

УДК 544.6+541.13

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С МУЛЬТИВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ<sup>1</sup>

© 2019 г. Е. А. Морхова<sup>a, b, \*</sup>, А. А. Кабанов<sup>a, b, \*\*</sup>, В. А. Блатов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Межвузовский научный исследовательский центр по теоретическому материаловедению при Самарском университете, ул. академика Павлова, 1, Самара, 443068 Россия

<sup>b</sup>Самарский государственный технический университет, МНИЦТМ ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: eliztimofeeva@mail.ru

\*\*e-mail: artkabanov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2018 г.

После доработки 22.10.2018 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

В работе проведен поиск перспективных ионопроводящих кристаллических веществ с использованием высокопроизводительного компьютерного скрининга базы данных по неорганическим структурам ICSD и квантовомеханического моделирования ионного транспорта. В результате отобраны 246 магний-, кальций- или стронций-кислородсодержащих соединений, обладающих 1D, 2D, 3D-картами миграции двухвалентных катионов и не исследованных ранее на наличие ионной проводимости. Для десяти структур с наиболее простыми системами каналов миграции, в том числе для известных катионных проводников  $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ,  $CaAl_2O_4$ ,  $Sr_{0.5}Al_{11}O_{17}$ , были проведены квантовомеханические расчеты и получены энергии миграции катионов. Среди изученных соединений структуры  $Mg_3Nb_6O_{11}$  и  $Mg_3V_2(SiO_4)_3$  имеют наиболее низкие энергии миграции ионов магния и узкие запрещенные зоны, и могут рассматриваться как перспективные катионные проводники для использования в магниевых аккумуляторах.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, разбиение Вороного, ToposPro, математическое моделирование, энергия миграции, ионный транспорт, ТФП-расчеты

**DOI:** 10.1134/S0424857019080103

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема аккумулирования энергии требует постоянного совершенствования электрических батарей, важнейшими составляющими которых являются электроды и электролит. Подавляющее большинство современных электрических батарей для бытовых мобильных устройств составляют литий-ионные аккумуляторы, но их производство сталкивается со значительным удорожанием лития, вызванным истощением его природных запасов [1, 2]. Кроме того, литиевые аккумуляторы обладают хорошо известными недостатками, такими как пожароопасность [3] и относительно невысокая емкость, тогда как емкость катодных материалов, содержащих мультивалентные катионы, теоретически может быть существенно выше за счет большего заряда рабочего иона [4, 5].

В этой связи актуальной задачей современного материаловедения становится поиск новых соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, которые могут использоваться в качестве твердых электролитов или электродных материалов в мультивалентных металл-ионных аккумуляторах, топливных элементах и газовых сенсорах (в дальнейшем, для краткости, твердые электролиты и электродные материалы будут обозначаться единым термином ТЭЛ).

В литературе рассматривается большое количество потенциальных ТЭЛ, в которых проводимость обеспечивается миграцией различных мультивалентных катионов (например,  $Mg^{2+}$  [6],  $Ca^{2+}$  [7],  $Sr^{2+}$  [8],  $Al^{3+}$  [9],  $Sc^{3+}$  [10] и др.). Многие авторы отмечают положительные стороны магниевых батарей по сравнению с литиевыми: безопасность, дешевизну и экологичность [11, 12]. Кальциевые и стронциевые соединения, часто являясь структурными аналогами магниевых, также могут рассматриваться как потенциальные

<sup>1</sup> Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

ТЭЛ. Вероятно, большую перспективу имеют алюминиевые металл-ионные аккумуляторы, в которых рабочим ионом является экологичный и дешевый алюминий, однако поиск материалов для таких батарей связан со значительными трудностями [9, 13].

В настоящее время для поиска новых ТЭЛ широко используются методы теоретического моделирования катионной проводимости, в частности анализ изоповерхностей электронной плотности, сгенерированных при помощи метода “procrystal” [14]; подход, базирующийся на методе валентных усилий [15]; ряд методов, основанных на анализе геометрии структуры [16–18]. Все они не лишены недостатков. Метод “procrystal” не автоматизирован и основан на визуализации электронной плотности в структуре и, соответственно, на рассмотрении каждой структуры в отдельности. Метод валентных усилий подходит только для исследования материалов, которые могут быть адекватно описаны при помощи “классической химической модели локализованных связей” [19]. Использование других упомянутых подходов не позволяет автоматически обрабатывать базы данных, что делает затруднительным исследование с их помощью больших групп соединений.

В данном исследовании для поиска новых ТЭЛ использовался геометрико-топологический подход, основанный на разбиении Вороного, позволяющий проводить быстрый скрининг кристаллографических баз данных и реализованный в программном пакете ToposPro [20]. Объектом исследования являлись кислородсодержащие соединения с двухвалентными рабочими ионами ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ). Моделирование катионной проводимости методом разбиения Вороного было успешно проведено ранее для поиска перспективных литий- [21] и натрийсодержащих ТЭЛ [22, 23].

## МЕТОДЫ

### *Моделирование катионной проводимости методом разбиения Вороного*

“Свободное пространство” в кристалле представляет собой систему полостей и каналов, которая может быть доступна подвижным частицам (ионам и молекулам). Геометрико-топологические характеристики свободного пространства играют ключевую роль в возникновении ионной проводимости в ТЭЛ.

Одним из методов анализа свободного пространства является метод Вороного, который основан на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры. Каждый полиэдр

(полиэдр Вороного) представляет собой область кристаллического пространства, которая ограничена плоскостями, проведенными через середины отрезков, соединяющих атом, находящийся внутри полиэдра, с атомами ближайшего окружения. Таким образом, каждому атому в структуре соединения соответствует его полиэдр Вороного, а структуру кристалла можно представить совокупностью полиэдров Вороного (разбиение Вороного), полностью заполняющих пространство, так как любая точка кристаллического пространства принадлежит хотя бы одному полиэдру Вороного.

Метод анализа ионной проводимости с помощью разбиения Вороного, реализованный в программном пакете ToposPro [20], базируется на двух основных понятиях: *элементарная пустота* и *элементарный канал*. Область кристаллического пространства, центром которого является одна из вершин полиэдров Вороного атомов, составляющих проводящий каркас, называется элементарной пустотой, а отрезок, соединяющий две элементарные пустоты (ребро полиэдра Вороного) — линией элементарного канала. Однако не все пустоты и каналы являются значимыми, т.е. доступными для миграции определенного катиона, в связи с чем необходимо определить критерии их значимости. В работе [24] в качестве таких критериев были предложены два параметра: радиус элементарной пустоты ( $R_{sd}$ ) и радиус элементарного канала ( $R_{ad}$ ). Радиус элементарной пустоты, или радиус сферического домена, представляет собой радиус сферы, объем которой соответствует объему полиэдра Вороного элементарной пустоты, и отвечает радиусу атома, который может быть помещен в данную пустоту с учетом воздействия кристаллического поля. Радиус элементарного канала соответствует минимальному расстоянию от ребра полиэдра Вороного до ближайшего атома.

Совокупность значимых элементарных пустот и связывающих их каналов определяет *канал миграции* ионов, а вся система каналов миграции формирует *карту миграции*. Если карта миграции бесконечна хотя бы в одном направлении, т.е. имеет размерность 1, 2 или 3, то вещество может обладать ионной проводимостью, в противном случае (0-мерная карта миграции) миграция ионов через структуру невозможна.

Так, из рис. 1 видно, что катионы могут мигрировать в кристаллическом пространстве по одному направлению (цепочечным каналам), как в соединении  $CaSb_2O_6$  [25], по двум независимым направлениям — слою ( $MgTa_2O_6$  [26]), или по трем независимым направлениям, образуя карту миграции в виде трехмерного каркаса ( $SrIrO_3$  [27]).

