

Тема работы: Компьютерный дизайн новых электролитов для твердотельных аккумуляторов

Состав коллектива:

Байдышев Виктор Сергеевич, кфмн, доцент, ФГБОУ ХГУ им. Н.Ф. Катанова

Чепкасов Илья Васильевич, кфмн, доцент, ФГБОУ ХГУ им. Н.Ф. Катанова

Информация о гранте: РНФ № 22-73-00219 «Компьютерный дизайн новых электролитов для твердотельных аккумуляторов», рук. Чепкасов И.В., 2022-2024.

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

Создание и развитие литий-ионных аккумуляторов стало революционным во всех сферах жизни человека. Благодаря высокой гравиметрической и объемной плотности энергии, высокой удельной мощности, длительному сроку службы и низкому саморазряду литий-ионные аккумуляторы сегодня являются одними из важнейших возобновляемых источников энергии [1-9]. Более того, они являются наиболее эффективными вторичными источниками энергии для портативных и мобильных устройств [10-16], а также широко используются в электротранспорте [17-20]. Однако в связи с растущим спросом возникает необходимость в разработке новых типов аккумуляторов, обладающих более высокими показателями гравиметрической или объемной плотности энергий и/или их более доступных аналогов [7, 14, 21-23]. Перспективным подходом для достижения наибольших плотностей энергии, а также лучшей цикличности и безопасности считается переход к полностью твердотельным аккумуляторам, в которых используется твердый электролит [24]. Главным преимуществом твердых электролитов считается их повышенная термическая стабильность и устойчивость к дендритообразованию, благодаря которым, они демонстрируют большую циклируемость и безопасность, в частности, было продемонстрировано, что аккумуляторы с твердым электролитом почти не теряют емкость тока на протяжении более чем 10000 циклов [25].

Для получения твердотельных аккумуляторов с оптимальными свойствами плотности энергии, тока, циклируемости и долговечности твердые электролиты должны обладать рядом свойств: быть термически, электро-химически и механически стабильными, обладать высокой ионной проводимостью и низкой электронной проводимостью. В связи с этим актуальной задачей материаловедения является поиск соединений, удовлетворяющих заданным характеристикам, в частности обладающих высокими значениями ионной проводимости [26-28].

Традиционно аккумуляторы с металлическим литием в качестве анода [14, 29] или аккумуляторы с анодом с щелочными металлами (Na^+ , K^+) [24, 30-31] рассматриваются как наиболее перспективные альтернативы литий-ионным аккумуляторам. Анод из металлического лития считается одним из самых перспективных материалов, благодаря максимальной теоретической емкости анода ($3860 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ или $2064 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$) среди всех анодных материалов и самым низким электрохимическим потенциалом ($-3,04 \text{ В}$ по сравнению со стандартным водородным электродом) [14, 29], однако существует ряд серьезных проблем в литиевых аккумуляторах с жидкими органическими электролитами, включая безопасность и возможность повторного использования, которые необходимо решить, прежде чем системы с металлическим литием станут широко использоваться. Эти трудности в основном связаны с ростом литиевых дендритов при повторяющихся процессах заряда/разряда и низкой кулоновской эффективностью этих процессов [29]. Одним из способов решения этой проблемы является использование твердого электролита, однако такие аккумуляторы до сих пор не коммерциализированы [32].

В литиевых аккумуляторах наилучшие показатели ионной электропроводности, сравнимые с жидкими органическими электролитами, достигаются в сложных трех и четырех компонентных системах, содержащих атомы серы и фосфора. Так, было показано, что в соединениях $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, LiSO_3F электропроводность ионов лития достигает значений $10^{-4}\text{-}10^{-3} \text{ См/см}$ при комнатной температуре (300K) [33-38]. Другой перспективный класс твердых электролитов - германий содержащие твердые электролиты, такие как $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, Li_4GeS_4 , также обладают высокой ионной проводимостью, достигающей значений 10^{-4} См/см [39-44].

Преимуществом калиевых и натриевых аккумуляторов заключается в том, что эти металлы более распространены чем литий, и как следствие значительно дешевле. Однако их коммерческое применение, также как и аккумуляторов с металлическим литием, осложнено ввиду отсутствия оптимальных твердых электролитов, в частности неудовлетворительными являются окна электрохимической стабильности и совместимости с электродами [45]. За последнее десятилетие наиболее популярными твердыми электролитами в натриевых аккумуляторах у исследователей считаются соединения состава Na-P-S , Na-Ge-S , Na-Sb-S , Na-Se-P и аналогичные [45-52]. В этих твердых электролитах ионная проводимость при комнатной температуре может достигать значений $10^{-4}\text{-}10^{-3}$

См/см, однако их механические свойства и поведение твердых межфазных слоев в контакте с электродами все еще требует дополнительного изучения [45]. Применение твердых электролитов для калиевых аккумуляторов распространено в значительной степени меньше, чем для литиевых и натриевых аккумуляторов. К таким электролитам можно отнести β -Al₂O₃, K₃Sb₄O₁₀(BO₃), K₂Fe₄O₇, K₂CdO₂ и K₂Mg₂TeO₆ [53-57].

Несмотря на регулярное появление публикаций с новыми электролитами и более детальными исследованиями уже открытых твердых электролитов, в том числе составов М-Р-S и М-Ge-S (М = Li, Na, K), информация о электролитах такого состава все еще остается преимущественно не систематизированной и разрозненной. Применение современного и высокоточного метода предсказания кристаллических структур USPEX [58-60], в совокупности с накопленными литературными данными, позволит систематизировать сведения о уже имеющихся твердых электролитах, а также предсказать новые, еще не исследованные соединения составов М-Р-S и М-Ge-S, где М = Li, Na, K, а методы квантовой химии и молекулярного моделирования позволят предсказать и объяснить их термодинамические, механические и кинетические характеристики.

1. Marom R. et al. A review of advanced and practical lithium battery materials //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Т. 21. – №. 27. – С. 9938-9954..
2. Nazri G. A., Pistoia G. (ed.). Lithium batteries: science and technology. – Springer Science & Business Media, 2008.
3. Girishkumar G. et al. Lithium– air battery: promise and challenges //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Т. 1. – №. 14. – С. 2193-2203.
4. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future //Journal of power sources. – 2010. – Т. 195. – №. 9. – С. 2419-2430.
5. Armand M., Tarascon J. M. Building better batteries // Nature – 2008. – Т. 451. – №. 7179. – С. 652-657.
6. Kim T. H. et al. The current move of lithium ion batteries towards the next phase //Advanced Energy Materials. – 2012. – Т. 2. – №. 7. – С. 860-872.
7. Goodenough J. B., Park K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135. – №. 4. – С. 1167-1176.
8. Etacheri V. et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review //Energy & Environmental Science. – 2011. – Т. 4. – №. 9. – С. 3243-3262.
9. Goriparti S. et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries //Journal of power sources. – 2014. – Т. 257. – С. 421-443.
10. Winter M., Brodd R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? //Chemical reviews. – 2004. – Т. 104. – №. 10. – С. 4245-4270.
11. Cheng F. et al. Functional materials for rechargeable batteries //Advanced materials. – 2011. – Т. 23. – №. 15. – С. 1695-1715.
12. Li H. et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries //Advanced materials. – 2009. – Т. 21. – №. 45. – С. 4593-4607.
13. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries //Chemistry of materials. – 2010. – Т. 22. – №. 3. – С. 587-603.
14. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries //Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group. – 2011. – С. 171-179.
15. Xu B. et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2012. – Т. 73. – №. 5-6. – С. 51-65.
16. Li J. et al. A comparative study of state of charge estimation algorithms for LiFePO₄ batteries used in electric vehicles //Journal of power sources. – 2013. – Т. 230. – С. 244-250.
17. Chacko S., Chung Y. M. Thermal modelling of Li-ion polymer battery for electric vehicle drive cycles //Journal of Power Sources. – 2012. – Т. 213. – С. 296-303.
18. Dunn J. B. et al. The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction //Energy & Environmental Science. – 2015. – Т. 8. – №. 1. – С. 158-168.
19. Fathabadi H. Combining a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack with a Li-ion battery to supply the power needs of a hybrid electric vehicle //Renewable Energy. – 2019. – Т. 130. – С. 714-724.
20. Hannan M. A. et al. State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations //Ieee Access. – 2018. – Т. 6. – С. 19362-19378.
21. Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries //Nature nanotechnology. – 2017. – Т. 12. – №. 3. – С. 194-206.
22. Leisegang, T.; Meutzner, F.; Zschornak, et. al. // The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept? // Front. Chem. – 2019 – Т.7 – № 268 <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00268>

