O ₇) ₃] ⁻	K ₄ Mg ₄ (P ₂ O ₇) ₃	<i>Pc</i>	[001]	-	243564
[Mg ₅ Si ₁₂ O ₃₀] ²⁻	K ₂ Mg ₅ Si ₁₂ O ₃₀	<i>P6/mcc</i>	[001]	-	2717
[MgSn ₇ O ₁₆] ²⁻	K ₂ MgSn ₇ O ₁₆	<i>C2/m</i>	[010]	-	88595
[Mn ₄ Mn(SeO ₃) ₆] ⁻	KMn ₄ Mn(SeO ₃) ₆	<i>C2/c</i>	[001]	50	72643
[MnPO ₄] ⁻	KMnPO₄	<i>P$\bar{1}$</i>	[100]	284	78840
[Mo ₂ P ₃ O ₁₂] ⁻	KMo ₂ P ₃ O ₁₂	<i>Pbnm</i>	[010]	156	63118
[Mo ₈ P ₁₂ O ₅₂] ⁴⁻	K ₄ Mo ₈ P ₁₂ O ₅₂	<i>C2/c</i>	[101]	50	35463
[Nb ₁₀ W ₇ O ₄₇] ²⁻	K ₂ Nb ₁₀ W ₇ O ₄₇	<i>P2/m</i>	[010]	38	62130
[NbAs ₂ O ₉] ³⁻	K₃NbAs₂O₉	<i>Pnma</i>	[010]	213	202980
[Ni(MoO ₄) ₂] ⁻	K₂Ni(MoO₄)₂	<i>Cmca</i>	[100]	176	200310
[Ni ₄ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) ²⁻	K ₂ Ni ₄ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)	<i>C2/c</i>	[001]	79	200777
[SbOSiO ₄] ⁻	K(SbO)(SiO ₄)	<i>Pna2₁</i>	[001]	-	69429
[SbS ₃ (Sb ₂ O ₃) ₃] ³⁻	K ₃ SbS ₃ (Sb ₂ O ₃) ₃	<i>P6₃</i>	[001]	-	4215
[Sc(MoO ₄) ₃] ³⁻	K ₃ Sc(MoO ₄) ₃	<i>Pbcm</i>	[010]	125	42507
[SeS ₂ O ₆] ²⁻	K ₂ SeS ₂ O ₆	<i>P2₁/c</i>	[010]	-	25027
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	K ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	<i>Pnma</i>	[010]	35	4160
[Sm(BO ₃) ₂] ³⁻	K ₃ Sm(BO ₃) ₂	<i>Pnma</i>	[010]	-	245924
[Ta(BO ₃) ₂] ⁻	KTa(BO ₃) ₂	<i>Pmn2₁</i>	[010]	-	162214
[TaGe ₃ O ₉] ⁻	KTaGe ₃ O ₉	<i>P$\bar{6}c2$</i>	[001]	-	10380
[TaTi ₃ O ₉] ⁻	KTaTi ₃ O ₉	<i>Pnmm</i>	[010]	158	15517
[Ti ₅ XO ₁₄] ³⁻ X= Nb, Ta	K ₃ Ti ₅ NbO ₁₄	<i>C2/m</i>	[001]	159	16374
[TiTaO ₅] ⁻	KTiTaO₅	<i>Pnma</i>	[100]	231	10497
[VO ₂ V ₂ As ₂ O ₁₂] ³⁻	K ₃ VO ₂ V ₂ As ₂ O ₁₂	<i>Pnma</i>	[100]	125	260264
[(VO) ₄ (SO ₄) ₈] ⁶⁻	K ₆ (VO) ₄ (SO ₄) ₈	<i>P2₁</i>	[001]	63	81479
[X ₂ Mo ₃ O ₁₂] X= Co, Ni, Zn	K ₂ Co ₂ Mo ₃ O ₁₂	<i>P2₁/c</i>	[100]	79	173742
[XSi ₃ O ₉] ⁴⁻ X= Ba, Sr	K ₄ BaSi ₃ O ₉	<i>Ama2</i>	[100]	-	246254
[XTiO ₅] ⁻ X= Nb, Ta	KTiNbO₅	<i>Pnma</i>	[100]	413	10491
[XW ₂ O ₉] ⁻ X= Nb, Ta	KTaW ₂ O ₉	<i>Cmm2</i>	[001]	147	246142
[Y(MoO ₄) ₂] ⁻	KY(MoO₄)₂	<i>Pbcn</i>	[100]	180	20478
[Y ₃ (BO ₃) ₄] ³⁻	K ₃ Y ₃ (BO ₃) ₄	<i>P2₁/c</i>	[100]	-	160320
[Zn(SO ₄) ₂] ²⁻	K ₂ Zn(SO ₄) ₂	<i>P2₁/n</i>	[100]	-	170140
2D					
[Al ₂ Sb ₂ O ₇] ²⁻	K ₂ Al ₂ Sb ₂ O ₇ ⁻	<i>P$\bar{3}m$</i>	(001)	-	280310
[Ba(S ₆ O ₆) ₂] ²⁻	K ₂ Ba(S ₆ O ₆) ₂	<i>P2/c</i>	(010)	-	10299
[Ba ₄ X ₃ O] ⁻ X= Bi, Sb	KBa ₄ Bi ₃ O	<i>I4/mcm</i>	(001)	-	409487
[BSb ₄ O ₁₃] ³⁻	K ₃ BSb ₄ O ₁₃	<i>P$\bar{1}$</i>	(001)	-	411501
[CaV ₅ O ₁₅] ³⁻	K ₃ CaV ₅ O ₁₅	<i>Cmma</i>	(100)	123	401203
[CuPO ₄] ⁻	KCuPO ₄	<i>Pbca</i>	(100)	-	30886
[Fe ₅ (PO ₄) ₆] ³⁻	K ₃ Fe ₅ (PO ₄) ₆	<i>C2/c</i>	(010)	-	280905
[In ₃ Si ₇ O ₂₁] ⁵⁻	K ₅ In ₃ Si ₇ O ₂₁	<i>Pna2₁</i>	(010)	-	249478
[Mn ₃ O ₂ (Ge ₂ O ₇)] ⁻	KMn ₃ O ₂ Ge ₂ O ₇	<i>P6₃/mmc</i>	(001)	-	194369
[Mo ₂ O ₇ Br] ³⁻	K₃Mo₂O₇Br	<i>P6₃/mmc</i>	(001)	160	2163
[X ₂ P ₂ O ₁₁] ²⁻ X= Mo, Nb	K ₂ Mo ₂ P ₂ O ₁₁	<i>P2₁/c</i>	(100)	158	73820

[Nb ₆ VO ₁₉] ³⁻	K ₃ Nb ₆ VO ₁₉	$P\bar{6}2m$	(001)	78	82188
[NbT ₂ O ₉] ³⁻ T= As, P	K₃NbP₂O₉	$P2_1/c$	(100)	258	72873
[NiAsO ₄] ⁻	KNiAsO₄	$R\bar{3}$	(001)	226	63544
[Pb(SO ₄) ₂] ²⁻	K ₂ Pb(SO ₄) ₂	$R\bar{3}m$	(001)	-	76891
[Pb ₂ T ₂ O ₇] ²⁻ T= Ge, Si	K ₂ Pb ₂ Ge ₂ O ₇	$P\bar{3}$	(001)	-	30247
[Sr(VO ₃) ₄] ²⁻	K ₂ Sr(VO ₃) ₄	$P4/nbm$	(001)	143	155420
[Sr _{1.5} Ta ₃ O ₁₀] ²⁻	K ₂ Sr _{1.5} Ta ₃ O ₁₀	$I4/mmm$	(001)	-	95260
[V ₃ Ge ₂ O ₉] ⁻	KV₃Ge₂O₉	$P6_3/mmc$	(001)	167	187490
[XB ₅ O ₁₀] ³⁻ X= Cd, Zn	K ₃ CdB ₅ O ₁₀	$P2_1/n$	(10 $\bar{1}$)	-	261756
[XP ₂ O ₇] ²⁻ X=Ca, Sn	K ₂ SnP ₂ O ₇	$P2_1/n$	(101)	-	419264
[XPdO ₃] ⁻ X=Eu, La, Gd, Nd, Pr, Sm	KEuPdO ₃	$C2/m$	(001)	-	417103
[XSi ₂ O ₇] ³⁻ X= Dy, Er, Gd, Ho, Lu, Nd, Tb, Tm, Sc, Sm, Y, Yb	K ₃ ScSi ₂ O ₇	$P6_3/mmc$	(001)	-	413432
[XSiO ₄] ²⁻ X= Cd, Co, Mg, Zn	K₂CoSiO₄	$Pca2_1$	(100)	234	83228
[XTa ₂ O ₇] ⁻ X= La, Sr	K ₂ SrTa ₂ O ₇	$I4/mmm$	(001)	-	93492
3D					
[Ag(S ₂ O ₃) ₃] ⁵⁻	K ₅ Ag(S ₂ O ₃) ₃	$P2_1/c$		-	418307
[Al ₈ Si ₈ O ₃₂] ⁸⁻	K _{7.36} Al ₈ Si ₈ O ₃₂	$I2/a$		-	189691
[AlB ₈ O ₁₅] ³⁻	K ₃ AlB ₈ O ₁₅	$P2_1/c$		-	201351
[B ₆ O ₁₀ Br] ³⁻	K ₃ B ₆ O ₁₀ Br	$R3m$		-	250317
[BaGe ₃ O ₉] ⁴⁻	K ₄ BaGe ₃ O ₉	$B2$		-	100203
[Be ₄ O(CO ₃) ₆] ⁶⁻	K ₆ Be ₄ O(CO ₃) ₆	$R\bar{3}$		-	412642
[Cs ₂ Fe ₂ O ₅] ⁴⁻	K ₄ Cs ₂ Fe ₂ O ₅	$C2/m$		-	65942
[CsAuO ₂] ⁻	K ₂ CsAuO ₂	$Pnma$		-	62064
[CsXO ₄] ⁴⁻ X= Ga, Tl	K ₄ CsTlO ₄	$Pbca$		-	74955
[CuSi ₂ O ₈] ⁶⁻	K ₆ CuSi ₂ O ₈	$P\bar{1}$		111	85404
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	K ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃	$P4_132$		123	186651
[FeSi ₂ O ₆] ⁻	KFeSi₂O₆	$I4_1/a$		217	66922
[Ge ₁₈ WO ₄] ¹⁰⁻	K ₁₀ (Ge ₉) ₂ WO ₄	$P2_1/c$		55	262547
[I ₂ AuO ₂] ⁵⁻	K ₅ I ₂ AuO ₂	$Pbam$		-	40376
[MgBO ₃] ⁻	KMgBO ₃	$P2_13$		-	174336
[MgSi ₅ O ₁₂] ²⁻	K ₂ MgSi ₅ O ₁₂	$P2_1/c$		-	74571
[MoO ₂ S ₂] ²⁻	K₂MoO₂S₂	$C2/c$		298	423986
[MoOS ₃] ²⁻	K₂MoOS₃	$Pnma$		281	423988
[Nb ₂ S ₁₀ O] ⁴⁻	K ₄ Nb ₂ OS ₁₀	$Pca2_1$		158	410821
[Nb ₂ Se ₁₁ O] ⁴⁻	K ₄ Nb ₂ Se ₁₁ O	$Pbca$		87	85610
[NbAs ₃ O] ⁶⁻	K₆NbAs₃O	$P2_13$		189	409630
[P ₃ O ₆ S ₃] ³⁻	K ₃ P ₃ O ₆ S ₃	$Pbn2_1$		-	39577
[Rb ₂ (CoO ₂)O(CoO ₂)] ⁴⁻	Rb ₂ K ₄ (CoO ₂)O(CoO ₂)	$P4_2/mnm$		102	33797
[S ₃ TiOTiS ₃] ⁻	K ₆ S ₃ TiOTiS ₃	$P2_1/c$		149	98734