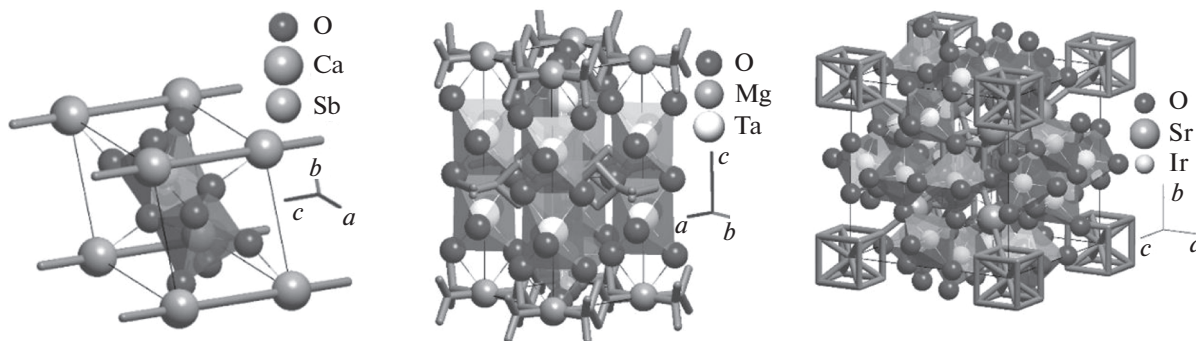


Рис. 1. 1-, 2- и 3-мерные каналы миграции в структурах  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$  и  $\text{SrIrO}_3$  соответственно.

Соединения, обладающие 2- или 3-мерной системой каналов миграции, наиболее предпочтительны, так как высокая размерность карты миграции облегчает переход катиона через границу зерен в поликристалле.

*ТФП-анализ ионного транспорта*

Энергия миграции рабочих ионов ( $E_m$ ) была рассчитана методом теории функционала электронной плотности (ТФП) [28, 29] с помощью программного комплекса VASP [30]. Величины барьеров энергии миграции были получены с применением метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB) [31].

ТФП-расчеты проводились для ограниченного числа соединений с различной периодичностью карт миграции. Расчет энергий миграции катионов был проведен как для уже известных ионопроводящих материалов, так и для ряда веществ, ранее не рассматривавшихся в качестве ТЭЛ.

В расчетах применялся обменно-корреляционный функционал GGA в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [32]. При оптимизации структуры использовались пороги сходимости  $10^{-6}$  эВ и  $10^{-5}$  эВ/Å для величин энергии и межатомных сил соответственно. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах принималась равной 520 эВ. Указанные параметры позволяют удовлетворительно оптимизировать структуру, и дальнейшее увеличение точности вычислений приводит лишь к ее незначительным изменениям. Для расчетов методом NEB порог сходимости для ионной оптимизации составлял  $10^{-2}$  эВ/Å. Расчеты NEB проводились при фиксированной ячейке с параметрами, соответствующими оптимизированным значениям. Чтобы уменьшить влияние периодических условий на величину энергии миграции для соединений с малыми элементарными ячейками, были использованы суперячейки.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

На первом этапе скрининга из базы данных ICSD [33] (версия 2017/1) были отобраны 2778 Mg-, 4171 Ca- и 2234 Sr-содержащие неорганические соединения, анионный каркас которых образован исключительно оксо-анионами. Мы не рассматривали соединения, содержащие катионы нескольких разных щелочных и/или щелочноземельных металлов, ввиду возможности наличия смешанной катионной проводимости в их структурах.

На втором этапе с помощью комплекса программ ToposPro для каждого отобранного соединения было построено разбиение Вороного. Параметр  $R_{ad}$  (табл. 1) был оценен как сумма ионных радиусов рабочего иона и окружения, умноженная на коэффициент деформации  $\gamma$ , учитывающий возможную поляризацию (деформацию) ионов при прохождении их через канал. Для оценки параметра  $R_{sd}$  (табл. 1) использовали соответствующие значения радиусов ионов в окружении атомов кислорода из [34], умноженные на  $\gamma$ . Значение  $\gamma = 0.80$  для ионов щелочноземельных металлов было найдено калибровкой по известным ТЭЛ, для которых метод Вороного давал в этом случае бесконечные карты миграции.

**Таблица 1.** Параметры значимости элементарных каналов ( $R_{ad}$ ) и пустот ( $R_{sd}$ ), использованные для построения карт миграции

Рабочий ион	$R_{ad}, \text{Å}$	$R_{sd}, \text{Å}$
$\text{Mg}^{2+}$	1.60	1.20
$\text{Ca}^{2+}$	1.90	1.20
$\text{Sr}^{2+}$	2.15	1.30

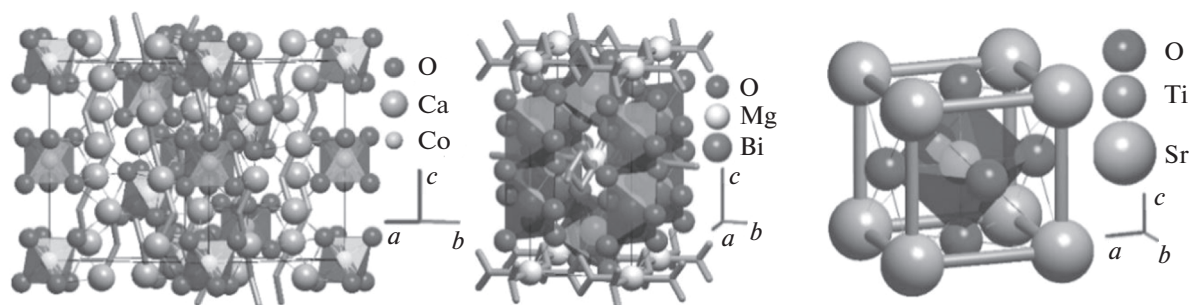


Рис. 2. Одно-, дву- и трехмерные карты миграции (в виде цепей, слоев, каркаса) катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [35],  $\text{MgBi}_2\text{O}_6$  [36],  $\text{SrTiO}_3$  [37] соответственно.

Так, например, метод Вороного с указанными параметрами дает периодические карты миграции для  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{MgBi}_2\text{O}_6$ , которые были рассмотрены в качестве катодных материалов в работах [35, 36], и для  $\text{SrTiO}_3$ , описанного как катион-проводящий материал в [37] (рис. 2). Отметим, что в последнее время было предложено несколько вариантов улучшения проводящих свойств  $\text{SrTiO}_3$  путем допирования различными металлами [38, 39].

Для всех отобранных соединений при наличии электрохимически активного переходного металла (в частности, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W) была определена теоретическая емкость:

$$C = \frac{nF}{M}, \quad (1)$$

где  $n$  – максимальное количество электронов, отщепляемых электрохимически активным переходным металлом во время окислительно-восстановительного перехода;  $F$  – постоянная Фарадея, 26805 мА ч/моль;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Результаты геометрико-топологического анализа

В результате скрининга с использованием указанных параметров  $R_{\text{ad}}$  и  $R_{\text{sd}}$  было отобрано 952 Mg-, 427 Ca- и 188 Sr-содержащих соединений, обладающих одно- (1D), двух- (2D) или трехмерными (3D) картами миграции. Далее из выборки были удалены дублируемые структурные определения (структуры, представленные в ICSD различными записями, но имеющие одинаковый химический состав, пространственную группу симметрии и близкие параметры элементарной ячейки), уже описанные в литературе проводящие соединения, а также неперспективные с точки зрения экспериментального синтеза (син-