23. Dühnen S. et al. Toward green battery cells: perspective on materials and technologies //Small Methods. – 2020. – T. 4. – №. 7. – C. 2000039.
24. Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, et. al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries – Nat. Mater. – 2019, T. 18, C. 1278–1291. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>
25. Li, J., Ma, C., Chi, M., Liang, C. & Dudney, N. J. Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries. // Adv. Energy Mater. – 2015 – T. 5, C. 1401408.
26. Canepa P. et al. Odyssey of multivalent cathode materials: open questions and future challenges //Chemical reviews. – 2017. – T. 117. – №. 5. – C. 4287-4341.
27. Kim M. K. et al. Emerging Materials for Neuromorphic Devices and Systems //Iscience. – 2020. – T. 23. – №. 12. – C. 101846.
28. Nikam R. D. et al. Near ideal synaptic functionalities in Li ion synaptic transistor using Li₃PO_xSex electrolyte with high ionic conductivity //Scientific reports. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 1-11.
29. Xu W. et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries //Energy & Environmental Science. – 2014. – T. 7. – №. 2. – C. 513-537.
30. Xiao S. et al. Practical strategies for enhanced performance of anode materials in Na⁺/K⁺-ion batteries //Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – T. 9. – №. 12. – C. 7317-7335.
31. Wang N. et al. Comprehensive new insights and perspectives into Ti-based anodes for next-generation alkaline metal (Na⁺, K⁺) ion batteries //Advanced Energy Materials. – 2018. – T. 8. – №. 27. – C. 1801888.
32. Liu Y. et al. Recent Progress of Porous Materials in Lithium-Metal Batteries //Small Structures. – 2021. – T. 2. – №. 5. – C. 2000118.
33. Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M. Interfacial observation between LiCoO₂ electrode and Li₂S– P₂S₅ solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy //Chemistry of Materials. – 2010. – T. 22. – №. 3. – C. 949-956.
34. Wenzel S. et al. Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes //Solid State Ionics. – 2018. – T. 318. – C. 102-112.
35. Sakuda A. et al. All-solid-state lithium secondary batteries with oxide-coated LiCoO₂ electrode and Li₂S– P₂S₅ electrolyte //Journal of Power Sources. – 2009. – T. 189. – №. 1. – C. 527-530.
36. Wenzel S. et al. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline Li₇P₃S₁₁ solid electrolyte //Solid State Ionics. – 2016. – T. 286. – C. 24-33.
37. Rangasamy E. et al. An iodide-based Li₇P₂S₈I superionic conductor //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 4. – C. 1384-1387.
38. Sendek A. D. et al. Holistic computational structure screening of more than 12000 candidates for solid lithium-ion conductor materials //Energy & Environmental Science. – 2017. – T. 10. – №. 1. – C. 306-320.
39. Wenzel S. et al. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor Li₁₀GeP₂S₁₂ at the lithium metal anode //Chemistry of Materials. – 2016. – T. 28. – №. 7. – C. 2400-2407.
40. Kato Y. et al. Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of Li₁₀ (Ge_{1-x}M_x) P₂S₁₂ (M= Si, Sn) //Journal of Power Sources. – 2014. – T. 271. – C. 60-64.
41. Kwon O. et al. Synthesis, structure, and conduction mechanism of the lithium superionic conductor Li₁₀+ δGe₁+δP₂-δS₁₂ //Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – T. 3. – №. 1. – C. 438-446.
42. Nagao M. et al. In situ SEM study of a lithium deposition and dissolution mechanism in a bulk-type solid-state cell with a Li₂S–P₂S₅ solid electrolyte //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – T. 15. – №. 42. – C. 18600-18606.
43. Hori S. et al. Phase Diagram of the Li₄GeS₄–Li₃PS₄ Quasi-Binary System Containing the Superionic Conductor Li₁₀GeP₂S₁₂ //Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – T. 98. – №. 10. – C. 3352-3360.
44. Liang X. et al. In-channel and in-plane Li ion diffusions in the superionic conductor Li₁₀GeP₂S₁₂ probed by solid-state NMR //Chemistry of Materials. – 2015. – T. 27. – №. 16. – C. 5503-5510.
45. Wu J. F. et al. Inorganic Solid Electrolytes for All-Solid-State Sodium Batteries: Fundamentals and Strategies for Battery Optimization //Advanced Functional Materials. – 2021. – T. 31. – №. 13. – C. 2008165.
46. Fuchs T. et al. Defect-mediated conductivity enhancements in Na_{3-x}Pn_{1-x}W_xS₄ (Pn= P, Sb) using aliovalent substitutions //ACS Energy Letters. – 2019. – T. 5. – №. 1. – C. 146-151.
47. Hayashi A. et al. A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature //Nature communications. – 2019. – T. 10. – №. 1. – C. 1-6.
48. Ramos E. P. et al. Correlating ion mobility and single crystal structure in sodium-ion chalcogenide-based solid state fast ion conductors: Na₁₁Sn₂PnS₁₂ (Pn= Sb, P) //Chemistry of Materials. – 2018. – T. 30. – №. 21. – C. 7413-7417.
49. Duchardt M. et al. Vacancy-Controlled Na⁺ Superion Conduction in Na₁₁Sn₂PS₁₂ //Angewandte Chemie. – 2018. – T. 130. – №. 5. – C. 1365-1369.
50. Zhang L. et al. Na₃PSe₄: A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity //Advanced Energy Materials. – 2015. – T. 5. – №. 24. – C. 1501294.

51. Kandagal V. S., Bharadwaj M. D., Waghmare U. V. Theoretical prediction of a highly conducting solid electrolyte for sodium batteries: Na₁₀GeP₂S₁₂ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Т. 3. – №. 24. – С. 12992-12999.
52. Hayashi A. et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries // *Nature communications*. – 2012. – Т. 3. – №. 1. – С. 1-5.
53. Lu X. et al. A Low Cost, High Energy Density, and Long Cycle Life Potassium–Sulfur Battery for Grid-Scale Energy Storage // *Advanced Materials*. – 2015. – Т. 27. – №. 39. – С. 5915-5922.
54. Xiao R., Li H., Chen L. High-throughput computational discovery of K₂CdO₂ as an ion conductor for solid-state potassium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Т. 8. – №. 10. – С. 5157-5162.
55. Jyothi N. K. et al. Preparation and characterization of PAN–KI complexed gel polymer electrolytes for solid-state battery applications // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Т. 39. – №. 4. – С. 1047-1055.
56. Gao H. et al. A high-energy-density potassium battery with a polymer-gel electrolyte and a polyaniline cathode // *Angewandte Chemie*. – 2018. – Т. 130. – №. 19. – С. 5547-5551.
57. Lu K. et al. High rate and stable symmetric potassium ion batteries fabricated with flexible electrodes and solid-state electrolytes // *Nanoscale*. – 2018. – Т. 10. – №. 44. – С. 20754-20760.
58. Lyakhov A.O. et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comput. Phys. Commun.* 2013. Vol. 184. P. 1172–1182.
59. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44. P. 227–237.
60. Oganov A.R. et al. Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials // *Rev Miner. Geochem.* 2010. P. 271–298.

2. Современное состояние проблемы

Li-ионные аккумуляторы широко изучаются с 1970-х годов и получили широкое распространение с 1990-х благодаря первым коммерческим аккумуляторам, произведенных Sony. Значение этого научно-технологического прорыва было отражено в Нобелевской премии по химии 2019 года, присужденной за разработку литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Однако несмотря на многочисленные применения Li-ионных аккумуляторов, от портативной электроники до электромобилей, в настоящее время они не могут удовлетворить растущий спрос на более высокую плотность хранения энергии, скорость зарядки и снижение стоимости. В то же время дальнейшее совершенствование их конструкции и работы представляет собой проблему [1,2].

Одним из направлений развития литий-ионных аккумуляторов является переход к использованию в качестве анода металлического лития вместо графита. Металлический литий обладает самой высокой теоретической гравиметрической плотностью энергии (3860 мА·ч·г⁻¹ или 2064 мА·ч·см⁻³) и самым низким электрохимическим потенциалом, и поэтому традиционно считается лучшим материалом для анода [3,4]. Тем не менее, существует ряд факторов, существенно ограничивающих его использование и препятствующих коммерциализации. К таким факторам относятся вопросы безопасности, и циклируемости, возникающие из-за дендритообразования в ходе заряда/разряда и низкой кулоновской эффективности [4]. Низкая кулоновская эффективность и постепенное увеличение перенапряжения литиевого анода приводят к постепенному снижению емкости при циклировании, а рост дендритов может приводить к коротким замыканиям, термической нестабильности, а зачастую делает такие аккумуляторы взрывоопасными. Основным способом решения этих проблем считается переход от жидких органических электролитов к полностью твердым неорганическим электролитам [3,4].

Благодаря высокой механической стабильности, твердые электролиты способны эффективно препятствовать дендритообразованию и вызванным ими коротким замыканиям, и как следствие существенно повышает безопасность и циклируемость аккумуляторов. Тем не менее, как показано в [5-8], в полностью твердотельных аккумуляторах, так же как в аккумуляторах с жидким органическим электролитом, имеет место образование твердого межфазного слоя, который играет важную роль в образовании дендритов, циклируемости аккумулятора и показателях его предельных токов. Твердый межфазный слой (solid electrolyte interphase, SEI) представляет собой тонкую пленку на поверхности анода, образованную продуктами взаимодействия анода и электролита [9-13]. SEI играют ключевую роль в формировании и циклировании дендритов. Во время повторяющихся циклов заряда/разряда литий осаждается на аноде или покидает анодное пространство. В результате заряда/разряда возникает большое изменение объема анодного пространства, что приводит к механическим деформациям и возникновению трещин на поверхности межфазного слоя. На следующих циклах заряда/разряда в образованных трещинах межслоя могут образовываться новые фазы металлического лития, ведущие к росту дендритов. Образованные фазы металлического лития на поверхности пленок SEI может приводить к образованию изолированных литиевых фаз, что ведет уменьшению доли активного лития, снижению емкости аккумулятора и дальнейшей деструкции анода и электролита. Твердый межфазный слой может оказывать

положительное влияние на циклируемость и срок жизни электролита [14]. Для обеспечения наименьшего дендритного образования, высокой циклируемости, эффективности твердые межфазные электролитные слои должны быть хорошими проводниками лития, не проводить электроны, быть электрохимически устойчивыми в контакте с литием, термически устойчивыми, а также иметь оптимальные механические свойства, быть упругими и жесткими [14]. Так же как для SEI, есть ряд ограничений накладываемые на твердые электролиты для их оптимального использования в полностью твердотельных литиевых аккумуляторах. Твердые электролиты, так же как и межфазные пленки, должны быть хорошими ионными проводниками и не проводить электроны, быть термически стабильными, а в контакте с анодом должны образовывать стабильные твердые межфазные слои [14].

За последние два десятилетия большое количество работ было посвящено изучению и синтезу твердых электролитов различного состава, описанию их термодинамических, электронных и ионных транспортных, механических и межфазных свойств. К соединениям с оптимальными характеристиками принято относить соединения составов Li-P-S, Li-P-S-O, Li-P-S-X (X = F, Cl, Br, I), Li-B-H, Li-B-C-H, а также керамики различного состава, такие как LATP, LLTO, LAGP, LISICON, LIPON, LLZO, LGSP и др.

Наиболее перспективными считаются соединения состава Li-P-S, так в статье [15] был собран и протестирован полностью твердотельный аккумулятор с твердым электролитом Li₂P-P₂S₅ и электродами: металлическим литием в качестве анода и LiCoO₂ в качестве катода. В работе [16] был исследован межфазные свойства твердого электролита Li₂P-P₂S₅ в контакте с катодом LiCoO₂ с помощью методов просвечивающей электронной спектроскопии. В статьях [15, 16] продемонстрировано, что электрохимические свойства аккумулятора могут быть улучшены напылением тонкой пленки Li₂SiO₃ на поверхность катода. Механизмы растворения и осаждения лития в твердом электролите Li₂S-P₂S₅ были изучены с помощью методов сканирующей электронной микроскопии в работе [17], в которой было показано, что при токах превышающих 1 мА см⁻² начинается рост дендритов, приводящих к короткому замыканию, при этом, при более низких токах этих процессов не происходит. В работе [18] показано, что модифицирование микроструктуры β-фазы Li₃PS₄ может приводить к значительному увеличению ионной электропроводности и применению таких электролитов в аккумуляторах при комнатной температуре. В работе [19] методами квантовой-химии подробно исследованы межфазные слои Li₃PS₄, Li₃PO₄, Li₂O, Li₂S твердого электролита Li₃PS₄-Li₃PO₄ с анодом из металлического лития, было показано, что все межфазные слои кроме Li₃PO₄ стабильны, а также определены механизмы межфазных реакций. В более новых работах [20-23] исследованы теоретически и экспериментально механизмы образования твердых межфазных слоев, их стабильность и стабильность твердых электролитов. В более сложных системах, таких как Li₇P₃S₁₁ в зависимости от морфологии ионная электропроводность варьируется от 10⁻⁵ до 10⁻³ См/см [24], а замещение атомами йода [25] или других галогенов [26] может приводить к увеличению ионной проводимости и повышению стабильности данных твердых электролитов.