$[\text{Si}_2\text{S}_6\text{O}]^{6-}$	$\text{K}_6\text{OSi}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	-	73996
$[\text{Sr}(\text{PO}_3)_4]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$	$\bar{I}4$	-	15725
$[\text{Sr}_4\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}]^{16-}$	$\text{K}_{16}\text{Sr}_4\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}$	$Pa\bar{3}$	-	100202
$[\text{Ti}_4\text{OI}_{12}]^{4-}$	$\text{K}_4\text{Ti}_4\text{OI}_{12}$	$I4/m$	43	413504
$[\text{TSi}_2\text{O}_6]^-$ T= Al, B, Fe	KBSi_2O_6	$\bar{I}43d$	-	181859
$[\text{V}_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2]^{2-}$	$\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$	$Pc2_1n$	164	262811
$[\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]^{6-}$	$\text{K}_6\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{16}$	$P2_1/c$	112	69792
$[\text{VS}_2\text{O}_2]^{3-}$	$\text{K}_3\text{VS}_2\text{O}_2$	$P2_1/c$	304	419398
$[\text{VSO}_3]^{3-}$	K_3VSO_3	$P2_1/m$	324	419400
$[\text{XSi}_3\text{O}_9]^{2-}$ X= Ti, Sn	$\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$	$R3$	227	412920
$[\text{XSi}_3\text{O}_9]^{3-}$ X= Ho, Lu	$\text{K}_3\text{HoSi}_3\text{O}_9$	$Pm2_1n$	-	63048
$[\text{XSi}_3\text{O}_9]^{4-}$ X= Ca, Sr	$\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$	$Pa\bar{3}$	-	240748
$[\text{XWO}_6]^-$ X= Al, Cr, Ge, Sb, Ta, Te, Nb	KSbWO_6	$Fd\bar{3}m$	243	181570
$[\text{Y}(\text{B}_3\text{O}_6)_2]^{3-}$	$\text{K}_3\text{Y}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$	$R32$	-	247762
$[\text{Y}(\text{BO}_3)_2]^{3-}$	$\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$	$Pnmm$	-	245925
$[\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3]^{2-}$	$\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$P2_1/c$	117	4158

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица ПЗ. Параметры Ag^+ -ионной диффузии в 34 тернарных халькогенидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C_g , мАч/г	Код ICSD
<i>1D</i>					
$[\text{MT}_2]^{5-}$ M=Cs, Rb; T=S, Se	Ag_3CsS_2	$C2/m$	[010]	-	1033
	Ag_3RbS_2	$C2/m$	[010]	-	1034
	Ag_3KSe_2	$C2/m$	[010]	-	402643
	Ag_3RbSe_2	$C2/m$	[010]	-	90795
	Ag_3CsSe_2	$C2/m$	[010]	-	52558
$[\text{Rb}_2\text{S}_3]^{4-}$	$\text{Ag}_4\text{Rb}_2\text{S}_3$	$C2/m$	[010]	-	409727
$[\text{MS}_4]^{7-}$ M=Cs, Rb	Ag_7CsS_4	$P4/n$	[001]	-	237454
	Ag_7RbS_4	$P4/n$	[001]	-	71645
$[\text{MS}_3]^{5-}$ M=K, Rb	Ag_5KS_3	$P-62c$	[001]	-	237452
	Ag_5RbS_3	$P-62c$	[001]	-	237453
$[\text{V}_6\text{S}_8]^-$	$\text{Ag}_{0.26}\text{V}_6\text{S}_8$	$P6_3/m$	[001]	35	402008
$[\text{Nb}_3\text{T}_4]^-$ T=S, Se	AgNb_3S_4	$P6_3/m$	[001]	208	605592
	$\text{Ag}_{0.5}\text{Nb}_3\text{Se}_4$	$P6_3/m$	[001]	83	605593
$[\text{CsSe}_3]^{5-}$	Ag_5CsSe_3	$P4_2/mnm$	[001]	-	90871
$[\text{Mo}_3\text{Se}_3]^-$	AgMo_3Se_3	$P6_3/m$	[001]	127	603624
<i>2D</i>					
$[\text{Si}_3\text{S}_{11}]^{10-}$	$\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$	$P-1$	(010)	-	364
$[\text{AsS}_2]^{2-}$	Ag_2AsS_2	Pc	(100)	-	192166

[BaS ₂] ²⁻	Ag ₂ BaS ₂	<i>P-3m1</i>	(001)	-	50183
[Nb ₂ S ₄] ⁻	AgNb₂S₄	<i>P6₃/mmc</i>	(001)	254	605590
[NbS ₂] ⁻	Ag _{0.22} NbS ₂	<i>P6₃mc</i>	(001)	130	63215
[VS ₂] ⁸⁻	Ag_{0.79}VS₂	<i>P-6m2</i>	(001)	302	236404
[Ba ₂ S ₇] ⁸⁻	Ag ₈ Ba ₂ S ₇	<i>Pmmn</i>	(001)	-	410642
[Nb ₆ S ₁₂] ²⁻	Ag _{1.5} Nb ₆ S ₁₂	<i>R-3m</i>	(001)	97	655501
[RbSe ₃] ⁵⁻	Ag ₅ RbSe ₃	<i>P4/nbm</i>	(001)	-	50738
[ScSe ₂] ⁻	AgScSe ₂	<i>P-3m1</i>	(001)	-	155115
<i>3D</i>					
[B ₁₀ S ₁₈] ⁶⁻	Ag ₆ B ₁₀ S ₁₈	<i>C2/c</i>		-	33270
[KS ₂] ³⁻	Ag ₃ NaS ₂	<i>Fd-3m</i>		-	73198
	Ag ₆ K ₂ S ₄	<i>Fd-3m</i>		-	73581
[BaS ₅] ⁸⁻	Ag ₈ BaS ₅	<i>P2₁/m</i>		-	50662
[MS ₆] ⁸⁻ M=Si, Ge	Ag ₈ SiS ₆	<i>Pna2₁</i>		-	605722
	Ag ₈ GeS ₆	<i>Pna2₁</i>		-	601453
[SbSe ₄] ⁵⁻	Ag ₅ SbSe ₄	<i>Cmc2₁</i>		-	427307
[AuSe ₂] ³⁻	Ag ₃ AuSe ₂	<i>I4₁32</i>		-	171959
[AuSe] ⁻	AgAuSe	<i>I4₁32</i>		-	241407

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П4. Параметры Ag⁺-ионной диффузии в 53 кватернарных халькогенидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. группа	Направл. миграции	C _g , мАч/г	Код ICSD
<i>ID</i>					
[MP ₃ T ₇] ⁻ M=Ge, Sn, Si, Ga; P=Sm, Nd, Ce, La, Pr, Dy, Tb, Gd; T=S, Se	Ag _{0.74} GeSm ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	260218
	Ag _{0.81} GeSm ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418232
	Ag _{0.84} GeNd ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	260217
	Ag _{0.87} GeNd ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418237
	AgGeCe ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	604947
	Ag _{0.89} GeCe ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418238
	AgGeLa ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	80174
	Ag _{0.6} GaLa ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	431498
	AgGePr ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	605303
	Ag _{0.89} GePr ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418235
	Ag _{0.72} GeDy ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418236
	Ag _{0.82} GeTb ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418231
	Ag _{0.85} GeGd ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418233
	AgSnLa ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	417316
	AgSnLa ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	417803
	Ag _{0.82} SnCe ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	417796
	AgSiCe ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	604959
	AgSiCe ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418054
AgSiLa ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	409845	

	AgSiLa ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418059
	AgSiNd ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	605606
	AgSiNd ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418055
	AgSiPr ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	605682
	AgSiPr ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418058
	AgSiSm ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	605724
	Ag _{0.85} SiSm ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418053
	Ag _{0.72} SiDy ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418056
	Ag _{0.7} SiTb ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418060
	Ag _{0.81} SiGd ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	418057
	Ag _{0.6} GaLa ₃ Se ₇	<i>P6₃</i>	[001]	-	431498
[MP ₂ S ₆] ²⁻ M=Mg, Mn	Ag ₂ MgP ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	[101]	-	413167
	Ag ₂ MnP ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	[101]	102	73238
[NbP ₂ S ₈] ²⁻	Ag₂NbP₂S₈	<i>Pnma</i>	[001]	171	420032
[KAs ₂ S ₅] ³⁻	Ag ₃ KAs ₂ S ₅	<i>Pnma</i>	[001]	-	82638
[Ba ₂ PS ₆] ⁵⁻ P=La, Y	Ag ₅ Ba ₂ LaS ₆	<i>C2/m</i>	[010]	-	67894
	Ag ₅ Ba ₂ YS ₆	<i>C2/m</i>	[010]	-	659302
[Rb ₃ (PS ₄) ₄] ⁹⁻	Ag ₉ Rb ₃ (PS ₄) ₄	<i>Pbcm</i>	[010]	-	429628
[RbAs ₃ Se ₆] ²⁻	Ag ₂ RbAs ₃ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	[010]	-	88005
[Bi ₂ Se ₃ Cl] ⁻	AgBi ₂ Se ₃ Cl	<i>P2₁/m</i>	[010]	-	412371
[VP ₂ Se ₆] ⁻	AgVP ₂ Se ₆	<i>C2</i>	[001]	116	68143
<i>2D</i>					
[RbP ₂ S ₈] ⁵⁻	Ag ₅ RbP ₂ S ₈	<i>Pbca</i>	(001)	-	429629
[ZnP ₂ S ₆] ²⁻	Ag ₂ ZnP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	(010)	-	72719
<i>3D</i>					
[CdP ₂ S ₆] ²⁻	Ag ₂ CdP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>		-	242178
[MM ₃ S ₈] ²⁻ M=Cd, Fe, Mn T=S	Ag ₂ CdSn ₃ S ₈	<i>Fd-3m</i>		-	152767
	Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	<i>Fd-3m</i>		61	98467
	Ag ₂ MnSn ₃ S ₈	<i>Fd-3m</i>		61	96568
[Hg _{0.82} GeS _{5.82}] ⁶⁻	Ag ₆ Hg _{0.82} GeS _{5.82}	<i>P2₁3</i>		-	93382
[As _{0.62} Ge _{0.36} S _{5.97}] ⁸⁻	Ag _{7.98} As _{0.62} Ge _{0.36} S _{5.97}	<i>Pna2₁</i>		-	257430
[MMT ₄] ⁻ M=Cr, In, Sn, Bi Zr, Y; T=S, Se	AgCrSnS₄	<i>Fd-3m</i>		198	604992
	AgInSnS ₄	<i>Fd-3m</i>		-	605428
	AgCrSnSe ₄	<i>Fd-3m</i>		135	52557
	Ag _{0.35} Bi _{0.35} Zr _{0.65} S ₂	<i>Fd-3m</i>		-	201045
	Ag _{0.9} Y _{0.9} Zr _{1.1} S ₄	<i>Fd-3m</i>		-	52599