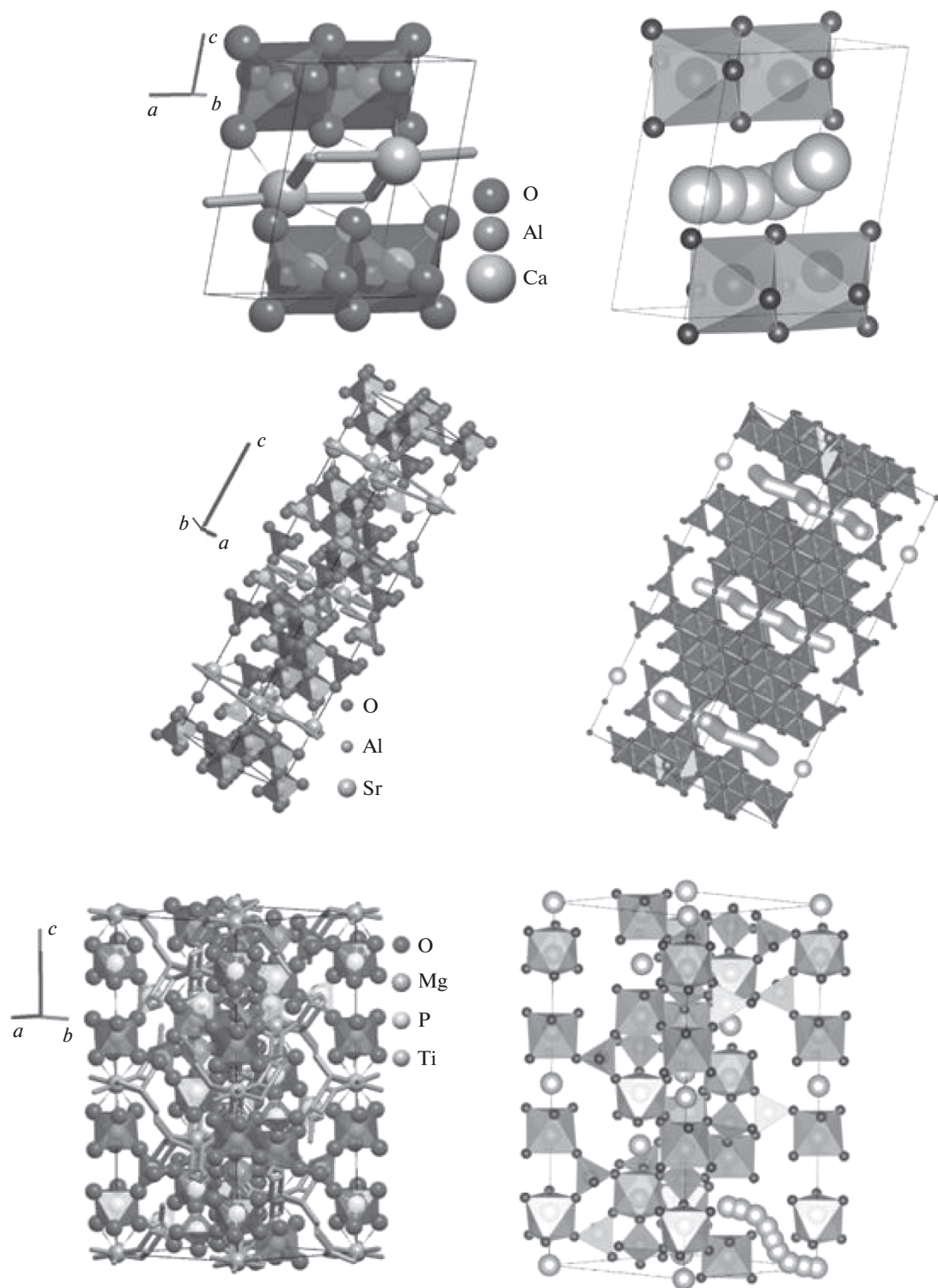
тез проводится в жестких условиях, или материалы имеют высокую стоимость). Окончательная выборка ранее неизвестных перспективных ТЭЛ включает в себя 41 магниевых, 125 кальциевых и 80 стронциевых тернарных и кватернарных соединений (табл. 2–7). Обнаружено, что для соединений, обладающих высокой величиной теоретической емкости, характерно наличие таких химических элементов, как ниобий, ванадий, титан и хром. Проведенный анализ выявил отсутствие зависимости между размерностью карты миграции и химическим составом соединений. Карты миграции различной размерности встречаются примерно с одинаковой частотой: 33% – 1D, 37% – 2D, 30% – 3D. Найденные соединения могут служить объектами дальнейших теоретических и электрохимических исследований.

### Результаты ТФП-анализа

Для трех соединений  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  [40],  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [41],  $\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$  [42], которые ранее были описаны в литературе как ионпроводящие, были теоретически рассчитаны энергии миграции катионов для сравнения с экспериментально определенными значениями. Данный шаг проводился для верификации теоретического подхода. Из рис. 3 видно, что пути миграции, предсказанные с точки зрения геометрико-топологического анализа, полностью согласуются с результатами расчета NEB.

Для двух соединений с упорядоченной кристаллической структурой ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ) рассчитанные значения  $E_m$  несколько превышают экспериментальные (табл. 8), поскольку в реальных кристаллах всегда присутствуют вакансии и дефекты, которые, как правило, облегчают диффузию ионов.

Заниженное теоретическое значение  $E_m$  для  $\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$  объясняется тем, что данное соедине-



**Рис. 3.** Одно-, дву- и трехмерные карты миграции в  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , представленные с точки зрения геометрико-топологического подхода (слева), и соответствующие каналы миграции, рассчитанные квантовомеханически (справа).



**Таблица 2.** Список тернарных Mg-, O-содержащих неорганических соединений, имеющих одно-, дву- или трех-мерные карты миграции и являющихся потенциальными новыми ТЭЛ

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
1D					
[V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Mg <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[0, 0, 1]	306	93603
[CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	MgCrO <sub>4</sub>	<i>Cmcm</i>	[0, 0, 1]	574	18117
[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>P2/c</i>	[0, 0, 1]	—	5225
[Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>Pbcn</i>	[0, 0, 1]	350	85008
2D					
[UO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	MgUO <sub>4</sub>	<i>Imam</i>	(0, 0, 1)	—	24725
[Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	MgTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	(0, 0, 1)	—	150419
[Nb <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	<i>P-3m1</i>	(0, 0, 1)	133	62662
[(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Cmca</i>	(0, 1, 0)	265	156155
[P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>4-</sup>	Mg <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	<i>C2/c</i>	(1, 0, -1)	—	4280
[P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(0, 1, 0)	—	30434
[As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>C2/m</i>	(0, 1, 0)	—	23548
[V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	Mg <sub>0.01</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	(1, 0, 0)	589	82150
[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	MgWO <sub>4</sub>	<i>P2/c</i>	(0, 1, 0)	394	67905
[Si <sub>5</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>28-</sup>	Mg <sub>14</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>24</sub>	<i>Pbam</i>	(0, 1, 0)	—	5233
	Mg <sub>14</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>24</sub>	<i>Pbam</i>	(1, 0, 0)	—	161259
[Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	Mg <sub>1.07</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>R-3</i>	(0, 0, 1)	153	239225
3D					
[C <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>I-43m</i>		—	169728
[TeO <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub>	<i>R-3</i>		—	9089
[MnO <sub>8</sub> ] <sup>12-</sup>	Mg <sub>6</sub> MnO <sub>8</sub>	<i>Fm-3m</i>		163	82182
[As <sub>3</sub> O <sub>16</sub> ] <sup>17-</sup>	Mg <sub>8.5</sub> As <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>R-3m</i>		—	19020
[GeO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	MgGeO <sub>3</sub>	<i>R-3</i>		—	171787
[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	MgMo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		245	1314
[P <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	MgP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	<i>Pmc2<sub>1</sub></i>		—	39681
[S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	MgS <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P-1</i>		—	426707
[(AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>I-42d</i>		—	14274
[(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P-1</i>		—	84710
[TO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> T = Se, S	MgSeO <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>		—	109068
	MgSO <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>		—	240893

**Таблица 3.** Список кватернарных Mg-, O-содержащих неорганических соединений, имеющих одно-, дву- или трехмерные карты миграции и являющихся потенциальными новыми ТЭЛ

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
1D					
[Ag(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	MgAg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Pcca</i>	[1, 0, 0]	–	50671
[BiTO <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> T = V, P, As	Mg <sub>2</sub> BiVO <sub>6</sub>	<i>Cmcm</i>	[0, 0, 1]	199	72175
	Mg <sub>2</sub> BiPO <sub>6</sub>	<i>Cmcm</i>		–	73894
	Mg <sub>2</sub> BiAsO <sub>6</sub>	<i>Cmcm</i>		–	73895
[Mn <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	<i>P121/m1</i>	[0, 1, 0]	128	30654
2D					
[BeAl <sub>8</sub> O <sub>16</sub> ] <sup>6-</sup>	Mg <sub>3</sub> BeAl <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	<i>P63mc</i>	(0, 0, 1)	–	31227
3D					
[AlPO <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	MgAlPO <sub>5</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		–	74773
[VMoO <sub>8</sub> ] <sup>5-</sup>	Mg <sub>2.5</sub> VMoO <sub>8</sub>	<i>Pnma</i>		240	78186
[T <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>6-</sup> T = V, Mn, Al, Cr, Fe	Mg <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	<i>Ia-3d</i>		178	27372
	Mg <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	<i>Ia-3d</i>		117	23374
	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Ia-3d</i>		–	50618
	Mg <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Ia-3d</i>		178	77432
	Mg <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Ia-3d</i>		116	77435

ние обладает разупорядоченной структурой и является сложным для моделирования. Энергия миграции рабочего катиона для данного соединения была рассчитана в приближении “разбавленного раствора”, т.е. при низкой концентрации стронция (в суперячейке 2 × 2 × 1 было оставлено только 2 атома Sr из 24).