Германий-содержащие твердые электролиты состава Li-Ge-S или Li-Ge-S-P также считаются перспективными, так например соединение Li₁₀GeP₂S₁₂ обладает широким окном электрохимической стабильности, а также является хорошим проводником ионов лития [27]. В работе [27] методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы процессы взаимодействия твердого электролита Li₁₀GeP₂S₁₂ с металлическим литиевым анодом и подчеркнута необходимость долгосрочных электрохимических исследований, в том числе для поиска и оценки новых твердотельных электролитов. В работах [28, 29] проведены исследования зависимости ионной проводимости от допирования и варьирования состава и показано, что для таких соединений возможно достижение значений ионной проводимости ~1.5 * 10⁻² См/см.

Твердые неорганические натрий-проводящие электролиты включают в себя следующие соединения: β/β'' - Na₂O-Al₂O₃ [30]; Na₃4Zr₂Si₂4P₀6O₁₂ (NZSPO), Na₃4Zr₁6Sc₀4Si₂O₁₂ [31,32]; Na₃PSe₄, Na₃SbS₄, Na₃PS₄, Na₂9Sb₀9W₀1S₄ [33-36]; Na₁₁Sn₂P₂S₁₂, Na₁₀Sn₂P₂S₁₂ [37,38]; Na₂(B₁₂H₁₂), Na₂(B₁₀H₁₀), Na(CB₁₁H₁₂), Na₂(CB₉H₁₀)(CB₁₁H₁₂) [39-42]; Na₃OBr, Na₃OBH₄ [43,44].

Основное внимание исследований в области электролитов для калиевых аккумуляторов по прежнему приковано к органическим или полимерным электролитам [45]. Исследований твердых неорганических электролитов проводится меньше, чем для литиевых или натриевых, тем не менее, за последние годы появились работы, в которых показано, что твердые калиевые электролиты обладают большей ионной проводимостью, чем натриевые твердые электролиты. Так, в работе [45] показано, что ионная электропроводность может достигать 0.056 и 0.01 См/см при 300 и 150 гр. Цельсия соответственно в твердом электролите β-Al₂O₃. Как и ионы натрия и лития, ионы калия обладают повышенной мобильностью в материалах с подходящей кристаллической структурой, состоящей из одномерной (1D), двумерной (2D) или трехмерной (3D) сеткой мобильных ионов. Так, соединение K₃Sb₄O₁₀(BO₃) обладает 1D-ионной проводимостью, которая достигает ~1.5*10⁻⁴ См/см при 400°C [47]. Другой ионный проводник K₂Fe₄O₇ обладает несколькими каналами ионной проводимостью: 2D каналом в плоскости, параллельной a- и b- векторам кристаллической ячейки и 1D каналом вдоль направления c- кристаллической решетки, а

значения ионной проводимости достигают $5 \cdot 10^{-2}$ См/см при комнатной температуре [48,49]. Соединения $K_2Mg_2TeO_6$ или K_2CdO_2 также обладают высокими показателями ионной проводимости, а допирование различными металлами может приводить к увеличению доли вакансий калия и, как следствие, увеличению ионной проводимости калия [50,51].

1. J. Xu, Y. Dou, Z. Wei, J. Ma, Y. Deng, Y. Li, H. Liu, S. Dou, Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-ion batteries, *Advanced Science* 4 (10) (2017) 1700146.
2. J. Janek, W.G. Zeier, A solid future for battery development, *Nature Energy* 1 (9) (2016) 16141.
3. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. – 2011. – С. 171-179.
4. Xu W. et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – Т. 7. – №. 2. – С. 513-537.
5. Whiteley J. M. et al. Empowering the lithium metal battery through a silicon-based superionic conductor // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Т. 161. – №. 12. – С. A1812.
6. Hartmann P. et al. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Т. 117. – №. 41. – С. 21064-21074.
7. Wenzel S. et al. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy // *Solid State Ionics*. – 2015. – Т. 278. – С. 98-105.
8. Ma C. et al. Interfacial stability of Li metal–solid electrolyte elucidated via in situ electron microscopy // *Nano letters*. – 2016. – Т. 16. – №. 11. – С. 7030-7036.
9. Aurbach D. et al. Identification of surface films formed on lithium in propylene carbonate solutions // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1987. – Т. 134. – №. 7. – С. 1611.
10. Aurbach D., Ein-Ely Y., Zaban A. The surface chemistry of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1994. – Т. 141. – №. 1. – С. L1.
11. Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1979. – Т. 126. – №. 12. – С. 2047.
12. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – Т. 144. – №. 8. – С. L208.
13. Winter M. The solid electrolyte interphase—the most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li batteries // *Zeitschrift für physikalische Chemie*. – 2009. – Т. 223. – №. 10-11. – С. 1395-1406.
14. Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries // *Nature nanotechnology*. – 2017. – Т. 12. – №. 3. – С. 194-206.
15. Sakuda A. et al. All-solid-state lithium secondary batteries with oxide-coated $LiCoO_2$ electrode and $Li_2S-P_2S_5$ electrolyte // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Т. 189. – №. 1. – С. 527-530.
16. Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M. Interfacial observation between $LiCoO_2$ electrode and $Li_2S-P_2S_5$ solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Т. 22. – №. 3. – С. 949-956.
17. Nagao M. et al. In situ SEM study of a lithium deposition and dissolution mechanism in a bulk-type solid-state cell with a $Li_2S-P_2S_5$ solid electrolyte // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Т. 15. – №. 42. – С. 18600-18606.
18. Liu Z. et al. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β - Li_3PS_4 // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Т. 135. – №. 3. – С. 975-978.
19. Lepley N. D., Holzwarth N. A. W. Modeling interfaces between solids: Application to Li battery materials // *Physical Review B*. – 2015. – Т. 92. – №. 21. – С. 214201.
20. Kamphaus E. P., Balbuena P. B. Polysulfide reduction and Li_2S phase formation in the presence of lithium metal and solid electrolyte interphase layer // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Т. 485. – С. 229289.
21. Nagai E. et al. The discharge mechanism for solid-state lithium-sulfur batteries // *MRS Advances*. – 2019. – Т. 4. – №. 49. – С. 2627-2634.
22. Song Y. X. et al. Direct tracking of the polysulfide shuttling and interfacial evolution in all-solid-state lithium-sulfur batteries: a degradation mechanism study // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – Т. 12. – №. 8. – С. 2496-2506.
23. Shutthanandan V. et al. Applications of XPS in the characterization of Battery materials // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2019. – Т. 231. – С. 2-10.
24. Wenzel S. et al. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $Li_7P_3S_{11}$ solid electrolyte // *Solid State Ionics*. – 2016. – Т. 286. – С. 24-33.

25. Rangasamy E. et al. An iodide-based Li₇P₂S₈I superionic conductor //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Т. 137. – №. 4. – С. 1384-1387.
26. Wenzel S. et al. Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes //Solid State Ionics. – 2018. – Т. 318. – С. 102-112.
27. Wenzel S. et al. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor Li₁₀GeP₂S₁₂ at the lithium metal anode //Chemistry of Materials. – 2016. – Т. 28. – №. 7. – С. 2400-2407./
28. Kato Y. et al. Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of Li₁₀ (Ge_{1-x}M_x)P₂S₁₂ (M= Si, Sn) //Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 271. – С. 60-64.
29. Kwon O. et al. Synthesis, structure, and conduction mechanism of the lithium superionic conductor Li_{10+δ}Ge_{1+δ}P_{2-δ}S₁₂ // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Т. 3. – №. 1. – С. 438-446.
30. Lu X. et al. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives //Journal of Power Sources. – 2010. – Т. 195. – №. 9. – С. 2431-2442.
31. Ma Q. et al. Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of 0.01 S cm⁻¹ and its primary applications in symmetric battery cells //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Т. 7. – №. 13. – С. 7766-7776.
32. Ma Q. et al. Scandium-substituted Na₃Zr₂ (SiO₄)₂ (PO₄) prepared by a solution-assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors //Chemistry of Materials. – 2016. – Т. 28. – №. 13. – С. 4821-4828.
33. Zhang L. et al. Na₃PSe₄: A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity //Advanced Energy Materials. – 2015. – Т. 5. – №. 24. – С. 1501294.
34. Wang H. et al. An air-stable Na₃SbS₄ superionic conductor prepared by a rapid and economic synthetic procedure //Angewandte Chemie. – 2016. – Т. 128. – №. 30. – С. 8693-8697.
35. Jansen M., Henseler U. Synthesis, structure determination, and ionic conductivity of sodium tetrathiophosphate //Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – Т. 99. – №. 1. – С. 110-119.
36. Fuchs T. et al. Defect-mediated conductivity enhancements in Na_{3-x}Pn_{1-x}W_xS₄ (Pn= P, Sb) using aliovalent substitutions //ACS Energy Letters. – 2019. – Т. 5. – №. 1. – С. 146-151.
37. Duchardt M. et al. Vacancy-Controlled Na⁺ Superion Conduction in Na₁₁Sn₂P₂S₁₂ //Angewandte Chemie. – 2018. – Т. 130. – №. 5. – С. 1365-1369.
38. Richards W. D. et al. Design and synthesis of the superionic conductor Na₁₀SnP₂S₁₂ //Nature communications. – 2016. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-8.
39. Udovic T. J. et al. Sodium superionic conduction in Na₂B₁₂H₁₂ //Chemical communications. – 2014. – Т. 50. – №. 28. – С. 3750-3752.
40. Udovic T. J. et al. Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro-closo-decaborate //Advanced materials. – 2014. – Т. 26. – №. 45. – С. 7622-7626.
41. Tang W. S. et al. Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions //Energy & environmental science. – 2015. – Т. 8. – №. 12. – С. 3637-3645.
42. Tang W. S. et al. Stabilizing superionic-conducting structures via mixed-anion solid solutions of monocarbocloso-borate salts //ACS Energy Letters. – 2016. – Т. 1. – №. 4. – С. 659-664.
43. Wang Y. et al. Structural manipulation approaches towards enhanced sodium ionic conductivity in Na-rich antiperovskites //Journal of Power Sources. – 2015. – Т. 293. – С. 735-740.
44. Sun Y. et al. Rotational cluster anion enabling superionic conductivity in sodium-rich antiperovskite Na₃OBH₄ //Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Т. 141. – №. 14. – С. 5640-5644.
45. Verma R. et al. Recent Progress in Electrolyte Development and Design Strategies for Next-Generation Potassium-Ion Batteries //Batteries & Supercaps. – 2021. – Т. 4. – №. 9. – С. 1428-1450.
46. Lu X. et al. A Low Cost, High Energy Density, and Long Cycle Life Potassium–Sulfur Battery for Grid-Scale Energy Storage //Advanced Materials. – 2015. – Т. 27. – №. 39. – С. 5915-5922.
47. Doux J. M. et al. K₃Sb₄O₁₀ (BO₃): A solid state K-ion conductor //Solid State Ionics. – 2018. – Т. 324. – С. 260-266.
48. Yuan H. et al. A K₂Fe₄O₇ superionic conductor for all-solid-state potassium metal batteries //Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Т. 6. – №. 18. – С. 8413-8418.
49. Zhang Y. et al. Room-Temperature Mixed-Potential Type ppb-Level NO Sensors Based on K₂Fe₄O₇ Electrolyte and Ni/Fe–MOF Sensing Electrodes //ACS sensors. – 2021. – Т. 6. – №. 12. – С. 4435-4442.
50. Masese T. et al. Rechargeable potassium-ion batteries with honeycomb-layered tellurates as high voltage cathodes and fast potassium-ion conductors //Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-12.
51. Xiao R., Li H., Chen L. High-throughput computational discovery of K₂CdO₂ as an ion conductor for solid-state potassium-ion batteries //Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – Т. 8. – №. 10. – С. 5157-5162.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Предсказание кристаллической структуры новых соединений представляет собой задачу нахождение глобального минимума (или нескольких самых глубоких локальных минимумов) на

поверхности потенциальной энергии среди огромного количества возможных структур различного состава. Для поиска новых материалов будет использоваться эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур USPEX [1–3] (доступен по ссылке <https://uspex-team.org/>). В ходе поиска каждая из структур кандидатов приводится в равновесное состояние (релаксируется), что соответствует нахождению ближайшего локального минимума. Таким образом, теоретически гарантируется стабильность (или метастабильность) предсказываемых соединений при нулевой температуре. USPEX зарекомендовал себя, как высокоэффективный метод для поиска и исследования новых соединений. С помощью него предсказано и затем синтезировано большое количество новых материалов, среди которых ряд твёрдых и сверхтвёрдых материалов (см., например, [4–6]), сверхпроводники [7–11] и другие необычные и функциональные материалы [12–14].