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П5. Параметры Mg²⁺-ионной диффузии в 28 тернарных оксидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C _g , мАч/г	Код ICSD
<i>1D</i>					
[V ₂ O ₇] ⁴⁻	Mg₂V₂O₇	<i>P2₁/c</i>	[001]	306	93603
[CrO ₄] ²⁻	MgCrO₄	<i>Cmcm</i>	[001]	574	18117
[Si ₂ O ₆] ⁴⁻	Mg ₂ Si ₂ O ₆	<i>P2/c</i>	[001]	-	5225
[Nb ₂ O ₆] ²⁻	MgNb₂O₆	<i>Pbcn</i>	[001]	350	85008
<i>2D</i>					
[UO ₄] ²⁻	MgUO ₄	<i>Imam</i>	(001)	-	24725
[Ta ₂ O ₆] ²⁻	MgTa ₂ O ₆	<i>P4₂/mnm</i>	(001)	-	150419
[Nb ₆ O ₁₁] ⁶⁻	Mg ₃ Nb ₆ O ₁₁	<i>P-3m1</i>	(001)	133	62662
[(VO ₄) ₂] ⁶⁻	Mg₃(VO₄)₂	<i>Cmca</i>	(010)	265	156155
[P ₄ O ₁₂] ⁴⁻	Mg ₂ P ₄ O ₁₂	<i>C2/c</i>	(10-1)	-	4280
[P ₂ O ₇] ⁴⁻	Mg ₂ P ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	(010)	-	30434
[As ₂ O ₇] ⁴⁻	Mg ₂ As ₂ O ₇	<i>C2/m</i>	(010)	-	23548
[V ₂ O ₅]	Mg _{0.01} V ₂ O ₅	<i>Pmn2₁</i>	(100)	4	82150
[WO ₄] ²⁻	MgWO₄	<i>P2/c</i>	(010)	394	67905
[T ₅ O ₂₄] ²⁸⁻ T=Si, Ge	Mg ₁₄ Si ₅ O ₂₄	<i>Pbam</i>	(010)	-	5233
	Mg ₁₄ Ge ₅ O ₂₄	<i>Pbam</i>	(100)	-	161259
[Mn ₃ O ₁₀] ²⁻	Mg _{1.07} Mn ₃ O ₁₀	<i>R-3</i>	(001)	153	239225
<i>3D</i>					
[C ₂ O ₇] ⁶⁻	Mg ₃ C ₂ O ₇	<i>I-43m</i>		-	169728
[TeO ₆] ⁶⁻	Mg ₃ TeO ₆	<i>R-3</i>		-	9089
[MnO ₈] ¹²⁻	Mg₆MnO₈	<i>Fm-3m</i>		163	82182
[As ₃ O ₁₆] ¹⁷⁻	Mg _{8.5} As ₃ O ₁₆	<i>R-3m</i>		-	19020
[GeO ₃] ²⁻	MgGeO ₃	<i>R-3</i>		-	171787
[Mo ₂ O ₇] ²⁻	MgMo₂O₇	<i>P2₁/c</i>		245	1314
[P ₄ O ₁₁] ²⁻	MgP ₄ O ₁₁	<i>Pmc2₁</i>		-	39681
[S ₂ O ₇] ²⁻	MgS ₂ O ₇	<i>P-1</i>		-	426707
[(AsO ₄) ₂] ⁶⁻	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	<i>I-42d</i>		-	14274
[(PO ₄) ₂] ⁶⁻	Mg ₃ (PO ₄) ₂	<i>P-1</i>		-	84710
[TO ₄] ²⁻ T=Se, S	MgSeO ₄	<i>Pnma</i>		-	109068
	MgSO ₄	<i>Pnma</i>		-	240893

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П6. Параметры Mg²⁺-ионной диффузии в 13 кватернарных оксидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C _g , мАч/г	Код ICSD
<i>1D</i>					
[Ag(PO ₃) ₃] ²⁻	MgAg(PO ₃) ₃	<i>Pcca</i>	[100]	-	50671
[BiMO ₆] ⁴⁻ M=V, P, A	Mg₂BiVO₆	<i>Cmcm</i>	[001]	199	72175
	Mg ₂ BiPO ₆	<i>Cmcm</i>		-	73894
	Mg ₂ BiAsO ₆	<i>Cmcm</i>		-	73895
[Mn ₃ B ₂ O ₁₀] ⁶⁻	Mg ₃ Mn ₃ B ₂ O ₁₀	<i>P2₁/m</i>	[010]	128	30654
<i>2D</i>					
[BeAl ₈ O ₁₆] ⁶⁻	Mg ₃ BeAl ₈ O ₁₆	<i>P63mc</i>	(001)	-	31227
<i>3D</i>					
[AlPO ₅] ²⁻	MgAlPO ₅	<i>P2₁/c</i>		-	74773
[VMoO ₈] ⁵⁻	Mg_{2.5}VMoO₈	<i>Pnma</i>		240	78186
[M ₂ Si ₃ O ₁₂] ⁶⁻ M=V, Mn, Al Cr, Fe	Mg₃V₂Si₃O₁₂	<i>Ia-3d</i>		178	27372
	Mg ₃ Mn ₂ Si ₃ O ₁₂	<i>Ia-3d</i>		117	23374
	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	<i>Ia-3d</i>		-	50618
	Mg₃Cr₂(SiO₄)₃	<i>Ia-3d</i>		178	77432
	Mg ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	<i>Ia-3d</i>		116	77435

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П7. Параметры Ca²⁺-ионной диффузии в 64 тернарных оксидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C _g , мАч/г	Код ICSD
<i>1D</i>					
[Zr ₄ O ₉] ²⁻	CaZr ₄ O ₉	<i>C2/c</i>	[101]	-	130054
[As ₂ O ₇] ⁴⁻	Ca ₂ As ₂ O ₇	<i>C2/m</i>	[001]	-	32602
[Mn ₂ O ₇] ⁶⁻	Ca ₃ Mn ₂ O ₇	<i>Cmc2₁</i>	[001]	157	96698
[CuO ₂] ^{1.7-}	Ca_{0.85}CuO₂	<i>Fmmm</i>	[010]	351	40615
[Os ₂ O ₇] ⁴⁻	Ca ₂ Os ₂ O ₇	<i>Imma</i>	[100]	-	97093
[Sb ₂ O ₇] ⁴⁻	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	<i>Imma</i>	[100]	-	261535
[B ₂ O ₅] ⁴⁻	Ca ₂ B ₂ O ₅	<i>P2₁/c</i>	[100]	-	280076
[B ₄ O ₇] ²⁻	CaB ₄ O ₇	<i>P2₁/c</i>	[10-1]	-	200081
[Sb ₂ O ₆] ²⁻	CaSb ₂ O ₆	<i>P-31m</i>	[001]	-	74539
[V ₄ O ₉] ²⁻	CaV₄O₉	<i>P4/n</i>	[001]	207	90927
[MO ₄] ⁴⁻ M=Pb, Sn	Ca ₂ PbO ₄	<i>Pbam</i>	[001]	-	36629
	Ca ₂ SnO ₄	<i>Pbam</i>	[001]	-	173626
[Al ₆ O ₁₃] ⁸⁻	Ca ₄ Al ₆ O ₁₃	<i>Pbcn</i>	[001]	-	89725
[Cr ₃ O ₁₂] ¹⁰⁻	Ca ₅ Cr ₃ O ₁₂	<i>Pnma</i>	[100]	147	71957
[(BO ₃) ₂] ⁶⁻	Ca ₃ (BO ₃) ₂	<i>R-3c</i>	[001]	-	1894

[CrO ₄] ²⁻	CaCrO₄	<i>I4₁/amd</i>	[001]	515	83387
2D					
[P ₄ O ₁₁] ²⁻	CaP ₄ O ₁₁	<i>Aba2</i>	(010)	-	74953
[Ru ₂ O ₇] ⁶⁻	Ca ₃ Ru ₂ O ₇	<i>Cmc2₁</i>	(001)	-	153771
[Ge ₃ O ₁₁] ¹⁰⁻	Ca ₅ Ge ₃ O ₁₁	<i>C-1</i>	(001)	-	403085
[Ti ₂ O ₇] ⁶⁻	Ca₃Ti₂O₇	<i>Cmc2₁</i>	(010)	245	86241
[Al ₆ O ₁₄] ¹⁰⁻	Ca ₅ Al ₆ O ₁₄	<i>Cmc2₁</i>	(001)	-	1714
[Ga ₄ O ₉] ⁶⁻	Ca ₃ Ga ₄ O ₉	<i>Cmm2</i>	(001)	-	100356
[Mn ₂ O ₇] ⁶⁻	Ca ₃ Mn ₂ O ₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	157	55667
[MnO ₄] ⁴⁻	Ca₂MnO₄	<i>I4₁/acd</i>	(001)	269	99523
[CoO ₂] ⁻	Ca_{0.47}CoO₂	<i>P1</i>	(010)	229	168787
[Nb ₂ O ₇] ⁴⁻	Ca₂Nb₂O₇	<i>P2₁</i>	(010)	284	26010
[Nb ₅ O ₁₇] ¹⁰⁻	Ca ₅ Nb ₅ O ₁₇	<i>P2₁/c</i>	(001)	115	415450
[Te ₂ O ₅] ²⁻	CaTe ₂ O ₅	<i>P2₁/c</i>	(100)	-	419646
[WO ₆] ⁶⁻	Ca₃WO₆	<i>P2₁/c</i>	(10-1)	268	262323
[Tl ₂ O ₆] ⁶⁻	Ca ₃ Tl ₂ O ₆	<i>Pbam</i>	(010)	-	413876
[RuO ₄] ⁴⁻	Ca ₂ RuO ₄	<i>Pbca</i>	(001)	-	153800
[Ru ₂ O ₈] ⁸⁻	Ca ₄ Ru ₂ O ₈	<i>Pbca</i>	(001)	-	261486
[Nb ₂ O ₄] ²⁻	CaNb₂O₄	<i>Pbcm</i>	(010)	370	88779
[TeO ₄] ²⁻	CaTeO ₄	<i>Pbcn</i>	(010)	-	8097
[Ti ₃ O ₁₀] ⁸⁻	Ca₄Ti₃O₁₀	<i>Pcab</i>	(010)	173	86242
[Cr ₇ O ₂₈] ²⁻	Ca ₁₀ Cr ₇ O ₂₈	<i>R3c</i>	(001)	66	236320
[As ₂ O ₈] ⁶⁻	Ca ₃ As ₂ O ₈	<i>R3c</i>	(001)	-	23774
[GeO ₅] ⁶⁻	Ca ₃ GeO ₅	<i>R3m</i>	(001)	-	60515
[HgO ₂] ⁶⁻	CaHgO ₂	<i>R-3m</i>	(001)	-	80717
[Ni ₄ O ₈] ²⁻	CaNi ₄ O ₈	<i>R-3m</i>	(001)	133	40470
[SiO ₃] ²⁻	CaSiO ₃	<i>C2/c</i>	(001)	-	87694
[P ₆ O ₂₅] ²⁰⁻	Ca ₁₀ P ₆ O ₂₅	<i>P6₃</i>	(001)	-	252289
[Ta ₄ O ₁₁] ²⁻	CaTa ₄ O ₁₁	<i>P6₃22</i>	(001)	-	108808
[Cr ₂ O ₄] ²⁻	CaCr₂O₄	<i>Pmmn</i>	(100)	386	6131
3D					
[Re ₃ O _{14.74}] ¹⁰⁻	Ca ₅ Re ₃ O _{14.74}	<i>Amm2</i>		-	410993
[P ₂ O ₆] ²⁻	CaP ₂ O ₆	<i>Cc</i>		-	417710
[Te ₃ O ₁₄] ¹⁰⁻	Ca ₅ Te ₃ O ₁₄	<i>Cmca</i>		-	245873
[Al ₆ O ₁₃] ⁸⁻	Ca ₄ Al ₆ O ₁₃	<i>I-43m</i>		-	245370
[Sb ₂ O ₇] ⁴⁻	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	<i>Imma</i>		-	77063
[P ₆ O ₁₇] ²⁻	Ca ₂ P ₆ O ₁₇	<i>P2₁/c</i>		-	300215
[P ₄ O ₁₁] ²⁻	CaP ₄ O ₁₁	<i>P2₁/c</i>		-	6215
[GeO ₅] ⁶⁻	Ca ₃ GeO ₅	<i>P2₁/m</i>		-	63211
[P ₂ O ₉] ⁸⁻	Ca ₄ P ₂ O ₉	<i>P2₁</i>		-	160461
[TeO ₃] ²⁻	CaTeO ₃	<i>P43</i>		-	260226
[GeO ₄] ⁴⁻	Ca ₂ GeO ₄	<i>Pnma</i>		-	173459
[M ₂ O ₈] ⁶⁻ M=Cr, V	Ca₃Cr₂O₈	<i>R3c</i>		268	15293
	Ca₃V₂O₈	<i>R3c</i>		269	9332
[Nb ₂ O ₇] ⁴⁻	Ca₂Nb₂O₇	<i>Fd-3m</i>		284	72206
[Al ₁₄ O ₃₂] ²⁴⁻	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₂	<i>I-43d</i>		-	261586