Для детального квантовомеханического анализа нами также было отобрано семь новых найденных соединений, в которых реализуется наиболее простая карта миграции рабочих ионов. Как можно видеть из табл. 8, в данной выборке присутствуют как потенциальные катодные материалы (например, Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), так и потенциальные твердые электролиты.

Известно, что твердые электролиты, в отличие от электродных материалов, характеризуются на-

личием широкой запрещенной зоны, поэтому для всех исследуемых соединений также приведены значения ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub>, которые были получены либо из проекта AFLOW [43] (в этом случае они помечены аббревиатурой AF), либо рассчитаны нами.

Энергетические профили барьеров миграции имеют симметричное строение относительно оси ординат для всех соединений, кроме CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 4). Нестандартная (несимметричная) форма профиля энергии миграции катиона Ca<sup>2+</sup> в структуре CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> связана с наличием локального энергетического минимума на пути перемещения катиона и со специфическим расположением атомов оксо-анионного окружения вдоль канала миграции.

**Таблица 4.** Список тернарных Sr-, O-содержащих неорганических соединений, имеющих одно-, дву- или трех-мерные карты миграции и являющихся потенциальными новыми ТЭЛ

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
1D					
$[\text{Mn}_3\text{O}_6]^{2-}$	$(\text{SrMn}_3\text{O}_6)_{1.33}$	<i>Pnma</i>	[0, 1, 0]	116	150329
$[\text{Al}_6\text{O}_{11}]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$	<i>Pnnm</i>	[0, 1, 0]	—	97713
$[\text{FeO}_3]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{FeO}_3$	<i>Immm</i>	[1, 0, 0]	192	251020
$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Pnma</i>	[1, 0, 0]	—	59395
$[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>P2_1/c</i>	[1, 1, -1]; [1, -1, -1]	—	402451
$[\text{SnO}_4]^{4-}$	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	<i>Bmab</i>	[1, 0, 0]	—	150385
$[\text{B}_2\text{O}_6]^{6-}$	$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$	<i>R-3c</i>	[0, 0, 1]	—	93395
$[\text{Co}_2\text{O}_{5.977}]^{6-}$	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{5.977}$	<i>Immm</i>	[1, 0, 0]	112	79464
$[\text{Sn}_2\text{O}_7]^{6-}$	$\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$	<i>Cmcm</i>	[0, 0, 1]	—	90847
$[\text{Fe}_4\text{O}_{11}]^{8-}$	$\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$	<i>Cmmm</i>	[0, 1, 0]	72	249007
$[\text{Al}_4\text{O}_7]^{2-}$	$\text{SrAl}_4\text{O}_7$	<i>Cmma</i>	[0, 0, 1]	—	34803
$[\text{Ge}_4\text{O}_9]^{2-}$	$\text{SrGe}_4\text{O}_9$	<i>P321</i>	[0, 0, 1]	—	82393
$[\text{P}_2\text{O}_6]^{2-}$	$\text{SrP}_2\text{O}_6$	<i>P2_1/c</i>	[1, 1, -1]; [1, -1, -1]	—	280040
$[\text{Ru}_{0.94}\text{O}_3]^{2-}$	$\text{SrRu}_{0.94}\text{O}_3$	<i>Pbnm</i>	[0, 1, 0]	—	50341
$[\text{TcO}_3]^{2-}$	$\text{SrTcO}_3$	<i>Imma</i>	[1, 0, 0]	—	236759
$[\text{Ti}_{1.53}\text{O}_{4.07}]^{2-}$	$\text{SrTi}_{1.53}\text{O}_{4.07}$	<i>P2/m</i>	[1, 0, 0]	354	421519
$[\text{Rh}_4\text{O}_8]^{1.5-}$	$\text{Sr}_{0.75}\text{Rh}_4\text{O}_8$	<i>C2/m</i>	[0, 1, 0]	—	93137
2D					
$[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{2-}$	$\text{SrV}_4\text{O}_{10}$	<i>C-1</i>	(0, 0, 1)	178	77451
$[\text{MO}_3]^{4-}$ M = Co, Tl	$\text{Sr}_2\text{CoO}_3$	<i>C2/m</i>	(0, 0, 1)	190	99894
	$\text{Sr}_2\text{TlO}_3$	<i>C2/m</i>	(0, 0, 1)	—	157837
$[\text{Bi}_{0.868}\text{O}_2]^{2-}$	$\text{SrBi}_{0.868}\text{O}_2$	<i>C2/c</i>	(0, 0, 1)	—	89836
$[\text{MO}_4]^{4-}$ M = Sn, Ti, Ir, Rh	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	150390
	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	280	194715
	$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	195953
	$\text{Sr}_2\text{RhO}_4$	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	239358



Таблица 4. Окончание

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
[Ru <sub>2</sub> O <sub>6,3</sub> ] <sup>6-</sup>	Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6,3</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	192346
[MO <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup> M = Ti, Ru	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	171	20294
	Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	83189
[Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>8-</sup>	Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	123	34630
[Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	SrTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>P1</i>	(0, 0, 1)	306	97009
[MnO <sub>3,61</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>2</sub> MnO <sub>3,61</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(1, 0, 0)	186	262279
[Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>8-</sup>	Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>P222<sub>1</sub></i>	(0, 1, 0)	79	81351
[Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P4/mmm</i>	(0, 0, 1)	110	2648
[SiO <sub>5</sub> ] <sup>6-</sup>	Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	<i>P4/ncc</i>	(0, 0, 1)	—	18151
[GeO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	SrGeO <sub>3</sub>	<i>P-62m</i>	(0, 0, 1)	—	28603
[Rh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Sr <sub>0,97</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	(0, 0, 1)	—	85733
[Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Sr <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pmmm</i>	(0, 0, 1)	—	23731
[Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pmmn</i>	(1, 0, 0)	314	6132
[Ni <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	SrNi <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	<i>R-3m</i>	(0, 0, 1)	119	40469
3D					
[Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Sr <sub>1,36</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>Fd-3m</i>		—	72097
[HfO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	SrHfO <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i>		—	164621
[ReO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Sr <sub>0,4</sub> ReO <sub>3</sub>	<i>Im-3</i>		—	10068
[IrO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	SrIrO <sub>3</sub>	<i>Im-3</i>		—	33738
[Ru <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>8-</sup>	Sr <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>P-62c</i>		—	79310
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SrSO <sub>4</sub>	<i>F-43m</i>		—	23744
[MO <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> M = Ir, Pt, Rh, Pd	Sr <sub>4</sub> IrO <sub>6</sub>	<i>R-3c</i>		—	72926
	Sr <sub>4</sub> PtO <sub>6</sub>	<i>R-3c</i>		—	26490
	Sr <sub>4</sub> RhO <sub>6</sub>	<i>R-3c</i>		—	109297
	Sr <sub>4</sub> PdO <sub>6</sub>	<i>R-3c</i>		—	88135

Среди семи исследованных соединений наименьшая энергия миграции наблюдается у Mg<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (0.4 эВ/ион), что позволяет рассматривать его как перспективный ТЭЛ. Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> так-

же обладает достаточно низкой энергией миграции (0.9 эВ/ион), высокой размерностью карты миграции Mg<sup>2+</sup> и нулевой шириной запрещенной зоны, и является возможным катодным материалом для

**Таблица 5.** Список кватернарных Sr-, O-содержащих неорганических соединений, имеющих одно, дву- или трехмерные карты миграции и являющихся потенциальными новыми ТЭЛ