Важной частью предсказания кристаллических структур является хорошая релаксация структур и вычисление их свойств. Основным методом для теоретического исследования будет выбрана теория функционала электронной плотности (DFT). Для расчетов будут использоваться функционалы GGA (метод обобщённого градиентного приближения) в параметризации PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) и ряда его обобщений, реализованный в программных пакетах VASP и Quantum ESPRESSO. Метод теории функционала электронной плотности позволяет с хорошей точностью рассчитывать необходимые свойства кристаллов, является зарекомендованным и стандартным методом исследования в современном теоретическом материаловедении. Метод теории функционала электронной плотности позволяет исследовать различные свойства кристаллов с хорошей точностью. Использование данного метода позволяет получать атомную структуру материала с ошибкой порядка 1%. Электронные и фоновые спектры кристаллов также воспроизводятся с очень высокой точностью, что подтверждается сравнением экспериментальных и теоретических данных.

На начальном, подготовительном этапе исследований, будет проведен поиск всех известных стабильных и метастабильных соединений интересующих нас систем в базах данных: OQMD [15], Materials Project [16] и AFLOW [17]. База данных Materials Project была создана в 2011 году с упором на исследования аккумуляторов, но сейчас в этой базе данных содержится более 130 000 неорганических соединений. База данных OQMD насчитывает более 1 миллиона структур. База данных AFLOW содержит 3 492 768 соединений материалов с более чем 726 495 744 рассчитанными свойствами. Все известные структуры (исследуемых нами соединений) из данных баз данных будут добавлены во входные файлы на первом поколении расчета USPEX.

Также, с использованием CrystalGAN (GAN-Generative Adversarial Networks) [18–20] будут сгенерированы тройные и двойные соединения (изучаемых нами систем) и добавлены во входные файлы на первом поколении расчета USPEX. На каждом поколении USPEX будут генерироваться и рассчитываться 300 структур, для каждой системы будет рассчитано 100 поколений USPEX. С учетом добавленных на первом поколении всех известных стабильных и метастабильных структур из баз данных (~ 50–300) и сгенерированных методом CrystalGAN (1000 структур) для каждой системы будет проведен расчет более 30 000 структур, что с большой долей вероятности позволит найти новые соединения.

После нахождения новых соединений будет проведен расчет коэффициента диффузии мобильных ионов. Для каждой системы будет сгенерирован потенциал межатомного взаимодействия методами машинного обучения MLIP (MLIP-Machine Learning Interatomic Potentials) [21, 22]. Расчет диффузии будет проводиться методом молекулярной динамики в пакете LAMMPS [23]. Детально будут изучен вопрос влияния концентрации вакансий в материале на ионную проводимость. Проведение такого исследования и получение достоверных результатов возможно за счет того, что при создании межатомного потенциала методом MLIP обучение потенциала будет проводиться в том числе на структурах имеющих различное количество вакансий и дополнено активным обучением [24].

1. Lyakhov A.O. et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comput. Phys. Commun.* 2013. Vol. 184. P. 1172–1182.
2. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44. P. 227–237.
3. Oganov A.R. et al. Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials // *Rev. Miner. Geochem.* 2010. P. 271–298.
4. Computational Materials Discovery. Oganov A.R., Saleh G., Kvashnin A.G. Royal Society of Chemistry, 2018. 456 p.
5. Kvashnin A.G., Allahyari Z., Oganov A.R. Computational discovery of hard and superhard materials // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, № 4. P. 040901.
6. Oganov A.R. et al. Ionic high-pressure form of elemental boron // *Nature*. 2009. Vol. 457, № 7231. P. 863–867.
7. Duan D. et al. Pressure-induced metallization of dense (H₂S)₂H₂ with high-T_c superconductivity // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 6968.

8. Drozdov A. P. et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system // *Nature*. 2015. Vol. 525, № 7567. P. 73–76.
9. Kvashnin A. G. et al. High-Temperature Superconductivity in Th-H System at Pressure Conditions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 50. P. 43809–43816.
10. Semenok D. V. et al. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH₁₀: Synthesis and properties // *Mater. Today*. 2020. Vol. 33. P. 36–44.
11. Kruglov I. A. et al. Uranium polyhydrides at moderate pressures: prediction, synthesis, and expected superconductivity // *Sci Adv*. 2018. Vol. 4, № 10. P. eaat9776.
12. Dong X. et al. A stable compound of helium and sodium at high pressure // *Nat. Chem*. 2017. Vol. 9, № 5. P. 440–445.
13. Ma Y. et al. Transparent dense sodium // *Nature*. 2009. Vol. 458, № 7235. P. 182–185.
14. Zhang W. et al. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides // *Science*. 2013. Vol. 342, № 6165 DOI-10.1126/science.1244989. P. 1502–1505.
15. <https://oqmd.org/>
16. <https://materialsproject.org/>
17. <http://www.aflowlib.org/>
18. Nouira A., Sokolovska N., Crivello J. C. Crystalgan: learning to discover crystallographic structures with generative adversarial networks // arXiv preprint arXiv:1810.11203. – 2018.
19. <https://github.com/asmanouira/CrystalGAN>
20. <https://github.com/kaist-amsg/Composition-Conditioned-Crystal-GAN>
21. Zuo Y. et al. Performance and cost assessment of machine learning interatomic potentials // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Т. 124. – №. 4. – С. 731–745.
22. <https://mlip.skoltech.ru/>
23. <https://www.lammps.org/>
24. Novikov I. S. et al. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // *Machine Learning: Science and Technology*. – 2020. – Т. 2. – №. 2. – С. 025002.

4. Полученные результаты

1 Часть I.

Чтобы проверить процедуру построения машинно-обучаемых потенциалов и провалидировать подход к определению ионной проводимости, коэффициентов диффузии, активационных барьеров и возможности предсказывать фазовые переходы в твердых электролитах, мы рассмотрели известные ранее твердые электролиты Li₂B₁₂H₁₂ и LiCB₁₁H₁₂. Данные твердые электролиты представляют собой молекулярные кристаллы клозоборана [B₁₂H₁₂]²⁻ и карборана [CB₁₁H₁₂]⁻. Они являются хорошо изученными как экспериментально, так и теоретически (методами теории функционала плотности (ТФП), ab-initio Molecular Dynamics (AIMD) и классической молекулярной динамики (MD) с эмпирическими потенциалами), однако прежние теоретические расчеты [1–3] расходятся с экспериментальными данными, так например, в работе [2] методами классической молекулярной динамики был предсказан фазовый переход с расхождениями ~200K по сравнению с экспериментальными данными [4]; в работе [1] было показано (с помощью AIMD), что в низкотемпературной фазе отсутствует диффузия, несмотря на высокие экспериментальные значения. Более того, ранее было показано, что в расчетах соединений клозоборанов необходимо учитывать дисперсионные поправки, что не было учтено в существовавших теоретических исследованиях [5]. Наши расчеты (см. таблицу 1) также демонстрируют факт того, что наиболее популярный PBE функционал предсказывает более термодинамически стабильной фазу P2₁/с вместо Pа-3. При этом, возможность построения потенциалов машинного обучения на результатах квантово-химических расчетов, включающих дисперсионно взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса), не была ранее изучена.

В связи с вышеперечисленным, мы выбрали Li₂B₁₂H₁₂ и LiCB₁₁H₁₂ как тестовые системы для валидации процедуры построения машинного обучения, расчетов ионной проводимости, а также для подтверждения возможности использовать квантово-химические расчеты с поправками на силы Ван-дер-Ваальса для построения потенциалов машинного обучения. В нашей работе (App. Mat. Int. 2023) для Li₂B₁₂H₁₂ были построены три различных межатомных потенциала машинного обучения на основе функционалов PBE, rev-vdW-DF2, и PBE-D3. В наших расчетах фононных спектров функционал rev-vdW-DF2 оказался наиболее близким к эксперименту (см. рис I.1 и таблицы I.1 и I.2); PBE-D3— это функционал, который обычно используется для прогнозирования энергии и геометрии в системах с взаимодействиями Ван-дер-Ваальса и, как известно, дает хорошие результаты при достаточно низких

затратах; потенциал на основе PBE был построен для сравнения его с потенциалами, включающими взаимодействие Ван-дер-Ваальса, и оценки его точности. Процедура построения потенциала машинного обучения показана на рис. I.1.

Таблица I.1a. Параметры решетки P2₁/c фазы Li₂B₁₂H₁₂ и полная внутренняя энергия (относительно *Pa* $\bar{3}$ фазы).

Функционал	a, Å	b, Å	c, Å	β , гр..	ΔE , эВ/атом
PBE	10.423	10.019	10.028	94.470	−0.0043
PBEsol	9.629	9.292	10.091	94.84	0.0005
PBE-D2	8.949	8.973	9.749	92.476	0.0081
zero damp. PBE-D3	9.414	9.247	9.910	93.225	0.0030
PBE-D3	9.332	9.202	9.887	93.082	0.0036
PBE-TS	9.067	8.993	9.519	90.128	0.0091
PBE-TS/HP	9.388	9.243	9.720	92.186	0.0054
PBE-dDsC	9.280	9.144	9.88	92.990	0.0034
optB86bvdw	9.444	9.311	9.975	92.798	0.0041
optB88vwd	9.463	9.327	9.954	92.870	0.0037
optBPEvdw	9.647	9.427	10.025	93.499	0.0023
revvdwDF2	9.439	9.294	9.965	92.904	0.0038
scanrVV10	8.889	8.933	9.595	89.554	0.0076
vdwDF	9.886	9.598	10.108	94.282	0.0003
vdwDF2	9.655	9.543	9.966	93.653	0.0015

Таблица I.1b. Параметры решетки C2/m фазы Li₂B₁₂H₁₂ и полная внутренняя энергия (относительно *Pa* $\bar{3}$ фазы).