[SiO ₄] ²⁻	Ca ₂ SiO ₄	<i>Pbnm</i>		-	417503
[P ₂ O ₈] ⁶⁻	Ca ₃ (PO ₄) ₂	<i>P2₁/c</i>		-	923
[SiO ₅] ⁶⁻	Ca ₃ SiO ₅	<i>P-1</i>		-	162744
[P ₂ O ₉] ⁸⁻	Ca ₄ P ₂ O ₉	<i>P2₁</i>		-	291496
[P ₆ O ₁₉] ⁸⁻	Ca ₄ P ₆ O ₁₉	<i>P-1</i>		-	414341

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П8. Параметры Ca²⁺-ионной диффузии в 61 кватернарном оксиде по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направ. миграции	C _g , мАч/Г	Код ICSD
<i>1D</i>					
[Mn _{1.67} Fe _{0.33} O ₄] ^{1.4-}	Ca_{0.7}Mn_{1.67}Fe_{0.33}O₄	<i>Pnma</i>	[010]	186	252889
[V _{5.2} Fe _{0.8} O ₂₄] ²⁰⁻	Ca ₁₀ V _{5.2} Fe _{0.8} O ₂₄	<i>Pnma</i>	[100]	61	391248
[B ₆ Ge ₁₆ O ₅₁] ²⁰⁻	Ca ₁₀ B ₆ Ge ₁₆ O ₅₁	<i>Pba2</i>	[001]	-	261970
[Ge ₁₇ B ₈ O ₅₈] ²⁴⁻	Ca ₁₂ Ge ₁₇ B ₈ O ₅₈	<i>P-4</i>	[001]	-	431201
[ZnGe ₂ O] ^{4.174-}	Ca _{2.087} ZnGe ₂ O	<i>P2₁</i>	[010]	-	69388
[Cr ₄ (PO ₄) ₄] ⁴⁻	Ca ₂ Cr ₄ (PO ₄) ₄	<i>C2/c</i>	[010]	120	412383
[CrSbO ₆] ⁴⁻	Ca₂CrSbO₆	<i>P2₁/c</i>	[010]	230	155911
[CuCO ₅] ⁴⁻	Ca₂CuCO₅	<i>P4/mmm</i>	[001]	227	98033
[Ta _{1.8} Nb _{0.2} O ₇] ⁴⁻	Ca₂Ta_{1.8}Nb_{0.2}O₇	<i>C2</i>	[010]	263	93849
[Cr ₃ (PO ₄) ₄] ⁶⁻	Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄	<i>P-1</i>	[011]	123	412381
[Al ₆ SO ₁₆] ⁸⁻	Ca ₄ Al ₆ SO ₁₆	<i>Pcc2</i>	[001]	-	80361
[GaNbO ₈] ⁸⁻	Ca₄GaNbO₈	<i>P2₁/c</i>	[010]	238	251036
[Mn _{2.7} Ta _{0.3} O ₁₀] ⁸⁻	Ca ₄ Mn _{2.7} Ta _{0.3} O ₁₀	<i>Pbca</i>	[010]	107	174287
[ZrAl ₆ O ₁₈] ¹⁴⁻	Ca ₇ ZrAl ₆ O ₁₈	<i>Pmn2₁</i>	[010]	-	182622
[Ag ₂ (VO ₃) ₄] ²⁻	CaAg ₂ (VO ₃) ₄	<i>P4/nbm</i>	[001]	123	161369
[CuP ₂ O ₇] ²⁻	CaCuP₂O₇	<i>P2₁/c</i>	[010]	193	68510
[Ga _{1.65} Cr _{0.35} O ₄] ²⁻	CaGa_{1.65}Cr_{0.35}O₄	<i>Pnma</i>	[010]	338	40843
[Ir _{0.7} Pt _{0.3} O ₃] ²⁻	CaIr _{0.7} Pt _{0.3} O ₃	<i>Cmcm</i>	[100]	-	180016
[Nb _{0.76} Ti _{0.24} O _{3.33}] ²⁻	CaNb_{0.76}Ti_{0.24}O_{3.33}	<i>P-1</i>	[010]	613	414551
[P ₂ Nb ₂ O ₁₁] ²⁻	CaP₂Nb₂O₁₁	<i>C2/c</i>	[001]	231	72115
[Si _{0.5} Ge _{0.5} O ₃] ²⁻	CaSi _{0.5} Ge _{0.5} O ₃	<i>P-1</i>	[010]	-	38676
[Ti _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.8}] ²⁻	CaTi_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.8}	<i>Pnma</i>	[010]	591	96683
[Zr(PO ₄) ₂] ²⁻	CaZr(PO ₄) ₂	<i>Pna2₁</i>	[001]	-	428800
[Al ₂ Si ₄ O ₁₂] ²⁻	Ca _{0.958} Al ₂ Si ₄ O ₁₂	<i>I4₁/acd</i>	[001]	-	98201
<i>2D</i>					
[Co _{2.0631} Cu _{0.7} O _{7.174}] ⁴⁻	Ca ₂ Co _{2.0631} Cu _{0.7} O _{7.174}	<i>C2/m</i>	(001)	148	54959
[Ag(PO ₄) ₇] ²⁰⁻	Ca ₁₀ Ag(PO ₄) ₇	<i>R3c</i>	(001)	-	188661
[P ₂ Si ₆ O ₃₂] ³⁰⁻	Ca ₁₅ P ₂ Si ₆ O ₃₂	<i>Pmn2₁</i>	(100)	-	81098
[Mn _{0.9} Nb _{0.1} O ₄] ⁴⁻	Ca₂Mn_{0.9}Nb_{0.1}O₄	<i>I4₁/acd</i>	(001)	528	51584
[Ta _{1.9} Nb _{0.1} O ₇] ⁴⁻	Ca₂Ta_{1.9}Nb_{0.1}O₇	<i>C2</i>	(001)	427	93848
[ZrSi ₄ O ₁₂] ⁴⁻	Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂	<i>P2₁/m</i>	(001)	-	73801
[Cu ₃ (PO ₄) ₄] ⁶⁻	Ca ₃ Cu ₃ (PO ₄) ₄	<i>P2₁/c</i>	(001)	78	159900

$[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6$	<i>R-3c</i>	(001)	54	78910
$[\text{HfSi}_2\text{O}_9]^{6-}$	$\text{Ca}_3\text{HfSi}_2\text{O}_9$	<i>P2_1/c</i>	(100)	-	79452
$[\text{Cr}_{0.064}\text{Ru}_{1.936}\text{O}_8]^{8-}$	$\text{Ca}_4\text{Cr}_{0.064}\text{Ru}_{1.936}\text{O}_8$	<i>Pbca</i>	(001)	165	261487
$[\text{Mn}_{2.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{10}]^{8-}$	$\text{Ca}_4\text{Mn}_{2.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{10}$	<i>Pbca</i>	(001)	107	174287
$[\text{Ge}_{2.23}\text{Si}_{0.77}\text{O}_{11}]^{10-}$	$\text{Ca}_5\text{Ge}_{2.23}\text{Si}_{0.77}\text{O}_{11}$	<i>C2/m</i>	(001)	-	69121
$[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_9]^{2-}$ M= Nb, Ta	$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	<i>Fmmm</i>	(001)	136	20666
	$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	<i>Fmmm</i>	(001)	-	20667
$[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{2-}$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	<i>Pc</i>	(010)	-	26819
3D					
$[\text{Nb}_2\text{P}_6\text{O}_{21}]^{2-}$	$\text{CaNb}_2\text{P}_6\text{O}_{21}$	<i>C2/m</i>		144	62577
$[\text{Cu}_{0.5}\text{PtO}_6]^{7-}$	$\text{Ca}_{3.5}\text{Cu}_{0.5}\text{PtO}_6$	<i>C2</i>		116	66638
$[\text{MWO}_6]^{4-}$ M=Fe, Pd	Ca_2FeWO_6	<i>Fm-3m</i>		258	81203
	Ca_2PdWO_6	<i>Fm-3m</i>		230	83258
$[\text{M}_2\text{T}_3\text{O}_{12}]^{6-}$ M=V, Fe, Ga T= Fe, Ge	$\text{Ca}_3\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{3.5}\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>		138	28017
	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>		84	28176
	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	<i>Ia-3d</i>		-	195450
$[\text{Ti}_{1.04}\text{Nb}_{3.96}\text{O}_{17}]^{10-}$	$\text{Ca}_5\text{Ti}_{1.04}\text{Nb}_{3.96}\text{O}_{17}$	<i>Pnn2</i>		120	152540
$[\text{Ni}_{0.333}\text{Nb}_{0.666}\text{O}_3]^{2-}$	$\text{CaNi}_{0.333}\text{Nb}_{0.666}\text{O}_3$	<i>Pm-3m</i>		631	43774
$[\text{NiWO}_{5.75}]^{4-}$	$\text{Ca}_2\text{NiWO}_{5.75}$	<i>Pmm2</i>		258	155797
$[\text{B}_{0.66}\text{Si}_{0.34}\text{O}_{2.66}]^{2-}$	$\text{CaB}_{0.66}\text{Si}_{0.34}\text{O}_{2.66}$	<i>Pna2_1</i>		-	427094
$[\text{Cr}_{1.824}\text{Si}_{1.176}\text{O}_{12}]^{10-}$	$\text{Ca}_5\text{Cr}_{1.824}\text{Si}_{1.176}\text{O}_{12}$	<i>Pnma</i>		155	71958
$[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$	$\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$	<i>Pnma</i>		-	428801
$[\text{Nb}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_8]^{6-}$	$\text{Ca}_3\text{Nb}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_8$	<i>R3</i>		248	96423
$[\text{M}(\text{PO}_4)_7]^{19-}$ M=Co, Cu	$\text{Ca}_{9.5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$	<i>R3c</i>		49	86808
	$\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$	<i>R3c</i>		24	50689
$[\text{M}(\text{PO}_4)_7]^{18-}$ M=In, Cr	$\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$	<i>R3c</i>		-	59590
	$\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$	<i>R3c</i>		75	240904
$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_7]^{18-}$	$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	<i>R-3c</i>		50	413447
$[\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}]^{56-}$	$\text{Ca}_{28}\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}$	<i>Fd-3m</i>		-	9355
$[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$	$\text{Ca}_6\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$	<i>Pm-3m</i>		-	200274
$[\text{AlSiO}_4]^-$	$\text{Ca}_{0.5}\text{AlSiO}_4$	<i>Fd-3</i>		-	81067