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
1D					
[Mo <sub>10</sub> P <sub>16</sub> O <sub>66</sub> ] <sup>2-</sup>	SrMo <sub>10</sub> P <sub>16</sub> O <sub>66</sub>	<i>C2/c</i>	[0, 1, 0]	31	417730
[PtSi <sub>2</sub> O <sub>14</sub> ] <sup>16-</sup>	Sr <sub>8</sub> PtSi <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	<i>C121</i>	[0, 1, 0]	—	63003
[NiTeO <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>2</sub> NiTeO <sub>6</sub>	<i>C2/m</i>	[0, 1, 0]	117	155949
[Mo <sub>2</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>32</sub> ] <sup>16-</sup>	Sr <sub>8</sub> Mo <sub>2</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>32</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	[0, 0, 1]	47	72689
[M <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	SrMn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Imma</i>	[0, 1, 0]	100	188762
M = Mn, Fe	SrFe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Imma</i>	[0, 1, 0]	99	88719
[Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SrFe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	<i>P2/m</i>	[0, 1, 0]	76	81569
[V <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	SrV <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	[1, 0, 0]	161	82091
[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>P-3c1</i>	[0, 0, 1]	—	416597
[Ag <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SrAg <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	<i>P4/nbm</i>	[0, 0, 1]	115	161371
[Pb <sub>3</sub> CoO <sub>12.42</sub> ] <sup>10-</sup>	Sr <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub> CoO <sub>12.42</sub>	<i>P-62m</i>	[0, 0, 1]	41	51792
[In <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>2</sub> In <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pbam</i>	[1, 0, 0]	—	152328
[Cr <sub>2</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>32</sub> ] <sup>16-</sup>	Sr <sub>8</sub> Cr <sub>2</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>32</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	[1, 0, 0]	49	94497
2D					
[Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ] <sup>18-</sup>	Sr <sub>9</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>C2/c</i>	(1, 0, -1)	36	153329
[In(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ] <sup>18-</sup>	Sr <sub>9</sub> In(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>C2/c</i>	(1, 0, 0)	—	59722
[Sc <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> ] <sup>8-</sup>	Sr <sub>4</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CO <sub>3</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	97637
[MTO <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Sr <sub>3</sub> Fe <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	124	163174
M = Fe, Co, Sc, Fe, Mn, Ti	Sr <sub>3</sub> CoTaO <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	87	240762
T = Ni, Ta, Mn, Ta, Ru, Ti, Fe	Sr <sub>3</sub> ScMnO <sub>6.5</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	115	250331
	Sr <sub>3</sub> FeTaO <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	88	245189
	Sr <sub>3</sub> MnRuO <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	101	88104
	Sr <sub>3</sub> MnTiO <sub>6.891</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	169	99261
	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>1.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>6.93</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	171	160775
[FeTaO <sub>8</sub> ] <sup>8-</sup>	Sr <sub>4</sub> FeTaO <sub>8</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	75	245190
[Ru <sub>0.9</sub> Ir <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>2</sub> Ru <sub>0.9</sub> Ir <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	90740
[Sn <sub>0.25</sub> Pb <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>2</sub> Sn <sub>0.25</sub> Pb <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub>	<i>P4/mmm</i>	(0, 0, 1)	—	73689
[TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>P4bm</i>	(0, 0, 1)	198	59604
[SbAl <sub>5</sub> O <sub>11.5</sub> ] <sup>4-</sup>	Sr <sub>1.68</sub> SbAl <sub>5</sub> O <sub>11.5</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	(0, 0, 1)	—	418429
3D					
[Y <sub>2</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>6-</sup>	Sr <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Ia-3d</i>		—	80582
[Si <sub>100</sub> Al <sub>92</sub> O <sub>384</sub> ] <sup>92-</sup>	Sr <sub>46</sub> Si <sub>100</sub> Al <sub>92</sub> O <sub>384</sub>	<i>Fd-3</i>		—	88914
[Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	SrSi <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>Pm-3m</i>		—	200275

**Таблица 6.** Список тернарных Са-, О-содержащих неорганических соединений, имеющих одно-, дву- или трех-мерные карты миграции и являющихся потенциальными новыми ТЭЛ

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
1D					
[Zr <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>	CaZr <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	<i>C2/c</i>	[1, 0, 1]	—	130054
[As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>C2/m</i>	[0, 0, 1]	—	32602
[Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	[0, 0, 1]	157	96698
[CuO <sub>2</sub> ] <sup>1.7-</sup>	Ca <sub>0.85</sub> CuO <sub>2</sub>	<i>Fmmm</i>	[0, 1, 0]	412	40615
[Os <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Imma</i>	[1, 0, 0]	—	97093
[Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Imma</i>	[1, 0, 0]	—	261535
[B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[1, 0, 0]	—	280076
[B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[1, 0, -1]	—	200081
[Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	CaSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>P-31m</i>	[0, 0, 1]	—	74539
[V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>	CaV <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	<i>P4/n</i>	[0, 0, 1]	207	90927
[MO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> M = Pb, Sn	Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	<i>Pbam</i>	[0, 0, 1]	—	36629
	Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	<i>Pbam</i>	[0, 0, 1]	—	173626
[Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	<i>Pbcn</i>	[0, 0, 1]	—	89725
[Cr <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	<i>Pnma</i>	[1, 0, 0]	147	71957
[(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>R-3c</i>	[0, 0, 1]	—	1894
[CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CaCrO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	[0, 0, 1]	515	83387

2D

[P <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	CaP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	<i>Aba2</i>	(0, 1, 0)	—	74953
[Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	(0, 0, 1)	—	153771
[Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	<i>C-1</i>	(0, 0, 1)	—	403085
[Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	(0, 1, 0)	245	86241
[Al <sub>6</sub> O <sub>14</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	(0, 0, 1)	—	1714
[Ga <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	<i>Cmm2</i>	(0, 0, 1)	—	100356
[Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	(0, 0, 1)	157	55667
[MnO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	(0, 0, 1)	269	99523
[CoO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Ca <sub>0.47</sub> CoO <sub>2</sub>	<i>P1</i>	(0, 1, 0)	487	168787
[Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub></i>	(0, 1, 0)	284	26010
[Nb <sub>5</sub> O <sub>17</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(0, 0, 1)	115	415450
[Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	CaTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(1, 0, 0)	—	419646
[WO <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(1, 0, -1)	268	262323
[Ti <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>Pbam</i>	(0, 1, 0)	—	413876
[RuO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	<i>Pbca</i>	(0, 0, 1)	—	153800

Таблица 6. Окончание

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
[Ru <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>Pbca</i>	(0, 0, 1)	—	261486
[Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CaNb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pbcm</i>	(0, 1, 0)	370	88779
[TeO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CaTeO <sub>4</sub>	<i>Pbcn</i>	(0, 1, 0)	—	8097
[Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>Pcab</i>	(0, 1, 0)	173	86242
[Cr <sub>7</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>2-</sup>	Ca <sub>10</sub> Cr <sub>7</sub> O <sub>28</sub>	<i>R3c</i>	(0, 0, 1)	66	236320
[As <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>R3c</i>	(0, 0, 1)	—	23774
[GeO <sub>5</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> GeO <sub>5</sub>	<i>R3m</i>	(0, 0, 1)	—	60515
[HgO <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup>	CaHgO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i>	(0, 0, 1)	—	80717
[Ni <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	CaNi <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	<i>R-3m</i>	(0, 0, 1)	133	40470
[SiO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	CaSiO <sub>3</sub>	<i>C2/c</i>	(0, 0, 1)	—	87694
[P <sub>6</sub> O <sub>25</sub> ] <sup>20-</sup>	Ca <sub>10</sub> P <sub>6</sub> O <sub>25</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	(0, 0, 1)	—	252289
[Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	CaTa <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	<i>P6<sub>3</sub>22</i>	(0, 0, 1)	—	108808
[Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CaCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pmmn</i>	(1, 0, 0)	387	6131