Функционал	a, Å	b, Å	c, Å	β , гр.	ΔE , эВ/атом
PBE	11.091	8.622	8.187	47.138	−0.0063
PBEsol	11.038	8.453	7.753	44.022	0.0030
PBE-D2	11.098	8.011	7.392	41.955	0.0205
zero damping PBE-D3	11.004	8.261	7.513	43.091	0.0085
PBE-D3	11.002	8.206	7.501	42.866	0.0101
PBE-TS	10.851	8.045	7.261	41.666	0.0267
PBE-TS/HP	10.973	8.201	7.447	42.712	0.0122
PBE-dDsC	11.004	8.150	7.461	42.628	0.0082
optB86bvdw	11.169	8.248	7.593	42.719	0.0106
optB88vwd	11.149	8.258	7.571	42.652	0.0109
optBPEvdw	11.187	8.348	7.661	43.058	0.0069
revvdwDF2	11.142	8.250	7.573	42.720	0.0102
scanrVV10	11.016	7.662	7.335	41.358	0.0186
vdwDF	11.242	8.508	7.786	43.596	0.0028
vdwDF2	11.150	8.448	7.599	42.819	0.0087

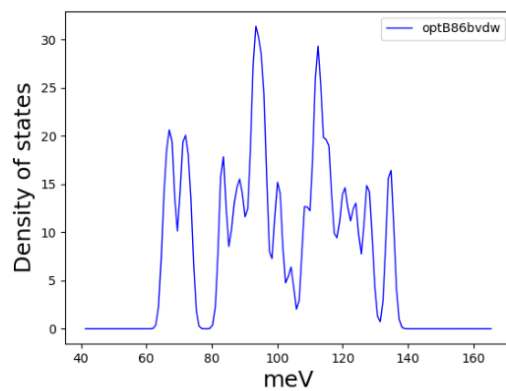
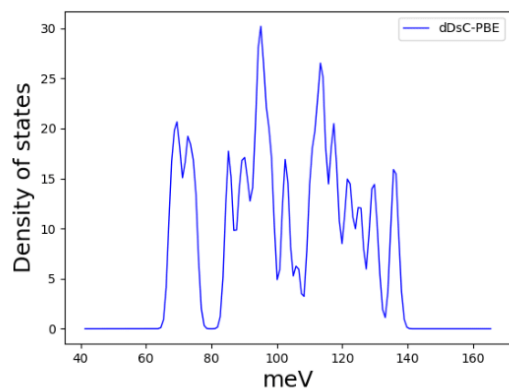
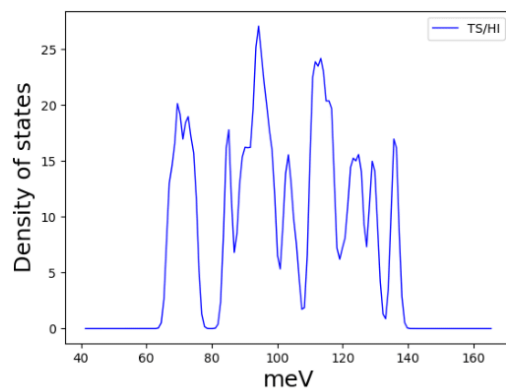
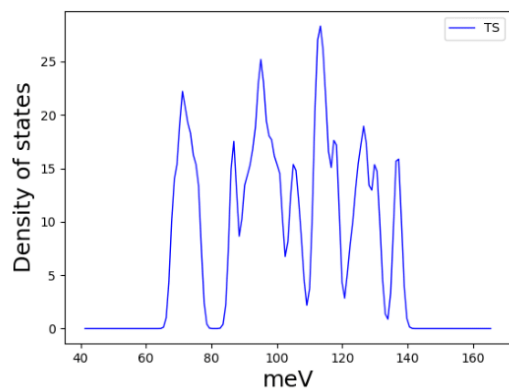
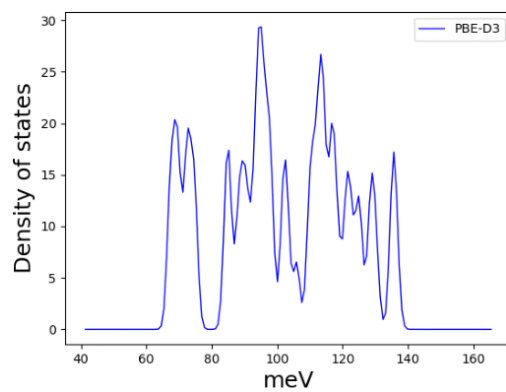
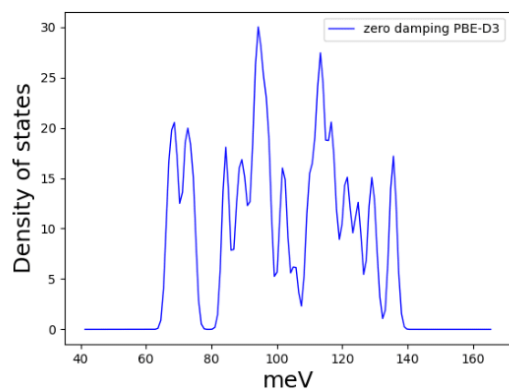
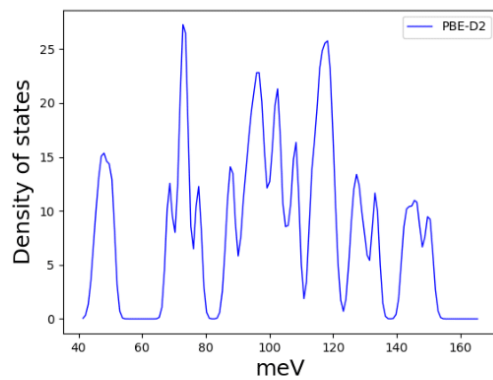
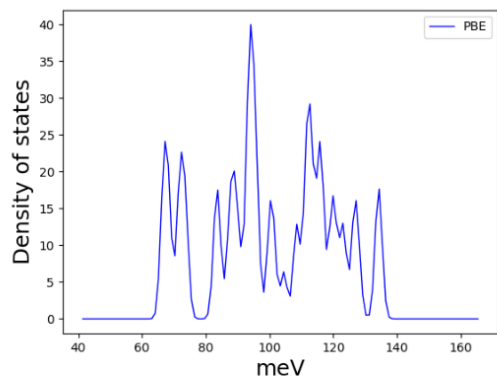


Рисунок I.1. Рассчитанные с использованием различных функционалов ТФП фоновые спектры $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

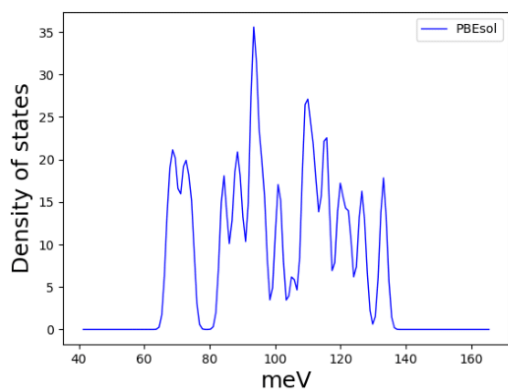
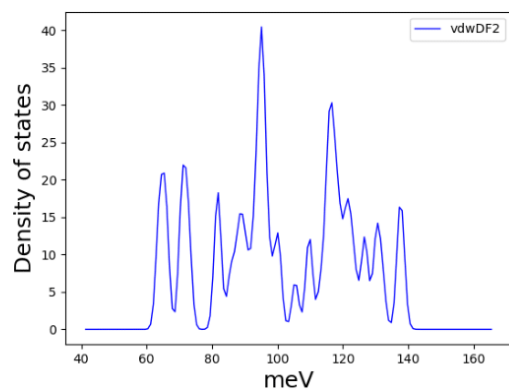
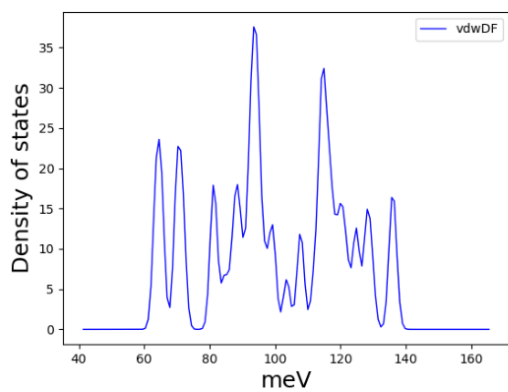
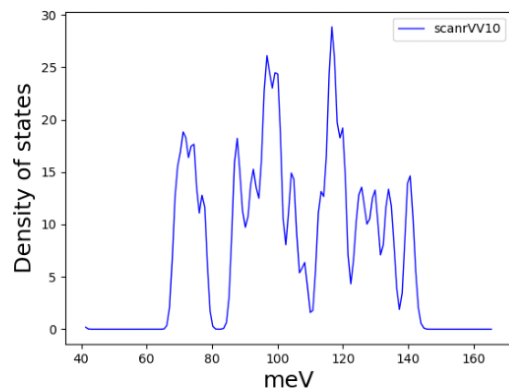
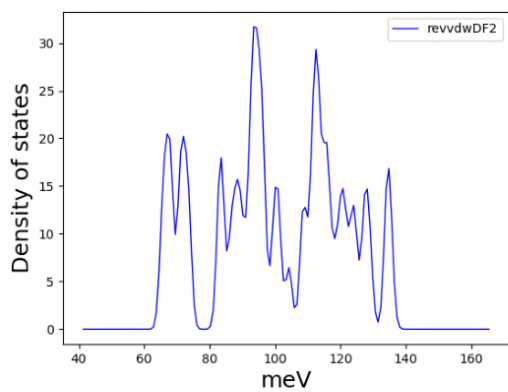
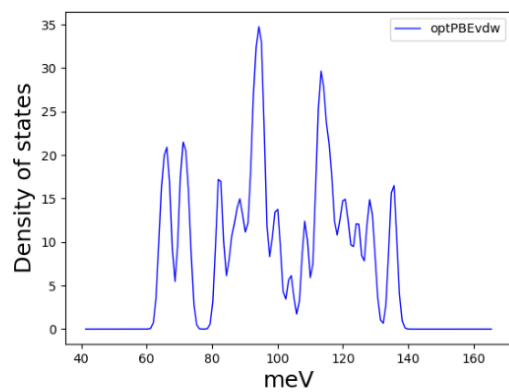
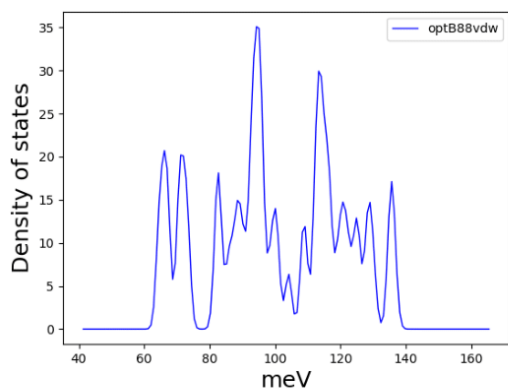


Рисунок I.2. Рассчитанные с использованием различных функционалов ГФП фоннные спектры $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (продолжение).