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П9. Параметры Sr^{2+} -ионной диффузии в 49 тернарных оксидах по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C_g , мАч/г	Код ICSD
1D					
$[\text{Mn}_3\text{O}_6]^{2-}$	$(\text{SrMn}_3\text{O}_6)_{1.33}$	<i>Pnma</i>	[010]	116	150329
$[\text{Al}_6\text{O}_{11}]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$	<i>Pnnm</i>	[010]	-	97713
$[\text{FeO}_3]^{4-}$	Sr_2FeO_3	<i>Immm</i>	[100]	192	251020
$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Pnma</i>	[100]	-	59395
$[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>P2_1/c</i>	[11-1]; [1-	-	402451

			1-1]		
[SnO ₄] ⁴⁻	Sr ₂ SnO ₄	<i>Bmab</i>	[100]	-	150385
[B ₂ O ₆] ⁶⁻	Sr ₃ B ₂ O ₆	<i>R-3c</i>	[001]	-	93395
[Co ₂ O _{5.977}] ⁶⁻	Sr ₃ Co ₂ O _{5.977}	<i>Immm</i>	[100]		79464
[Sn ₂ O ₇] ⁶⁻	Sr ₃ Sn ₂ O ₇	<i>Cmcm</i>	[001]	-	90847
[Fe ₄ O ₁₁] ⁸⁻	Sr ₄ Fe ₄ O ₁₁	<i>Cmmm</i>	[010]	72	249007
[Al ₄ O ₇] ²⁻	SrAl ₄ O ₇	<i>Cmma</i>	[001]	-	34803
[Ge ₄ O ₉] ²⁻	SrGe ₄ O ₉	<i>P321</i>	[001]	-	82393
[P ₂ O ₆] ²⁻	SrP ₂ O ₆	<i>P2₁/c</i>	[11-1]; [1-1-1]	-	280040
[Ru _{0.94} O ₃] ²⁻	SrRu _{0.94} O ₃	<i>Pbnm</i>	[010]	-	50341
[TcO ₃] ²⁻	SrTcO ₃	<i>Imma</i>	[100]	-	236759
[Ti _{1.53} O _{4.07}] ²⁻	SrTi_{1.53}O_{4.07}	<i>P2/m</i>	[100]	354	421519
[Rh ₄ O ₈] ^{1.5-}	Sr _{0.75} Rh ₄ O ₈	<i>C2/m</i>	[010]	-	93137
2D					
[V ₄ O ₁₀] ²⁻	SrV₄O₁₀	<i>C-1</i>	(001)	178	77451
[MO ₃] ⁴⁻ M=Co, Tl	Sr₂CoO₃	<i>C2/m</i>	(001)	190	99894
	Sr ₂ TlO ₃	<i>C2/m</i>	(001)	-	157837
[Bi _{0.868} O ₂] ²⁻	SrBi _{0.868} O ₂	<i>C2/c</i>	(001)	-	89836
[MO ₄] ⁴⁻ M=Sn, Ti, Ir, Rh	Sr ₂ SnO ₄	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	150390
	Sr₂TiO₄	<i>I4/mmm</i>	(001)	280	194715
	Sr ₂ IrO ₄	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	195953
	Sr ₂ RhO ₄	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	239358
[Ru ₂ O _{6.3}] ⁶⁻	Sr ₃ Ru ₂ O _{6.3}	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	192346
[MO ₇] ⁶⁻ M=Ti, Ru	Sr₃TiO₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	171	20294
	Sr ₃ Ru ₂ O ₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	83189
[Ti ₃ O ₁₀] ⁸⁻	Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀	<i>I4/mmm</i>	(001)	123	34630
[Ti ₂ O ₅] ²⁻	SrTi₂O₅	<i>P1</i>	(001)	306	97009
[MnO _{3.61}] ⁴⁻	Sr₂MnO_{3.61}	<i>P2₁/c</i>	(100)	186	262279
[Mn ₃ O ₁₀] ⁸⁻	Sr ₄ Mn ₃ O ₁₀	<i>P222₁</i>	(010)	79	81351
[Fe ₂ O ₇] ⁶⁻	Sr ₃ Fe ₂ O ₇	<i>P4/mmm</i>	(001)	110	2648
[SiO ₅] ⁶⁻	Sr ₃ SiO ₅	<i>P4/ncc</i>	(001)	-	18151
[GeO ₃] ²⁻	SrGeO ₃	<i>P-62m</i>	(001)	-	28603
[Rh ₂ O ₄] ²⁻	Sr _{0.97} Rh ₂ O ₄	<i>P6₃/mmc</i>	(001)	-	85733
[Zr ₂ O ₇] ⁶⁻	Sr ₃ Zr ₂ O ₇	<i>Pmmm</i>	(001)	-	23731
[Cr ₂ O ₄] ²⁻	SrCr₂O₄	<i>Pmnn</i>	(100)	314	6132
[Ni ₄ O ₈] ²⁻	SrNi ₄ O ₈	<i>R-3m</i>	(001)	119	40469
3D					
[Sb ₂ O ₆] ²⁻	Sr _{1.36} Sb ₂ O ₆	<i>Fd-3m</i>		-	72097
[HfO ₃] ²⁻	SrHfO ₃	<i>I4/mcm</i>		-	164621
[ReO ₃]	Sr _{0.4} ReO ₃	<i>Im-3</i>		-	10068
[IrO ₃] ²⁻	SrIrO ₃	<i>Im-3</i>		-	33738
[Ru ₂ O ₉] ⁸⁻	Sr ₄ Ru ₂ O ₉	<i>P-62c</i>		-	79310
[SO ₄] ²⁻	SrSO ₄	<i>F-43m</i>		-	23744
[MO ₆] ²⁻	Sr ₄ IrO ₆	<i>R-3c</i>		-	72926

M=Ir, Pt, Rh, Pd	Sr ₄ PtO ₆	<i>R-3c</i>		-	26490
	Sr ₄ RhO ₆	<i>R-3c</i>		-	109297
	Sr ₄ PdO ₆	<i>R-3c</i>		-	88135

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П10. Параметры Sr²⁺-ионной диффузии в 31 кватернарном оксиде по данным ГТ анализа.

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Направл. миграции	C _g , мАч/г	Код ICSD
<i>1D</i>					
[Mo ₁₀ P ₁₆ O ₆₆] ²⁻	SrMo ₁₀ P ₁₆ O ₆₆	<i>C2/c</i>	[010]	31	417730
[PtSi ₂ O ₁₄] ¹⁶⁻	Sr ₈ PtSi ₂ O ₁₄	<i>C2</i>	[010]	-	63003
[NiTeO ₆] ⁴⁻	Sr ₂ NiTeO ₆	<i>C2/m</i>	[010]	117	155949
[Mo ₂ Al ₁₂ O ₃₂] ¹⁶⁻	Sr ₈ Mo ₂ Al ₁₂ O ₃₂	<i>I4₁/acd</i>	[001]	47	72689
[M ₃ (PO ₄) ₃] ²⁻ M=Mn, Fe	SrMn ₃ (PO ₄) ₃	<i>Imma</i>	[010]	100	188762
	SrFe ₃ (PO ₄) ₃	<i>Imma</i>	[010]	99	88719
[Fe ₂ (SeO ₃) ₄] ²⁻	SrFe ₂ (SeO ₃) ₄	<i>P2/m</i>	[010]	76	81569
[V ₂ As ₂ O ₁₀] ²⁻	SrV₂As₂O₁₀	<i>P2₁2₁2₁</i>	[100]	161	82091
[Al ₂ Si ₂ O ₈] ²⁻	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	<i>P-3c1</i>	[001]	-	416597
[Ag ₂ (VO ₃) ₄] ²⁻	SrAg ₂ (VO ₃) ₄	<i>P4/nbm</i>	[001]	115	161371
[Pb ₃ CoO _{12.42}] ¹⁰⁻	Sr ₅ Pb ₃ CoO _{12.42}	<i>P-62m</i>	[001]	41	51792
[In _{0.5} Sb _{0.5} O ₄] ⁴⁻	Sr ₂ In _{0.5} Sb _{0.5} O ₄	<i>Pbam</i>	[100]	-	152328
[Cr ₂ Al ₁₂ O ₃₂] ¹⁶⁻	Sr ₈ Cr ₂ Al ₁₂ O ₃₂	<i>Pna2₁</i>	[100]	49	94497
<i>2D</i>					
[Fe(PO ₄) ₇] ¹⁸⁻ [In(PO ₄) ₇] ¹⁸⁻	Sr ₉ Fe(PO ₄) ₇	<i>C2/c</i>	(10-1)	36	153329
	Sr ₉ In(PO ₄) ₇	<i>C2/c</i>	(100)	-	59722
[Sc ₂ O ₆ CO ₃] ⁸⁻	Sr ₄ Sc ₂ O ₆ CO ₃	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	97637
[MTO ₇] ⁶⁻ M=Fe, Co, Sc, Fe, Mn, Ti T=Ni, Ta, Mn, Ta, Ru, Ti, Fe	Sr ₃ Fe _{0.95} Ni _{0.052} O ₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	124	163174
	Sr ₃ CoTaO ₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	87	240762
	Sr ₃ ScMnO _{6.5}	<i>I4/mmm</i>	(001)	115	250331
	Sr ₃ FeTaO ₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	88	245189
	Sr ₃ MnRuO ₇	<i>I4/mmm</i>	(001)	101	88104
	Sr₃MnTiO_{6.891}	<i>I4/mmm</i>	(001)	169	99261
	Sr₃Ti_{1.8}Fe_{0.2}O_{6.93}	<i>I4/mmm</i>	(001)	171	160775
[FeTaO ₈] ⁸⁻	Sr ₄ FeTaO ₈	<i>I4/mmm</i>	(001)	75	245190
[Ru _{0.9} Ir _{0.1} O ₄] ⁴⁻	Sr ₂ Ru _{0.9} Ir _{0.1} O ₄	<i>I4/mmm</i>	(001)	-	90740
[Sn _{0.25} Pb _{0.75} O ₄] ⁴⁻	Sr ₂ Sn _{0.25} Pb _{0.75} O ₄	<i>P4/mmm</i>	(001)	-	73689
[TiSi ₂ O ₈] ⁴⁻	Sr₂TiSi₂O₈	<i>P4bm</i>	(001)	198	59604
[SbAl ₅ O _{11.5}] ⁴⁻	Sr _{1.68} SbAl ₅ O _{11.5}	<i>P6₃/mmc</i>	(001)	-	418429
<i>3D</i>					
[Y ₂ (GeO ₄) ₃] ⁶⁻	Sr ₃ Y ₂ (GeO ₄) ₃	<i>Ia-3d</i>		-	80582
[Si ₁₀₀ Al ₉₂ O ₃₈₄] ⁹²⁻	Sr ₄₆ Si ₁₀₀ Al ₉₂ O ₃₈₄	<i>Fd-3</i>		-	88914
[Si ₂ Al ₂ O ₈] ²⁻	SrSi ₂ Al ₂ O ₈	<i>Pm-3m</i>		-	200275