3D

[Re <sub>3</sub> O <sub>14.74</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Re <sub>3</sub> O <sub>14.74</sub>	<i>Amm2</i>		—	410993
[P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	CaP <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>Cc</i>		—	417710
[Te <sub>3</sub> O <sub>14</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>Cmca</i>		—	245873
[Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	<i>I-43m</i>		—	245370
[Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Imma</i>		—	77063
[P <sub>6</sub> O <sub>17</sub> ] <sup>2-</sup>	Ca <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		—	300215
[P <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	CaP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		—	6215
[GeO <sub>5</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> GeO <sub>5</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>		—	63211
[P <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>P2<sub>1</sub></i>		—	160461
[TeO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	CaTeO <sub>3</sub>	<i>P43</i>		—	260226
[GeO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>		—	173459
[M <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>6-</sup> M = Cr, V	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>R3c</i>		268	15293
	Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>R3c</i>		269	9332
[Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Fd-3m</i>		284	72206
[Al <sub>14</sub> O <sub>32</sub> ] <sup>24-</sup>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>32</sub>	<i>I-4<sub>3</sub>d</i>		—	261586
[SiO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	<i>Pbnm</i>		—	417503
[P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>		—	923
[SiO <sub>5</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	<i>P-1</i>		—	162744
[P <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>P2<sub>1</sub></i>		—	291496
[P <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	<i>P-1</i>		—	414341

**Таблица 7.** Список кватернарных Са-, О-содержащих неорганических соединений, имеющих одно-, дву- или трехмерные карты миграции и являющихся потенциальными новыми ТЭЛ

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
1D					
[Mn <sub>1.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>1.4-</sup>	Ca <sub>0.7</sub> Mn <sub>1.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	[0, 1, 0]	265	252889
[V <sub>5.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>20-</sup>	Ca <sub>10</sub> V <sub>5.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>24</sub>	<i>Pnma</i>	[1, 0, 0]	61	391248
[B <sub>6</sub> Ge <sub>16</sub> O <sub>51</sub> ] <sup>20-</sup>	Ca <sub>10</sub> B <sub>6</sub> Ge <sub>16</sub> O <sub>51</sub>	<i>Pba2</i>	[0, 0, 1]	–	261970
[Ge <sub>17</sub> B <sub>8</sub> O <sub>58</sub> ] <sup>24-</sup>	Ca <sub>12</sub> Ge <sub>17</sub> B <sub>8</sub> O <sub>58</sub>	<i>P-4</i>	[0, 0, 1]	–	431201
[ZnGe <sub>2</sub> O] <sup>4.174-</sup>	Ca <sub>2.087</sub> ZnGe <sub>2</sub> O	<i>P2<sub>1</sub></i>	[0, 1, 0]	–	69388
[Cr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	<i>C2/c</i>	[0, 1, 0]	120	412383
[CrSbO <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> CrSbO <sub>6</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[0, 1, 0]	230	155911
[CuCO <sub>5</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> CuCO <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	[0, 0, 1]	227	98033
[Ta <sub>1.8</sub> Nb <sub>0.2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Ta <sub>1.8</sub> Nb <sub>0.2</sub> O <sub>7</sub>	<i>C2</i>	[0, 1, 0]	263	93849
[Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	<i>P-1</i>	[0, 1, 1]	123	412381
[Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub>	<i>Pcc2</i>	[0, 0, 1]	–	80361
[GaNbO <sub>8</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> GaNbO <sub>8</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[0, 1, 0]	238	251036
[Mn <sub>2.7</sub> Ta <sub>0.3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Mn <sub>2.7</sub> Ta <sub>0.3</sub> O <sub>10</sub>	<i>Pbca</i>	[0, 1, 0]	107	174287
[ZrAl <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>14-</sup>	Ca <sub>7</sub> ZrAl <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	[0, 1, 0]	–	182622
[Ag <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CaAg <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	<i>P4/nbm</i>	[0, 0, 1]	123	161369
[CuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	CaCuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[0, 1, 0]	193	68510
[Ga <sub>1.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CaGa <sub>1.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	[0, 1, 0]	338	40843
[Ir <sub>0.7</sub> Pt <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	CaIr <sub>0.7</sub> Pt <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	<i>Cmcm</i>	[1, 0, 0]	–	180016
[Nb <sub>0.76</sub> Ti <sub>0.24</sub> O <sub>3.33</sub> ] <sup>2-</sup>	CaNb <sub>0.76</sub> Ti <sub>0.24</sub> O <sub>3.33</sub>	<i>P-1</i>	[0, 1, 0]	613	414551
[P <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	CaP <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	<i>C2/c</i>	[0, 0, 1]	231	72115
[Si <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	CaSi <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	<i>P-1</i>	[0, 1, 0]	–	38676
[Ti <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>2.8</sub> ] <sup>2-</sup>	CaTi <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>2.8</sub>	<i>Pnma</i>	[0, 1, 0]	591	96683
[Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	CaZr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	[0, 0, 1]	–	428800
[Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	Ca <sub>0.958</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	[0, 0, 1]	–	98201
2D					
[Co <sub>2.0631</sub> Cu <sub>0.7</sub> O <sub>7.174</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Co <sub>2.0631</sub> Cu <sub>0.7</sub> O <sub>7.174</sub>	<i>C2/m</i>	(0, 0, 1)	148	54959
[Ag(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ] <sup>20-</sup>	Ca <sub>10</sub> Ag(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>R3c</i>	(0, 0, 1)	–	188661
[P <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>32</sub> ] <sup>30-</sup>	Ca <sub>15</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>32</sub>	<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	(1, 0, 0)	–	81098
[Mn <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	(0, 0, 1)	528	51584
[Ta <sub>1.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> Ta <sub>1.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>7</sub>	<i>C2</i>	(0, 0, 1)	427	93848

Таблица 7. Окончание

Состав каркаса	Формула	Пространственная группа	Направление миграции	C, мА ч/г	Код ICSD
[ZrSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> ZrSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	(0, 0, 1)	—	73801
[Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(0, 0, 1)	78	159900
[Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	<i>R-3c</i>	(0, 0, 1)	54	78910
[HfSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> HfSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	(1, 0, 0)	—	79452
[Cr <sub>0.064</sub> Ru <sub>1.936</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Cr <sub>0.064</sub> Ru <sub>1.936</sub> O <sub>8</sub>	<i>Pbca</i>	(0, 0, 1)	165	261487
[Mn <sub>2.7</sub> Ta <sub>0.3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>8-</sup>	Ca <sub>4</sub> Mn <sub>2.7</sub> Ta <sub>0.3</sub> O <sub>10</sub>	<i>Pbca</i>	(0, 0, 1)	107	174287
[Ge <sub>2.23</sub> Si <sub>0.77</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Ge <sub>2.23</sub> Si <sub>0.77</sub> O <sub>11</sub>	<i>C2/m</i>	(0, 0, 1)	—	69121
[Bi <sub>2</sub> M <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>	CaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>Fmmm</i>	(0, 0, 1)	136	20666
M = Nb, Ta	CaBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>Fmmm</i>	(0, 0, 1)	—	20667
[Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	<i>Pc</i>	(0, 1, 0)	—	26819
3D					
[Nb <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>21</sub> ] <sup>2-</sup>	CaNb <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>21</sub>	<i>C2/m</i>		144	62577
[Cu <sub>0.5</sub> PtO <sub>6</sub> ] <sup>7-</sup>	Ca <sub>3.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> PtO <sub>6</sub>	<i>C2</i>		116	66638
[MWO <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> FeWO <sub>6</sub>	<i>Fm-3m</i>		258	81203
M = Fe, Pd	Ca <sub>2</sub> PdWO <sub>6</sub>	<i>Fm-3m</i>		230	83258
[M <sub>2</sub> T <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> V <sub>1.5</sub> Fe <sub>3.5</sub> O <sub>12</sub>	<i>Ia-3d</i>		138	28017
M = V, Fe, Ga	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	<i>Ia-3d</i>		84	28176
T = Fe, Ge	Ca <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	<i>Ia-3d</i>		—	195450
[Ti <sub>1.04</sub> Nb <sub>3.96</sub> O <sub>17</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Ti <sub>1.04</sub> Nb <sub>3.96</sub> O <sub>17</sub>	<i>Pnn2</i>		120	152540
[Ni <sub>0.333</sub> Nb <sub>0.666</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	CaNi <sub>0.333</sub> Nb <sub>0.666</sub> O <sub>3</sub>	<i>Pm-3m</i>		631	43774
[NiWO <sub>5.75</sub> ] <sup>4-</sup>	Ca <sub>2</sub> NiWO <sub>5.75</sub>	<i>Pmm2</i>		258	155797
[B <sub>0.66</sub> Si <sub>0.34</sub> O <sub>2.66</sub> ] <sup>2-</sup>	CaB <sub>0.66</sub> Si <sub>0.34</sub> O <sub>2.66</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>		—	427094
[Cr <sub>1.824</sub> Si <sub>1.176</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>10-</sup>	Ca <sub>5</sub> Cr <sub>1.824</sub> Si <sub>1.176</sub> O <sub>12</sub>	<i>Pnma</i>		155	71958
[Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	CaZr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pnma</i>		—	428801
[Nb <sub>1.95</sub> V <sub>0.05</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>6-</sup>	Ca <sub>3</sub> Nb <sub>1.95</sub> V <sub>0.05</sub> O <sub>8</sub>	<i>R3</i>		248	96423
[M(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ] <sup>19-</sup>	Ca <sub>9.5</sub> Co(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>R3c</i>		49	86808
M = Co, Cu	Ca <sub>19</sub> Cu <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>14</sub>	<i>R3c</i>		24	50689
[M(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ] <sup>18-</sup>	Ca <sub>9</sub> In(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>R3c</i>		—	59590
M = In, Cr	Ca <sub>9</sub> Cr(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>R3c</i>		75	240904
[Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ] <sup>18-</sup>	Ca <sub>9</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	<i>R-3c</i>		50	413447
[Al <sub>57</sub> Si <sub>135</sub> O <sub>384</sub> ] <sup>56-</sup>	Ca <sub>28</sub> Al <sub>57</sub> Si <sub>135</sub> O <sub>384</sub>	<i>Fd-3m</i>		—	9355
[Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ] <sup>12-</sup>	Ca <sub>6</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub>	<i>Pm-3m</i>		—	200274
[AlSiO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Ca <sub>0.5</sub> AlSiO <sub>4</sub>	<i>Fd-3</i>		—	81067