Таблица I.2. Параметры решетки, интенсивности и положения пиков в $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ со структурой $Ra\bar{3}$.

Функционал	Параметр решетки, $a=b=c$, Å	Положение пиков (и относительные интенсивности) фононного спектра) ^a , мэВ
PBE	9.603	67 (0.60), 72 (0.56), 83 (0.44), 88 (0.50), 94 (1.0), 100 (0.40), 104 (0.16), 108 (0.32), 112, (0.73), 115 (0.60), 120 (0.42), 123 (0.32), 127 (0.42), 134 (0.44)
PBEsol	9.414	69(0.59), 73(0.56), 84(0.51), 89(0.59), 93(1.0), 101(0.48), 105(0.17), 110(0.76), 116(0.63), 120(0.48), 127(0.46), 133(0.5)
PBE-D2	9.052	48(0.56), 69(0.46), 73(1.0), 78(0.45), 88(0.52), 97(0.84), 103(0.78), 108(0.6), 118(0.94), 127(0.49), 133(0.43), 146(0.4), 150(0.35)
zero damp. PBE-D3	9.363	69(0.68), 73(0.67), 84(0.6), 89(0.56), 94(1.0), 102(0.53), 105(0.21), 113(0.91), 117(0.69), 122(0.5), 125(0.42), 129(0.5), 136(0.57)
PBE-D3	9.306	69(0.69), 73(0.67), 85(0.59), 89(0.56), 95(1.0), 103(0.56), 106(0.22), 113(0.91), 117(0.68), 122(0.52), 125(0.44), 129(0.52), 136(0.59)
PBE-TS	9.091	71(0.78), 87(0.62), 95(0.89), 105(0.54), 113(1.0), 117(0.62), 127(0.67), 130(0.54), 137(0.56)
PBE-TS/HP	9.321	69(0.74), 73(0.7), 85(0.66), 90(0.6), 94(1.0), 103(0.57), 112(0.88), 113(0.89), 116(0.75), 123(0.56), 125(0.58), 129(0.55), 136(0.63)
PBE-dDsC	9.270	69(0.68), 73(0.64), 85(0.59), 90(0.57), 95(1.0), 103(0.56), 106(0.21), 113(0.88), 117(0.68), 122(0.49), 125(0.4), 130(0.48), 136(0.53)
optB86bvdw	9.423	67(0.66), 72(0.64), 84(0.57), 89(0.49), 93(1.0), 100(0.48), 104(0.2), 108(0.4), 112(0.93), 121(0.47), 124(0.42), 127(0.47), 135(0.52)
optB88vwd	9.432	66(0.59), 71(0.58), 83(0.52), 89(0.43), 94(1.0), 100(0.4), 104(0.18), 109(0.34), 113(0.85), 121(0.42), 125(0.37), 129(0.42), 136(0.49)
optBPEvdw	9.526	66(0.6), 71(0.62), 82(0.49), 89(0.43), 94(1.0), 100(0.4), 104(0.18), 108(0.36), 113(0.85), 121(0.43), 124(0.35), 128(0.43), 136(0.47)
rev-vdw-DF2	9.407	67(0.65), 72(0.64), 84(0.57), 89(0.5), 93(1.0), 100(0.47), 104(0.2), 109(0.4), 112(0.92), 121(0.47), 124(0.41), 128(0.46), 135(0.53)
scan-rVV10	9.085	71(0.65), 74(0.61), 77(0.44), 88(0.63), 93(0.53), 97(0.9), 99(0.85), 104(0.52), 108(0.22), 113(0.46), 117(1.0), 120(0.67), 126(0.47), 130(0.46), 134(0.46), 141(0.51)
vdwDF	9.665	65(0.63), 70(0.6), 81(0.48), 89(0.48), 93(1.0), 99(0.35), 103(0.16), 108(0.31), 115(0.86), 120(0.42), 125(0.33), 128(0.4), 136(0.44)
vdwDF2	9.561	65(0.52), 71(0.54), 82(0.45), 89(0.38), 95(1.0), 100(0.32), 105(0.15), 110(0.3), 117(0.75), 122(0.43), 127(0.31), 131(0.35), 137(0.4)
exp.	9.5771*	67 (0.27), 72 (0.22), 84 (0.37), 90 (0.53), 95 (0.78), 101 (0.36), 105 (0.27), 110 (0.48), 115 (1.0), 118 (0.52), 121 (0.59), 129 (0.67), 137 (0.44) **

^a Интенсивности пиков нормированы относительно самого сильного сигнала.

* Значение полученное XRPD-спектроскопией, наблюдаемое при 300 K.

** Значения пиков нейтронно-колебательной спектроскопии и их относительные интенсивности, полученные при 4K

Для построения потенциала машинного обучения $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ мы использовали программы VASP, LAMMPS, MLIP-3. Схема построения потенциала машинного обучения показана на рис. I.3. Тренировка потенциала происходит в несколько стадий:

I. Предобучение:

1. Для данной структуры проводится расчет методом молекулярной динамики из первых принципов (AIMD) в программе VASP с заданным функционалом на протяжении 1 пикосекунды и временным шагом 1 фемтосекунда (в совокупности 1000 конфигураций).
2. Из полученных на предыдущем шаге конфигураций выбирается каждая десятая (в совокупности 100 конфигураций) и обучается первоначальный потенциал машинного обучения в программе MLIP-3.

3. Тренировочная выборка из 100 конфигураций селективно дополняется конфигурациями, полученными в AIMD расчете (с помощью функции select-add программы MLIP-3) и потенциал переобучается на расширенном наборе данных.

II. Активное обучение

1. На первой стадии активного обучения проводится молекулярная динамика с данных потенциалом в программе LAMMPS. Для каждой конфигурации на траектории молекулярной динамики проводится ранжирование по степени экстраполяции (γ). Если степень экстраполяции (γ) превосходит 2, то данная конфигурация запоминается для последующего выбора в качестве обучающей выборки, если степень экстраполяции (γ) превосходит 11, то молекулярная динамика останавливается для дообучения. В случае если на траектории молекулярной динамики не было ни одной конфигурации со степенью экстраполяции больше 11, то активное обучение прекращается, потенциал считается обученным и пригодным для использования для расчета ионной проводимости.
2. Для собранных конфигураций с $2 < \gamma < 11$ проводится селективный выбор конфигураций (с помощью функции select-add программы MLIP-3). Для выбранных конфигураций производится расчет энергий и сил, действующих на каждый атом, методами теории функционала плотности в программе VASP.
3. Рассчитанные конфигурации добавляются к тренировочному набору с предыдущего шага. Потенциал машинного обучения тренируется заново. Перетренированный потенциал используется для молекулярной динамики (см. шаг II.1).

Детали расчетов для построения потенциала машинного обучения:

1. Молекулярная динамика в LAMMPS проводится для относительно небольшой структуры (104 атома для $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$), с учетом периодических граничных условия, в изотермически-изобарическом ансамбле и термостате Нозе-Хувера. Для описания возможных фазовых переходов система сначала нагревается от 0 К до 1000 К в течение 1 наносекунды (временной шаг 1 фемтосекунда), а после происходит отжиг при 1000 К в течение 10 наносекунд.
2. Расчеты методами теории функционала плотности в программе VASP выполнялись с заданным функционалом (PBE, PBE-D3, rev-vdW-DF2) в зависимости от потенциала машинного обучения, использовались следующие параметры: ENCUT = 600 eV, ISMEAR = 0; SIGMA = 0.2; EDIFF = 10^{-6} ; EDIFFG = 10^{-5} ; Г-центрированное обратное пространство с разрешением $5 \times 5 \times 5$ было использовано.

Аналогично, мы построили потенциал машинного обучения для твердого электролита $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$. Для построенных потенциалов машинного обучения мы провели валидацию, рассчитав методами теории функционала плотности по 100 конфигураций, не включенных в тренировочный набор. Валидации потенциалов машинного обучения показаны на рис. I.4-I.6 и в таблице I.3.

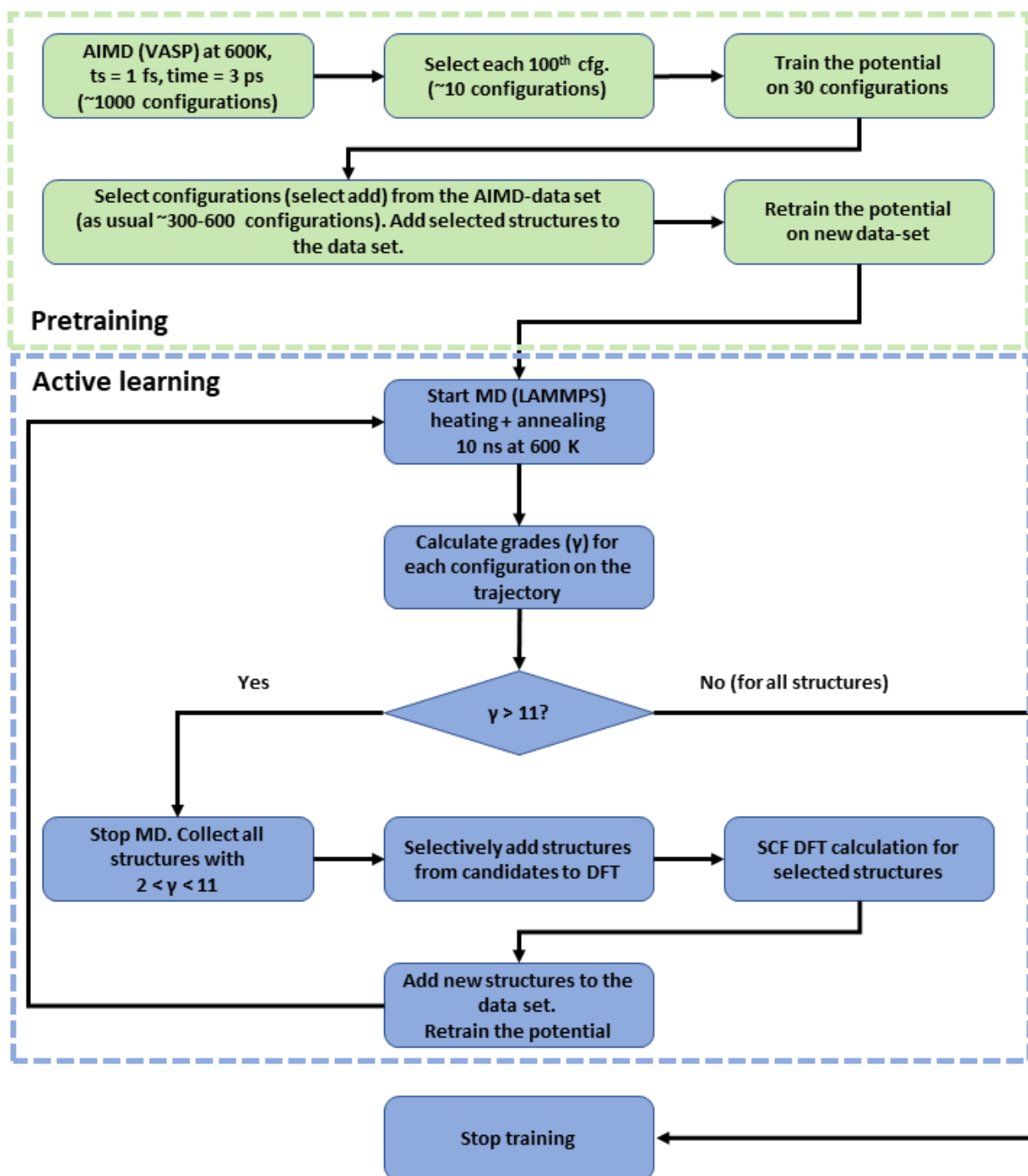


Рисунок I.3. Схема построения потенциала машинного обучения для однокомпонентной системы.