Таблица П11. 83 тернарных и кватернарных потенциальных Zn^{2+} -проводящих оксида, приведенных в порядке увеличения энергии миграции рабочего иона, рассчитанной ВУС методом

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ/ВУС)	Направл. миграции	E_m (ВУС), эВ	E_g , эВ	C_g , мАч/Г	GII	Код ICSD
$[TiO_4]^{4-}$	Zn₂TiO₄	<i>P4₁22</i>	1D/1D	[001]	0.22	2.310	331	0.15	166486
$[M_2O_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	ZnRh ₂ O ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.28	1.031	-	0.17	109298
$[Ti_2P_3O_{12}]^{4-}$	Zn_{0.5}Ti₂P₃O₁₂	<i>R-3c</i>	3D/3D	-	0.28	-	195	0.24	258646
$[(AsO_3)_2]^{6-}$	Zn ₃ As ₂ O ₆	<i>P2₁/c</i>	1D/0D	[010]	0.29	3.499	-	0.07	248274
$[As_2O_4]^{2-}$	ZnAs ₂ O ₄	<i>P2₁/c</i>	2D/0D	(001)	0.29	3.558	-	0.07	202249
$[MTO_4]^{4-}$ (M = Al, Fe, Li, T=Cr, Ga, V)	ZnLi_{0.5}V_{1.5}O₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.29	-	385	0.20	9716
$[Mo_3O_8]^{4-}$	Zn ₃ Mo ₃ O ₈	<i>R-3m</i>	3D/2D	-	0.30	-	131	0.18	49718
$[Mg_{0.73}Al_{10.27}O_{17}]^{2-}$	Zn _{0.865} Mg _{0.73} Al _{10.27} O ₁₇	<i>R3m</i>	2D/2D	(001)	0.31	-	-	0.34	37352
$[LiNbO_4]^{4-}$	ZnLiNbO₄	<i>P4₁22</i>	3D/3D	-	0.32	2.779	468	0.06	85735
$[MTO_4]^{4-}$ (M = Al, Fe, Li, T=Cr, Ga, V)	ZnAlCrO₄	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	0.33	-	387	0.68	196114
$[B_2O_6]^{6-}$	Zn ₃ B ₂ O ₆	<i>C2/c</i>	3D/2D	-	0.33	2.800	-	0.06	155113
$[K(PO_4)_3]^{4-}$	Zn ₄ KP ₃ O ₁₂	<i>Pccn</i>	3D/3D	-	0.34	3.455	-	0.05	30512
$[MTO_4]^{4-}$ (M = Al, Fe, Li, T=Cr, Ga, V)	ZnFeCrO₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.35	-	226	0.10	167362
$[M_2O_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	ZnCr₂O₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.36	2.623	345	0.07	196119
$[M_2O_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	ZnV₂O₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.36	0.000	348	0.08	55442
$[Ga_2O_9]^{12-}$	Zn ₆ Ga ₂ O ₉	<i>Cmcm</i>	2D/0D	(001)	0.36	-	-	0.27	173602
$[SiO_4]^{4-}$	Zn₂Si_{0.9}V_{0.1}O₄	<i>R-3</i>	3D/0D	-	0.38	-	359	0.22	257026
$[KSb_3O_{12}]^{8-}$	Zn ₄ KSb ₃ O ₁₂	<i>R3</i>	1D/1D	[001]	0.39	2.135	-	0.07	421547
$[C_2O_4]^{2-}$	ZnC ₂ O ₄	<i>P2₁/c</i>	1D/1D	[010]	0.39	3.240	-	0.76	109665
$[Ni_4Sb_2O_{12}]^{4-}$	Zn ₃ Ni ₄ Sb ₂ O ₁₂	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.40	-	62	0.34	154820

$[\text{SiO}_4]^{4-}$	Zn_2SiO_4	<i>R-3</i>	3D/0D	-	0.42	2.756	-	0.05	257027
$[\text{MTO}_4]^{4-}$ (M = A, Fe, Li, T=Cr, Ga, V)	ZnFeGaO₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.43	-	210	0.12	107562
$[\text{M}_2\text{O}_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	ZnGa_2O_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.43	2.330	-	0.17	187290
$[\text{M}_2\text{O}_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	ZnFe₂O₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.44	1.694	222	0.15	188045
$[\text{M}_2\text{O}_8]^{4-}$ (M = Nb, Ta)	$\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$	<i>C2/c</i>	3D/0D	-	0.45	3.509	-	0.18	46001
$[\text{M}_2\text{O}_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	ZnIn_2O_4	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	0.45	1.187	-	0.46	290668
$[\text{Sr}_5\text{Pb}_3\text{O}_{12}]^{2-}$	$\text{ZnSr}_5\text{Pb}_3\text{O}_{12}$	<i>P-62m</i>	1D/0D	[001]	0.52	-	-	0.16	192540
$[\text{MoTeO}_7]^{4-}$	Zn₂MoTeO₇	<i>P2₁</i>	1D/0D	[010]	0.53	3.458	173	0.05	261700
$[\text{B}_2\text{O}_7]^{4-}$	$\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7$	<i>R-3cr</i>	3D/3D	-	0.53	-	-	0.27	72943
$[\text{InGaO}_5]^{4-}$	$\text{Zn}_2\text{InGaO}_5$	<i>P6₃/mmc</i>	2D/0D	(001)	0.56	1.167	-	0.24	247981
$[\text{NiP}_4\text{O}_{12}]^{2-}$	$\text{ZnNiP}_4\text{O}_{12}$	<i>C2/c</i>	1D/1D	[101]	0.56	0.409	122	0.22	37137
$[\text{V}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_8]^{4-}$	Zn₃V_{0.5}P_{1.5}O₈	<i>C2/c</i>	3D/3D	-	0.56	-	204	0.36	4265
$[\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]^{2-}$	$\text{ZnLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	<i>I4/mmm</i>	2D/2D	(001)	0.58	-	124	0.20	87815
$[\text{P}_2\text{O}_6]^{2-}$	ZnP_2O_6	<i>Cc</i>	2D/3D	(001)	0.58	4.716	-	0.13	59846
$[\text{TeO}_6]^{4-}$	Zn_3TeO_6	<i>C2/c</i>	3D/3D	-	0.60	1.108	-	0.06	245056
$[\text{InGaO}_7]^{8-}$	$\text{Zn}_4\text{InGaO}_7$	<i>P6₃/mmc</i>	2D/0D	(001)	0.60	0.955	-	0.35	247983
$[\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4]^{10-}$	$\text{Zn}_5\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{16}$	<i>Pbcn</i>	1D/0D	[010]	0.62	3.659	-	0.06	245685
$[\text{Ba}_2\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{Ba}_2\text{P}_{10}\text{O}_{30}$	<i>P2/c</i>	2D/3D	(010)	0.62	4.808	-	0.14	35234
$[\text{BPO}_7]^{6-}$	Zn_3BPO_7	<i>P-6</i>	1D/2D	[001]	0.63	3.076	-	0.07	261151
$[\text{S}_2\text{O}_9]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{S}_2\text{O}_9$	<i>P2₁/m</i>	2D/3D	(100)	0.63	3.364	-	0.10	15280
$[\text{Fe}_2(-\text{O}_3)_4]^{2-}$	$\text{ZnFe}_2\text{Se}_4\text{O}_{12}$	<i>Pc</i>	1D/0D	[001]	0.65	0.000	78	0.07	82887
$[\text{CuP}_2\text{O}_9]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{CuP}_2\text{O}_9$	<i>C2/m</i>	2D/2D	(001)	0.67	0.000	115	0.08	380493
$[(\text{IO}_3)_2]^{2-}$	ZnI_2O_6	<i>P2₁</i>	1D/0D	[001]	0.67	3.219	-	0.17	54086
$[\text{In}_{2-4}\text{O}_{12}]^{2-}$	$\text{ZnIn}_2\text{Se}_4\text{O}_{12}$	<i>P2₁/c</i>	1D/1D	[010]	0.69	3.886	-	0.07	263061
$[\text{VP}_2\text{O}_9]^{4-}$	Zn₂VP₂O₉	<i>I4cm</i>	1D/2D	[001]	0.72	2.919	207	0.12	69768
$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Pbcm</i>	3D/3D	-	0.73	3.687	-	0.10	51095
$[\text{Rb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{Rb}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$	<i>P2₁</i>	1D/3D	[001]	0.75	4.165	-	0.09	30965
$[\text{MnM}_2\text{O}_8]^{4-}$ (M = Nb, Ta)	Zn₂MnNb₂O₈	<i>C2/c</i>	2D/0D	(100)	0.76	2.033	214	0.07	202667