**Таблица 8.** Основные параметры изученных соединений, рассчитанные в рамках ТФП-подхода. Количество значений энергии миграции для каждого соединения соответствует количеству неэквивалентных каналов миграции

Соединение	Размерность суперячейки/ число формульных единиц	Размерность карты миграции	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>E<sub>m</sub></i> , эВ	<i>E<sub>g</sub></i> , эВ
Потенциальные ТЭЛ								
Mg <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 × 1 × 1/8	3D	11.769	11.769	11.769	1630.140	0.90	0.00 (AF)
MgCrO <sub>4</sub>	2 × 1 × 2/16	1D	11.083	8.474	12.971	1218.092	1.35	2.41 (AF)
Mg <sub>3</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	2 × 2 × 2/8	2D	12.232	12.232	15.114	1958.490	0.41	0.49 (AF)
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 × 1 × 1/8	3D	12.292	12.292	12.292	1857.073	1.59	2.16 (AF)
CaHgO <sub>2</sub>	2 × 2 × 1/12	2D	7.283	7.283	18.879	867.276	1.20	2.11 (AF)
Sr <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 × 1 × 1/8	3D	13.258	13.258	13.258	2330.607	2.32	3.11 (AF)
Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	2 × 2 × 1/8	2D	7.851	7.851	12.697	782.577	1.64 1.87	2.45 (AF)
Известные ТЭЛ								
Mg <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 × 1 × 1/6	3D	8.655	8.655	20.738	1345.304	1.09 (1.06 [44])	0.00
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2 × 2 × 1/8	1D	11.221	7.614	7.119	596.257	0.83 (0.57 [45])	4.56
Sr <sub>0.5</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	2 × 2 × 1/12	2D	11.307	11.307	34.405	3809.125	0.25 (0.57 [46])	–

магниевого аккумулятора. Указанные величины энергий миграции находятся в том же диапазоне значений, что и у ранее изученных магниепроводящих материалов (0.33–1 эВ/ион) [44, 45].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования для Mg<sub>3</sub>O-, Ca<sub>3</sub>O-, и Sr<sub>3</sub>O-содержащих соединений впервые получены параметры значимости элементарных пустот и каналов, которые были использованы для кристаллохимического анализа катионной проводимости. В результате обнаружено 952 магниевых, 427 кальциевых, 188 стронциевых тернарных и кватернарных соединений, в которых теоретически возможно существование катионной проводимости. Для каждого соединения при помощи геометрико-топологического метода Вороного построена карта миграции и определена ее размерность. Предложено 41 магниевых, 125 кальциевых, 80 стронциевых тернарных и кватернарных соединений, не описанных ранее как катионные проводники. Данные соеди-

нения можно считать новыми потенциальными ТЭЛ. Для каждого соединения с электрохимически активным металлом была рассчитана теоретическая емкость. Для семи потенциальных новых ТЭЛ и трех известных соединений рассчитана энергия миграции катионов. По результатам расчетов, два рассмотренных соединения Mg<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> имеют наиболее низкую энергию миграции (0.4 и 0.9 эВ/ион соответственно) и узкие запрещенные зоны (0.49 и 0.00 эВ соответственно), что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных катодных материалов для использования в магниевых аккумуляторах.

Установлено, что для соединений с высоким значением теоретической емкости характерно наличие в составе таких элементов, как ниобий, ванадий, титан, хром. Обнаружено, что 1-, 2- и 3-мерные карты миграции в соединениях встречаются с частотой 33, 37, 30% соответственно. Представленные результаты могут служить основой для поиска закономерностей между структурными и электрохимическими свойствами ве-



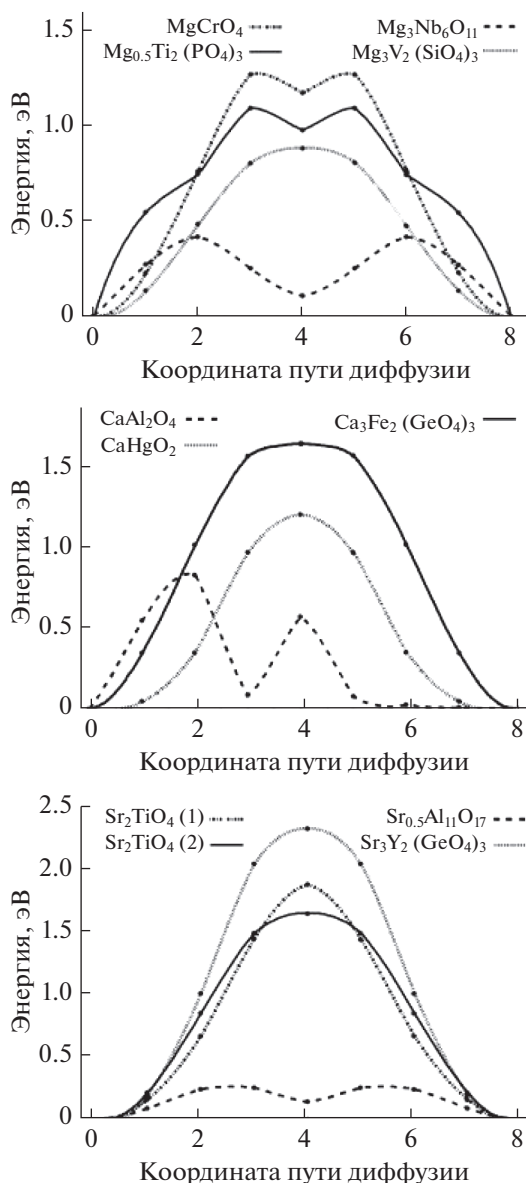


Рис. 4. Профили энергий миграции для катионов магния, кальция, стронция, полученные с использованием метода упругой эластичной ленты (ТФП – НЕВ).