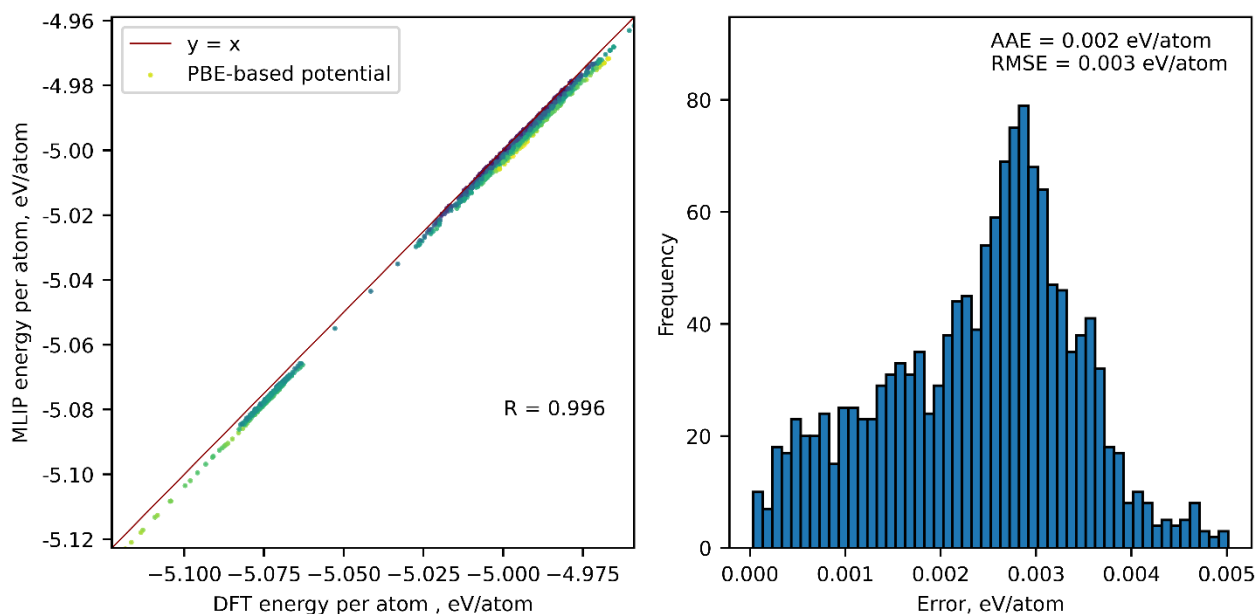


Рисунок I.4a. Ошибки для валидационного набора структур (1430 конфигураций) в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

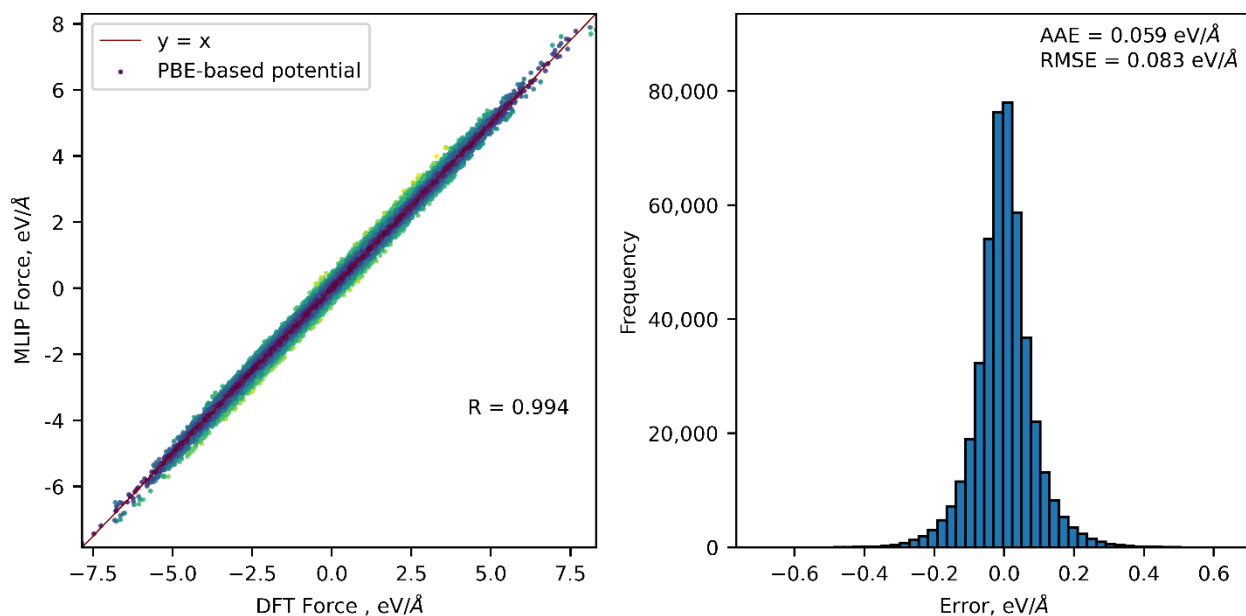


Рисунок I.4b. Ошибки для валидационного набора структур (1430 конфигураций) в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

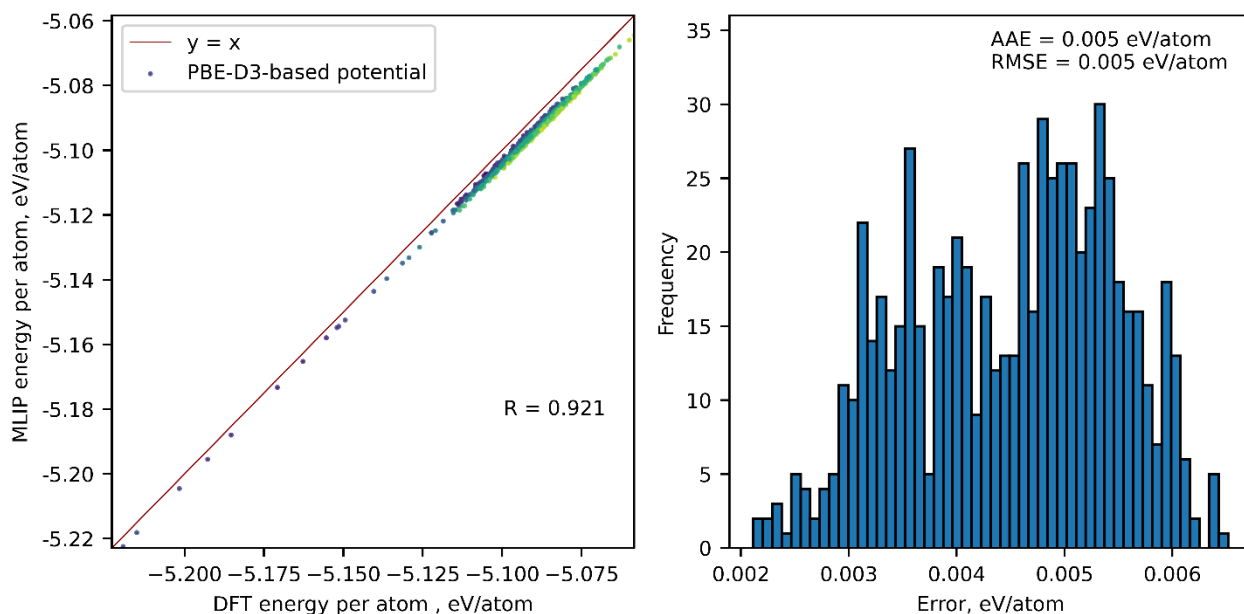


Рисунок I.5a Ошибки для валидационного набора структур (675 конфигураций) в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

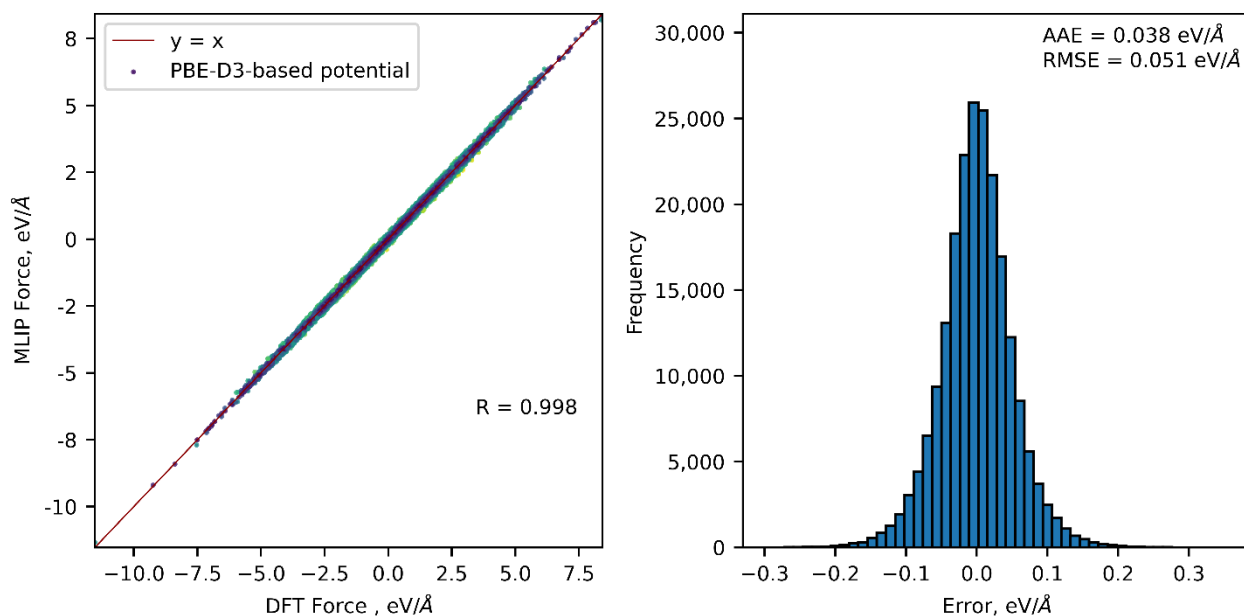


Рисунок I.5b Ошибки для валидационного набора структур (675 конфигураций) в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