$[\text{Si}_{121}\text{Al}_{71}\text{O}_{384}]^{4-}$	$\text{Zn}_{35.5}\text{Si}_{121}\text{Al}_{71}\text{O}_{384}$	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	0.78	-	-	0.37	182558
$[\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]^{16-}$	$\text{Zn}_8\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{32}$	<i>C2/c</i>	2D/2D	(001)	0.71	-	-	0.07	254646
$[\text{V}_{1.54}\text{Mo}_{1.46}\text{O}_{12}]^{8-}$	$\text{Zn}_{3.77}\text{V}_{1.54}\text{Mo}_{1.46}\text{O}_{12}$	<i>P2_12_12_1</i>	1D/0D	[100]	0.82	-	123	0.21	405961
$[\text{V}_2\text{O}_9]^{8-}$	$\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$	<i>P2_1</i>	2D/0D	(001)	0.83	2.543	157	0.09	59109
$[\text{SO}_4]^{4-}$	ZnSO_4	<i>Pnma</i>	3D/3D	-	0.84	3.823	-	0.07	71018
$[\text{MnM}_2\text{O}_8]^{4-}$ (M = Nb, Ta)	$\text{Zn}_2\text{MnTa}_2\text{O}_8$	<i>C2/c</i>	2D/0D	(100)	0.84	1.912	79	0.11	85042
$[\text{M}_2\text{O}_8]^{4-}$ (M = Nb, Ta)	$\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	<i>C2/c</i>	3D/0D	-	0.86	2.994	210	0.12	66147
$[\text{As}_2\text{O}_9]^{4-}$	$\text{Zn}_4\text{As}_2\text{O}_9$	<i>P2_1/c</i>	3D/0D	-	0.90	1.661	-	0.10	404034
$[\text{M}_2\text{O}_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	Zn_2PdO_4	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	0.91	-	-	0.06	30076
$[\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3]^{4-}$	$\text{Zn}_{1.75}\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	<i>P2_12_12_1</i>	1D/0D	[010]	0.96	-	74	0.14	401293
$[\text{M}_2\text{O}_4]^{4-}$ (M = Pd, Sn, Cr, Fe, Ga, In, Rh, V)	Zn_2SnO_4	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	0.99	0.412	-	0.38	187039
$[\text{W}_{18}\text{O}_{49}]^-$	$\text{Zn}_{0.36}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	<i>P2/m</i>	1D/0D	[010]	1.02	-	26	0.37	153197
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = Nb, Ta, V)	ZnTa_2O_6	<i>Pbcn</i>	1D/0D	[001]	1.05	3.067	-	0.07	36289
$[\text{Cu}_5(\text{TeO}_6)_3]^{8-}$	$\text{Zn}_4\text{Cu}_5\text{Te}_3\text{O}_{18}$	<i>C2/c</i>	1D/0D	[10-1]	1.09	0.000	43	0.09	56851
$[\text{Mo}_2\text{O}_9]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	<i>P2_1/m</i>	2D/0D	(001)	1.15	3.211	151	0.03	401828
$[\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_9]^{4-}$	$\text{Zn}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	<i>P3c1</i>	2D/0D	(001)	1.15	1.752	188	0.17	202551
$[\text{IVO}_7]^{4-}$	Zn_2IVO_7	<i>Pc</i>	2D/0D	(010)	1.15	2.746	191	0.10	250861
$[\text{M}_3\text{O}_8]^{4-}$ (M = Ge, Ti)	$\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$	<i>P4_332</i>	3D/0D	-	1.20	2.590	200	0.57	83525
$[\text{V}_2\text{TeO}_{10}]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{TeO}_{10}$	<i>P2_1/c</i>	2D/0D	(010)	1.20	2.851	137	0.10	418558
$[\text{P}_4\text{O}_{11}]^{2-}$	$\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$	<i>C-1</i>	1D/0D	[110]	1.23	-	-	0.18	408826
$[\text{V}_{12}\text{B}_{18}\text{O}_{63}]^{2-}$	$\text{ZnV}_{12}\text{B}_{18}\text{O}_{63}$	<i>P-1</i>	1D/0D	[120]	1.27	-	43	0.49	248355
$[\text{B}_6\text{O}_{13}]^{4-}$	$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	<i>I-43m</i>	3D/0D	-	1.30	3.669	-	0.07	261810
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = V, Ta, Sb)	$\text{ZnTa}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_6$	<i>P4_2/mnm</i>	2D/0D	(001)	1.31	-	-	0.05	67141
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = V, Ta, Sb)	$\text{Zn}(\text{V}_{0.28}\text{Ta}_{0.72})_2\text{O}_6$	<i>P4_2/mnm</i>	2D/0D	(001)	1.34	-	353	0.38	61358
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = V, Ta, Sb)	ZnSb_2O_6	<i>P4_2/mnm</i>	2D/0D	(001)	1.41	0.558	-	0.09	96612
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = Nb, Ta, V)	$\text{Zn}(\text{Nb}_{0.58}\text{Ta}_{0.42})_2\text{O}_6$	<i>Pbcn</i>	1D/0D	[100]	1.45	-	298	0.04	61359
$[\text{SiO}_3]^{2-}$	ZnSiO_3	<i>P2_1/c</i>	1D/0D	[001]	1.56	3.340	-	0.08	167184
$[\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6]^{6-}$	$\text{Zn}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$	<i>P-1</i>	1D/0D	[100]	1.59	1.461	73	0.37	152595
$[\text{Na}_{1.95}\text{TeO}_6]^{4-}$	$\text{Zn}_2\text{Na}_{1.95}\text{TeO}_6$	<i>P6_322</i>	1D/0D	[001]	1.61	-	-	0.36	181981
$[\text{M}_3\text{O}_8]^{4-}$ (M = Ge, Ti)	$\text{Zn}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$	<i>P4_332</i>	3D/0D	-	1.62	2.347	-	0.67	27103

$[(\text{ReO}_4)_2]^{2-}$	$\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2$	<i>P-3</i>	1D/0D	[001]	1.76	4.006	-	0.24	51017
$[\text{GeO}_3]^{4-}$	ZnGeO_3	<i>R-3</i>	3D/0D	-	1.87	2.312	-	0.08	33722
$[(\text{VO}_4)_2]^{6-}$	$\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	<i>Cmca</i>	2D/0D	(010)	1.88	2.715	189	0.13	23776
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = Nb, Ta, V)	ZnNb_2O_6	<i>Pbcn</i>	1D/0D	[001]	2.39	3.285	309	0.08	36290
$[\text{M}_2\text{O}_6]^{2-}$ (M = Nb, Ta, V)	$\text{Zn}(\text{V}_{0.12}\text{Nb}_{0.88})_2\text{O}_6$	<i>Pbcn</i>	1D/0D	[001]	2.61	-	316	0.16	61357

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П12. 29 тернарных и кватернарных потенциальных Mg^{2+} -проводящих халькогенидов, приведенных в порядке увеличения энергии миграции рабочего иона, рассчитанной ВУС методом

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ/ВУС)	Направл. миграции	E_m (ВУС), эВ	E_g , эВ	C_g , мАч/г	GI	Код ICSD
$[\text{M}_2\text{E}_4]^{2-}$ M=Cr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; E=S, Se, Te	MgEr_2Se_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.11	1.364	-	0.34	630754
	MgYb_2Se_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.13	0.000	-	0.29	76053
	MgLu_2Se_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.19	1.654	-	0.29	44912
	MgHo_2Se_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.20	1.330	-	0.31	639387
	MgTm_2Se_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.21	1.403	-	0.29	76051
	MgYb_2S_4	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.43	0.000	-	0.19	642803
$[\text{SnSe}_4]^{4-}$	Mg_2SnSe_4	<i>Pnma</i>	1D/1D	[010]	0.62	1.348	-	0.57	642819
$[\text{Al}_2\text{Se}_8]^{10-}$	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$	<i>Pna2_1</i>	1D/3D	[001]	0.80	-	-	0.31	100113
$[\text{M}_2\text{E}_4]^{2-}$ M=Cr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; E=S, Se, T	MgLu_2S_4	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	0.92	2.144	-	0.16	37420
$[\text{M}_3\text{TE}_7]^-$ M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; T=Ge, Si; E=S, Se, Te	$\text{Mg}_{0.5}\text{Tb}_3\text{GeS}_7$	<i>P6_3</i>	1D/0D	[001]	1.02	-	-	0.11	154786
	$\text{MgLa}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$	<i>P6_3</i>	1D/0D	[001]	1.08	-	-	0.11	84832
	$\text{Mg}_{0.5}\text{Pr}_3\text{GeS}_7$	<i>P6_3</i>	1D/0D	[001]	1.10	-	-	0.14	154782
	$\text{MgLa}_6\text{Ge}_2\text{S}_{14}$	<i>P6_3</i>	1D/0D	[001]	1.14	-	-	0.12	84831
$[\text{M}_3\text{ME}_7]^{2-}$ M= La, Ce; M=Al; E=S, Se, Te	$\text{MgLa}_3\text{AlS}_7$	<i>P6_3</i>	1D/1D	[001]	1.17	2.295	-	0.21	608298
$[\text{M}_3\text{TE}_7]^-$ M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; T=Ge, Si; E=S, Se, Te	$\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_3\text{GeS}_7$	<i>P6_3</i>	1D/0D	[001]	1.23	-	-	0.15	240913

$[M_2E_4]^{2-}$ M=Cr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; E=S, Se, Te	Mg(Ga_{0.1}Cr_{0.9})₂S₄	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	1.25	1.00	309	0.10	107568
$[ME_4]^{4-}$ M=Si, Ge, Sn; E=S, Se, Te	Mg ₂ GeS ₄	<i>Pnma</i>	3D/0D	-	1.25	2.311	-	0.07	636952
$[M_3TE_7]^-$ M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; T=Ge, Si; E=S, Se, Te	Mg _{0.5} Sm ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.29	-	-	0.11	154784
	Mg _{0.5} Nd ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.32	-	-	0.12	154783
$[M_3ME_7]^{2-}$ M= La, Ce; M=Al; E=S, Se, Te	MgCe ₃ AlS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.33	0.183	-	0.11	606475
$[M_3TE_7]^-$ M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; T=Ge, Si; E=S, Se, Te	Mg _{0.5} Gd ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.43	-	-	0.35	154785
$[ME_4]^{4-}$ M=Si, Ge, Sn; E=S, Se, Te	Mg ₂ SnS ₄	<i>Pnma</i>	3D/0D	-	1.49	2.131	-	0.10	243675
	Mg ₂ SiS ₄	<i>Pnma</i>	3D/0D	-	1.55	2.969	-	0.13	642791
$[M_3TE_7]^-$ M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; T=Ge, Si; E=S, Se, Te	Mg _{0.5} Dy ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.56	-	-	0.09	154787
	Mg _{0.5} Y ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.59	-	-	0.17	154780
	Mg _{0.5} Er ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.67	-	-	0.17	154789
	MgY ₆ Si ₂ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.77	-	-	0.30	642792
	Mg _{0.5} Ho ₃ GeS ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.82	-	-	0.14	154788
$[Al_2S_4]^{2-}$	MgAl ₂ S ₄	<i>R-3m</i>	2D/0D	(001)	1.84	2.017	-	0.19	107308

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П13. 17 тернарных и кватернарных потенциальных Ca²⁺-проводящих халькогенидов, приведенных в порядке увеличения энергии миграции рабочего иона, рассчитанной ВУС методом

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ/ВУС)	Направл. миграции	E_m (ВУС), эВ	E_g , эВ	C_g , мАч/г	GI	Код ICSD
$[K_4Te_3]^-$	Ca _{0.667} K ₄ Te ₃	<i>I4/mcm</i>	1D/1D	[001]	0.38	-	-	0.45	71608
$[In_2Te_4]^{2-}$	CaIn ₂ Te ₄	<i>I4/mcm</i>	1D/0D	[001]	0.53	-	-	0.20	24388
$[Zn_{0.5}Se]^-$	Ca _{0.5} Zn _{0.5} Se	<i>P-4m2</i>	2D/0D	(001)	0.76	2.254	-	0.32	167832