шеств, а также для создания новых катион-проводящих материалов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Квантово-механические вычисления были проведены на вычислительном кластере “Цео-лит” МНИЦТМ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа Кабанова А.А. поддержана грантом № 3.7626.2017/9.10. Министерства науки и высшего образования РФ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lundgren, C.A., Xu, K., Jow, T.R., Allen, J., and Zhang, S.S., *Lithium-ion batteries and materials*, Berlin, Heidelberg: Springer Handbook of Electrochemical Energy Springer, 2017, p. 449–494.
- Xiao, R., Li, H., and Chen, L., High-throughput design and optimization of fast lithium ion conductors by the combination of bond-valence method and density functional theory, *Scientific reports*, 2015, vol. 5, p. 14227.
- Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun J., and Chen C., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. power sources*, 2012. V. 208. p. 210.
- Ling, C., Zhang, R., Arthur, T.S., and Mizuno, F., How general is the conversion reaction in Mg battery cathode: a case study of the magnesiation of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, no. 16, p. 5799.
- Canepa, P., Bo, S.H., Gautam, G.S., Key, B., Richards, W.D., Shi, T., and Ceder, G., High magnesium mobility in ternary spinel chalcogenides, *Nature communications*, 2017, vol. 8, no. 1, p. 1759.
- Sheng, O., Jin, C., Luo, J., Yuan, H., Huang, H., Gan, Y., and Tao, X.,  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  Nanowire Enabled Multifunctional Solid-State Electrolytes with High Ionic Conductivity, Excellent Mechanical Properties, and Flame-Retardant Performance, *Nano letters*, 2018, vol. 18, no. 5, p. 3104.
- Porob, D.G. and Row, T.G., Synthesis crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_3\text{V}_2\text{O}_{10}$  and  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_3\text{V}_2\text{O}_{10}$ , *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, no. 12, p. 4535.
- Aguadero, A., Calle, C.D.L., Alonso, J.A., Escudero, M.J., Fernández-Díaz, M.T., and Daza, L., Structural and electrical characterization of the novel  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite: evaluation as a solid oxide fuel cell cathode material, *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, no. 26, p. 6437.
- Nestler, T., Fedotov, S., Leisegang, T., and Meyer, D.C., Towards Al mobility in crystalline solids: critical review and analysis, *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2018.
- Imanaka, N., Okamoto, K., and Adachi, G.Y., New chlorine gas sensor fabricated from chlorine anion- and scandium(III) cation-conducting solid electrolytes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, vol. 93, nos. 1–3, p. 233.
- Orikasa, Y., Masese, T., Koyama, Y., Mori, T., Hattori, M., Yamamoto, K., and Kim, J., High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements, *Scientific reports*, 2014, vol. 4, p. 5622.
- Aurbach, D., Levi, E., Mitelman, A., Lancry, E., Mizrahi, O., Gofer, Y., and Suresh, G. S., *Rechargeable magnesium battery*, Patent 9,012,072 (USA), 2015.
- Nestler, T., Meutzner, F., Kabanov, A.A., Zschornak, M., Leisegang, T., and Meyer, D.C., A combined theoretical approach for identifying battery materials:  $\text{Al}^{3+}$  mobility in oxides, *Chemistry of Materials*, 2019.

14. Filso, M.Ø., Turner, M.J., Gibbs, G.V., Adams, S., Spackman, M.A., and Iversen, B.B., Visualizing Lithium-Ion Migration Pathways in Battery Materials, *Chemistry—A Europ. J.*, 2013, vol. 19, no. 46, p. 15535.
15. Sale, M. and Avdeev, M., 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes, *J. Appl. Crystallography*, 2012, vol. 45, no. 5, p. 1054.
16. Willems, T.F., Rycroft, C.H., Kazi, M., Meza, J.C., and Haranczyk, M., Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 149, no. 1, p. 134.
17. Küppers, H., Liebau, F., and Spek, A.L., The determination of pore volumes, pore shapes and diffusion paths in microporous crystals, *J. Appl. Crystallography*, 2006, vol. 39, no. 3, p. 38.
18. Thomas, N.W., Characterization of voids in crystalline materials: application to oxide ceramic systems, *Acta Crystallographica Sec. B*, 1991, vol. 4, no. 5, p. 588.
19. Brown, I.D., Recent developments in the methods and applications of the bond valence model, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, no. 12, p. 6858.
20. Blatov, V.A., Shevchenko, A.P., and Proserpio, D.M., Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro, *Crystal Growth & Design*, 2014, vol. 14, no. 7, p. 3576.
21. Anurova, N.A., Blatov, V.A., Ilyushin, G.D., Blatova, O.A., Ivanov-Schitz, A.K., and Dem'yanets, L.N., Migration maps of  $\text{Li}^+$  cations in oxygen-containing compounds, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, no. 39, p. 2248.
22. Meutzner, F., Münchgesang, W., Kabanova, N.A., Zschornak, M., Leisegang, T., Blatov, V.A., and Meyer, D.C., On the Way to New Possible Na-ion Conductors: The Voronoi–Dirichlet Approach, Data Mining and Symmetry Considerations in Ternary Na Oxides, *Chemistry—A Europ. J.*, 2015, vol. 21, no. 46, p. 16601.
23. Fedotov, S.S., Kabanova, N.A., Kabanov, A.A., Blatov, V.A., Khasanova, N.R., and Antipov, E.V., Crystallochemical tools in the search for cathode materials of rechargeable Na-ion batteries and analysis of their transport properties, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 314, p. 129.
24. Blatov, V.A., Ilyushin, G.D., Blatova, O.A., Anurova, N.A., Ivanov-Schits, A.K., and Dem'yanets, L.N., Analysis of migration paths in fast-ion conductors with Voronoi–Dirichlet partition, *Acta Crystallographica Sec. B: Structural Science*, 2006, vol. 62, no. 6, p. 1010.
25. DeBoer, B.G., Young, R.A., and Sakthivel, A., X-ray Rietveld structure refinement of Ca, Sr and Ba meta-antimonates, *Acta Crystallographica Section C*, 1994, vol. 50, no. 4, p. 476.
26. Tealdi, C., Islam, M.S., Malavasi, L., and Flor, G., Defect and dopant properties of  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ , *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, no. 11, p. 4359.
27. Schmalle, H., Gurtner, C., Oswald, H.R., and Reller, A., The crystal structure of  $\text{SrIrO}_3$ , *Zeitschrift für Kristallographie—Crystalline Materials*, 1990, vol. 191, nos. 1–4, p. 239.
28. Hohenberg, P. and Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 1964, vol. 136, no. 3B, p. B864.
29. Kohn, W. and Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 1965, vol. 140, no. 4A, p. A1133.
30. Kresse, G. and Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, no. 16, p. 11169.
31. Henkelman, G. and Jónsson, H., Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 113, no. 22, p. 9978.
32. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, p. 3865.
33. Karlsruhe, F.I.Z., *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, 2018.
34. Blatov, V.A., Voronoi-dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications, *Crystallography Rev.*, 2004, vol. 10, no. 4, p. 249.
35. Jin, J., Wang, Y., Zhu, C., Lusi, A., and Zhu, X., Preparation and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Materials Letters*, 2017, vol. 187, p. 53.
36. Christian, P., Eylem, C., Wang, X., Bae, I.T., Sunstrom, J., and Komm, R., High-Energy Bismuth(V) Metal Oxide Cathode Materials for Alkaline Cells, *Meeting Abstracts Electrochem. Soc.*, 2006, no. 3, p. 96.
37. Riess, I., Mixed ionic–electronic conductors—material properties and applications, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 157, nos. 1–4, p. 1.
38. Drożdż, E., Łącz, A., Koleżyński, A., Mikuła, A., and Mars, K., Experimental and theoretical studies of structural and electrical properties of highly porous  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ , *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 173.
39. Chang, C.Y.S., Lubomirsky, I., and Kim, S., Applicability of a linear diffusion model to determination of the height of the potential barrier at the grain boundaries of Fe-doped  $\text{SrTiO}_3$ , *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2018.
40. Takahashia, H. and Takamura, 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), *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 508, p. 291.
41. Иванов-Шиц, А.К., Мури́н, И.В. Ионика твердого тела, СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
42. Boilot, J.P., Lee, M.R., Colombari, P., Collin, G., and Comes, R., Fast divalent ion conduction—ion ordering in  $\beta$  and  $\beta''$  alumina ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), *J. Phys. and Chem. Solids*, 1986, vol. 47, no. 7, p. 693.
43. Curtarolo, S., Setyawan, W., Hart, G.L., Jahnatek, M., Chepulskii, R.V., Taylor, R.H., and Mehl, M.J., AFLOW: an automatic framework for high-throughput materials discovery, *Computational Mater. Sci.*, 2012, vol. 58, p. 218.
44. Kulish, V.V. and Manzhos, S., Comparison of Li, Na, Mg and Al-ion insertion in vanadium pentoxides and vanadium dioxides, *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 30, p. 18643.
45. Liu, M., Rong, Z., Malik, R., Canepa, P., Jain, A., Ceder, G., and Persson, K.A., Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations, *Energy & Environmental Science*, 2015, vol. 8, no. 3, p. 964.