[Ga ₂ S ₄] ²⁻	CaGa ₂ S ₄	<i>Cccm</i>	1D/0D	[100]	0.95	2.715	-	0.25	619292
[ME ₂] ⁻ M=Dy, Ho, Er, Lu; E=S, Se, Te	Ca _{0.5} DyTe ₂	<i>R-3m</i>	2D/2D	(001)	1.61	-	-	0.94	619251
	Ca _{0.5} ErTe ₂	<i>R-3m</i>	2D/2D	(001)	1.61	-	-	1.00	619258
	Ca _{0.5} LuTe ₂	<i>R-3m</i>	2D/2D	(001)	1.75	-	-	1.01	619399
	Ca _{0.5} HoSe ₂	<i>R-3m</i>	2D/0D	(001)	2.06	-	-	0.19	619371
[ME ₄] ⁴⁺ M=Si, Ge, Sn; E=S, Se, Te	Ca ₂ SnS ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[010]	2.32	2.304	-	0.09	429695
[ME ₂] ⁻ M=Dy, Ho, Er, Lu; E=S, Se, Te	Ca _{0.5} HoTe ₂	<i>R-3m</i>	2D/0D	(001)	2.47	-	-	0.62	619373
[ME ₄] ⁴⁺ M=Si, Ge, Sn; E=S, Se, Te	Ca ₂ SiSe ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[010]	2.95	2.418	-	0.42	619574
	Ca ₂ GeS ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[010]	2.95	2.562	-	0.39	619332
	CaYbInSe ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[010]	3.24	0.000	-	0.09	67654
	Ca ₂ SiS ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[010]	3.35	3.113	-	0.46	619542
[YbInS ₄] ²⁻	CaYbInS ₄	<i>Pnma</i>	3D/0D	-	3.56	0.000	-	0.09	67655
[Sc ₂ S ₄] ²⁻	CaSc ₂ S ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[001]	4.31	1.288	-	0.04	27181
[Y ₂ S ₄] ²⁻	CaY ₂ S ₄	<i>Pnma</i>	1D/0D	[010]	4.84	1.536	-	0.06	619557

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П14. 28 тернарных и кватернарных потенциальных Zn²⁺-проводящих халькогенидов, приведенных в порядке увеличения энергии миграции рабочего иона, рассчитанной ВУС методом

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ/ВУС)	Направл. миграции	E_m (ВУС), эВ	E_g , эВ	C_g , мАч/г	GII	Код ICSD
[ME ₄] ₂ - M=Al, Cr, Mn, Ga, In, Yb, Ni, Cr; E=S, Se, Te	ZnYb ₂ Se ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.17	0.000	-	0.23	652208
	ZnMn ₂ Se ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.19	0.000	109	0.34	643609
[M ₃ TE ₇] ²⁻ M=La, Ce, Gd; T=Al, Ga; E=S, Se, Te	ZnLa ₃ GaSe ₇	<i>P6₃</i>	1D/1D	[001]	0.25	-	-	0.29	431499
[ME ₄] ₂ - M=Al, Cr, Mn, Ga, In, Yb, Ni, Cr; E=S, Se, Te	ZnCr_{1.94}In_{0.06}Se₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.29	-	164	0.19	85040
	ZnCr _{1.95} Ni _{0.05} Se ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.29	-	166	0.46	93392
[Cl ₂ S ₅] ¹²⁻	Zn ₆ Cl ₂ S ₅	<i>Cmcm</i>	2D/2D	(100)	0.29	-	-	1.11	419561

[ME4]2- M=Al, Cr, Mn, Ga, In, Yb, Ni, Cr; E=S, Se, Te	ZnCr_{1.6}Ga_{0.4}Se₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.30	-	163	-	88795
	ZnCr₂Se₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.31	0.049	166	0.05	626760
	ZnCr_{1.85}Al_{0.15}Se₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.33	-	167	0.10	157339
[Nb ₆ S ₈] ²⁻	ZnNb ₆ S ₈	<i>P6₃/m</i>	1D/1D	[001]	0.34	-	122	0.81	645346
[In ₂ S ₆] ⁶⁻	Zn ₃ In ₂ S ₆	<i>P3m1</i>	2D/2D	(001)	0.34	0.007	-	0.23	68645
[ME4]2- M=Al, Cr, Mn, Ga, In, Yb, Ni, Cr; E=S, Se, Te	ZnMn₂S₄	<i>Fd-3m</i>	3D3	-	0.36	0.000	176	0.30	643504
[M ₆ T ₂ S ₁₄] ²⁻ M=La, Y; T=Ge, Si; E=S, Se, Te	ZnLa ₆ Ge ₂ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/1D	[001]	0.43	-	-	0.14	636870
	ZnLa ₆ Si ₂ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/1D	[001]	0.45	-	-	0.13	641849
[CaOS] ²⁻	ZnCaOS	<i>Cmcm</i>	2D/2D	(001)	0.46	-	-	0.12	245309
[ME4]2- M=Al, Cr, Mn, Ga, In, Yb, Ni, Cr; E=S, Se, Te	ZnAl _{1.8} Ga _{0.2} S ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.47	-	-	0.26	607798
	ZnAl ₂ S ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.47	2.603	-	0.26	609283
	ZnCr_{1.75}In_{0.25}S₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.51	-	257	0.36	626205
	ZnCr₂S₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.52	0.039	270	0.09	164169
[M ₃ TE ₇] ²⁻ M=La, Ce, Gd; T=Al, Ga; E=S, Se, Te	ZnLa ₃ AlS ₇	<i>P6₃</i>	1D/1D	[001]	0.52	2.270	-	0.23	608324
[PS ₃] ²⁻	ZnPS ₃	<i>C2/m</i>	3D/2D	-	0.58	2.095	-	0.25	79557
[ME4]2- M=Al, Cr, Mn, Ga, In, Yb, Ni, Cr; E=S, Se, Te	ZnAlCrS₄	<i>Fd-3m</i>	3D/3D	-	0.59	-	295	0.18	606839
[M ₃ TE ₇] ²⁻ M=La, Ce, Gd; T=Al, Ga; E=S, Se, Te	ZnY ₆ Ge ₂ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/1D	[001]	0.72	-	-	0.34	637813
	ZnY ₆ Si ₂ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/1D	[001]	0.77	-	-	0.19	249883
[ScGaS ₄] ²⁻	ZnScGaS ₄	<i>P-3m1</i>	2D/2D	(001)	0.90	1.024	-	0.12	656809
[TaS ₂] ⁻	Zn _{0.5} TaS ₂	<i>P6₃/mm</i> <i>c</i>	2D/2D	(001)	1.13	-	-	0.42	651118
[M ₃ TE ₇] ²⁻ M=La, Ce, Gd; T=Al, Ga; E=S, Se, Te	ZnCe ₃ AlS ₇	<i>P6₃</i>	1D/3D	[001]	1.17	0.005	-	0.13	606507
	ZnGd ₃ AlS ₇	<i>P6₃</i>	1D/3D	[001]	1.30	1.377	-	0.24	607922

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.

Таблица П15. 35 тернарных и кватернарных потенциальных Al^{3+} -проводящих халькогенидов, приведенных в порядке увеличения энергии миграции рабочего иона, рассчитанной ВУС методом

Состав каркаса	Формула	Пр. гр.	Карта миграции (ГТ/ВУС)	Направл. миграции	E_m (ВУС), эВ	E_g , эВ	C_g , МАч/Г	GII	Код ICSD
$[BeLa_3S_7]^{3-}$	$AlBeLa_3S_7$	$P6_3$	1D//1D	[001]	0.06	2.195	-	0.45	606164
$[M_3E_7]^{5-}$ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	$Al_{3.3}La_6S_{14}$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.07	-	-	0.37	608320
	$Al_{3.3}Dy_6S_{14}$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.25	-	-	0.43	607336
$[CaTe_{10}]^{18-}$	Al_6CaTe_{10}	$P4_132$	3D/3D	-	0.33	-	-	0.19	10046
$[Mg_2Se_5]^{6-}$	$Al_2Mg_2Se_5$	$P-3m1$	2D/0D	(001)	0.33	1.985	-	0.31	41928
$[MS_4]^{6-}$ M=Mn, Zn	Al_2MnS_4	$R3m$	2D/0D	(001)	0.34	0.000	226	0.35	608511
$[BaS_7]^{3-}$	Al_4BaS_7	$Pmn2_1$	1D/1D	[001]	0.37	3.189	-	0.13	33237
$[MS_4]^{6-}$ M=Mn, Zn	Al_2ZnS_4	$R3m$	2D/0D	(001)	0.37	0.000	-	0.23	609280
$[MgS_4]^{6-}$	Al_2MgS_4	$R-3m$	2D/0D	(001)	0.42	2.017	-	0.19	107308
$[SnTe_{9.892}]^{18-}$	$Al_{5.9}SnTe_{9.892}$	$P3_121$	3D/3D	-	0.45	1.437	-	0.25	408710
$[(P_2S_6)_3]^{12-}$	$Al_4(P_2S_6)_3$	$C2$	3D/0D	-	0.46	2.236	-	0.34	428186
$[M_3E_7]^{5-}$ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	$Al_{3.3}La_6Se_{14}$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.59	-	-	0.24	608326
$[M_3TE_7]^-$ M=Sm, Y; E=S, Se, Te	$Al_{0.33}Sm_3SiS_7$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.60	-	-	0.16	249886
$[M_3E_7]^{5-}$ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	$Al_{1.65}Ce_3Se_7$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.60	-	-	0.24	606511
$[M_3TE_7]^-$ M=Sm, Y; E=S, Se, Te	$Al_{0.67}Y_6Ge_2S_{14}$	$P6_3$	1D//1D	[001]	0.66	-	-	0.21	425882
$[M_3E_7]^{5-}$ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	$Al_{3.3}Pr_6Se_{14}$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.69	-	-	0.27	609111
	$Al_{1.65}Gd_3S_7$	$P6_3$	1D/1D	[001]	0.77	-	-	0.40	607918
	$Al_{3.3}Nd_6Se_{14}$	$P6_3$	1D/0D	[001]	0.79	-	-	0.30	608777
	$Al_{3.3}Sm_6Se_{14}$	$P6_3$	1D/0D	[001]	0.83	-	-	0.36	609318

[LiP ₂ S ₆] ³⁻	AlLiP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	1D/0D	[001]	0.89	2.763	-	0.15	425979
[M ₃ E ₇] ⁵⁻ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	Al _{3.3} Ho ₆ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	0.98	-	-	0.43	608216
	Al _{3.3} Gd ₆ Se ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.00	-	-	0.32	607925
	Al _{3.3} Tb ₆ Se ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.02	-	-	0.33	609321
	Al _{3.3} Dy ₆ Se ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.08	-	-	0.36	607337
	Al _{1.65} Ce ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.17	-	-	0.17	606503
	Al _{3.3} Ho ₆ Se ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.20	-	-	0.42	608217
[MS ₄] ⁶⁻ M=Cd, Hg	Al ₂ HgS ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	1.28	1.704	-	0.33	608160
[M ₃ E ₇] ⁵⁻ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	Al _{3.3} Pr ₆ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.31	-	-	0.14	609109
[MS ₄] ⁶⁻ M=Cd, Hg	Al ₂ CdS ₄	<i>Fd-3m</i>	3D/0D	-	1.36	2.688	-	0.28	43025
[M ₃ E ₇] ⁵⁻ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	Al _{3.3} Nd ₆ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.39	-	-	0.15	608775
	Al _{3.3} Sm ₆ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.58	-	-	0.14	609257
	Al _{3.3} Tb ₆ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	1.83	-	-	0.16	609262
[NaP ₂ S ₆] ³⁻	AlNaP ₂ S ₆	<i>Fdd2</i>	1D/0D	[1-10];[110]	1.85	2.659	-	0.18	425980
[M ₃ E ₇] ⁵⁻ M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; E=S, Se, Te	Al _{3.3} Y ₆ S ₁₄	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	2.42	-	-	0.32	609267
	Al _{1.67} Er ₃ S ₇	<i>P6₃</i>	1D/0D	[001]	2.26	-	-	0.43	607434

*Жирным шрифтом выделены перспективные катодные материалы и соответствующие значения их гравиметрической ёмкости.