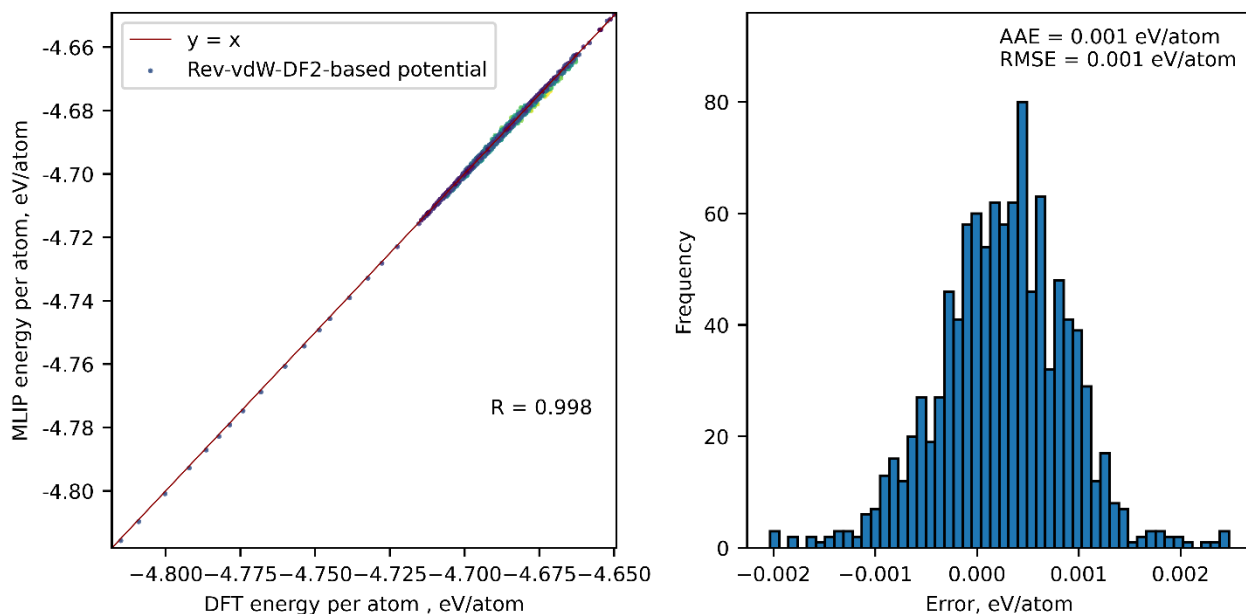


Рисунок I.a. Ошибки для валидационного набора структур (1047 конфигураций) в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе rev-vdW-DF2 функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

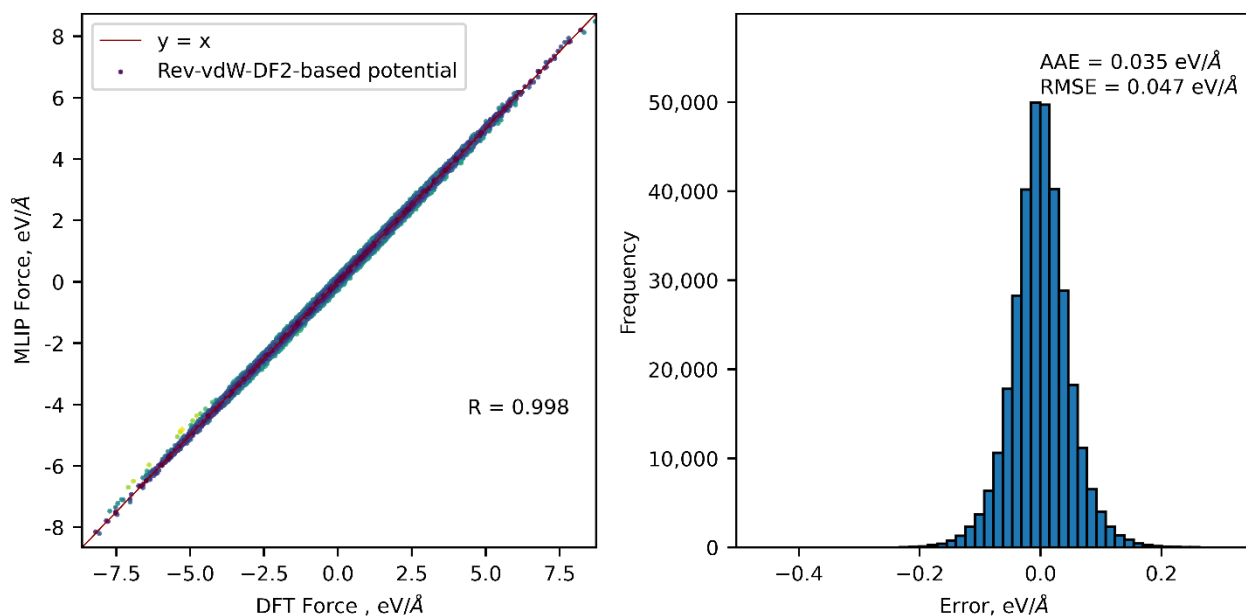


Рисунок I.b. Ошибки для валидационного набора структур (1047 конфигураций) в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе rev-vdW-DF2 функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

Таблица I.3. Ошибки для тренировочного набора данных для потенциалов машинного обучения, натренированных на основе различных функционалов ТФП.

	PBE	PBE-D3	rev-vdW-DF2
Энергия, эВ:			
Отклонения рассчитаны для	1222 конфигураций	2409 конфигураций	1793 конфигураций
Максимальное абсолютное отклонение	4.61141	2.61493	0.505553
Среднее абсолютное отклонение	0.536413	0.663894	0.076843
Среднеквадратичное отклонение	0.847469	0.918143	0.102772
Энергия, эВ/атом:			
Отклонения рассчитаны для	1222 конфигураций	2409 конфигураций	1793 конфигураций
Максимальное абсолютное отклонение	0.0443405	0.0251435	0.004861
Среднее абсолютное отклонение	0.00521202	0.00638359	0.000739
Среднеквадратичное отклонение	0.00823391	0.00882829	0.000988
Сила, эВ/Å :			
Отклонения рассчитаны для	126,325 atoms	250,536 atoms	186,470 atoms
Максимальное абсолютное отклонение	3.48457	2.64755	1.07341
Среднее абсолютное отклонение	0.148275	0.0703212	0.067768
Среднеквадратичное отклонение	0.206642	0.101082	0.083528
Максимальное относительное отклонение	0.309303	0.227879	0.049291
Относительное среднеквадратичное отклонение	0.117969	0.056489	0.045525

После построения потенциала машинного обучения мы произвели молекулярно-динамическое моделирование фазового перехода и ионной проводимости в программе LAMMPS. Для расчетов в соединениях $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ суперячейки $3 \times 3 \times 3$ (2808 и 2700 атомов, соответственно) были использованы, как и ранее мы использовали изотермически-изобарический ансамбль (NPT) и термостат Нозе-Хувера. Нагрев осуществлялся от 0 до 1000 К в течение 1 наносекунды с шагом по времени 0.5 фемтосекунд. Моделирование диффузии проводилось при температурах от 200 до 700 К с шагом в 25 К для самодиффузии и 100 К для диффузии в материале с большим количеством вакансий, в течении 1 наносекунды с предварительной релаксацией структуры в течение 0.2 наносекунд.

Коэффициент диффузии рассчитывался из среднеквадратичного смещения атомов:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle |r_j(t) - r_j(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

Где N – количество мобильных атомов (Li), r – вектор координат атома j в момент времени t .

Ионная проводимость рассчитывалась согласно уравнению Нернста-Эйнштейна:

$$\sigma = \frac{nq^2D}{H_r k_b T} \quad (2)$$

где n – плотность ионов Li^+ , q заряд иона Li^+ ($q = +1$), k_b – постоянная Больцмана, T – температура, и H_r полагается равным 1.

Энергия активации – характеристическая энергия, необходимая для диффузии рассчитывалась по формуле Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E_a/k_b T) \quad (3)$$

На рис. I.7 отображены зависимости параметров решетки $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ от температуры, рассчитанные с использованием потенциалов машинного обучения на основе PBE, PBE-D3 и rev-vdW-DF2. Из эксперимента известно, что при температуре 628 К происходит фазовый переход из низкотемпературной α -фазы (Pa-3) в высокотемпературную β -фазу. Все потенциалы машинного обучения предсказывают фазовый переход, однако различаются в температурах фазового перехода. Потенциал на основе PBE значительно недооценивает температуру перехода (~ 180 К) и дает завышенные на 2 – 4 % оценки параметров решетки. Потенциал на основе PBE-D3, напротив, занижает параметры решетки (на 2-5 %) и завышает температуру фазового перехода (~ 950 К). Потенциал на основе rev-vdW-DF2 дает наиболее близкие значения к экспериментальным: фазовый переход при ~ 650 К и отклонения в параметрах решетки не более чем на 0.5 %.

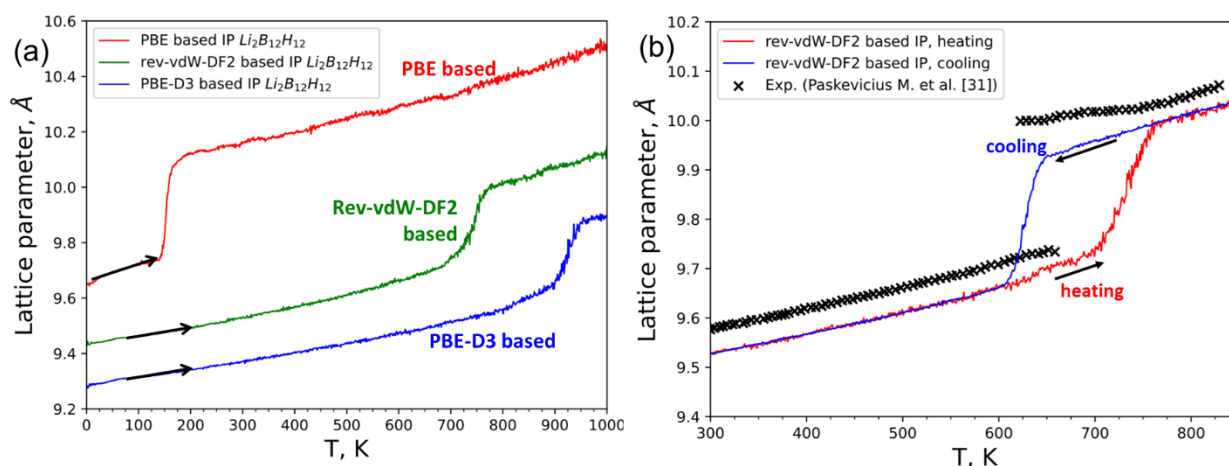


Рисунок I.7. Параметр решетки $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в зависимости от температуры: рассчитанные с помощью потенциалов машинного обучения: (а) на основе PBE (красный, сверху), на основе rev-vdW-DF2 (зеленый, в центре) и на основе PBE-D3 (синий, внизу) во время нагрева (1 К/пикосекунда); и (б) во время моделирования нагрева и охлаждения (0.1 К/пикосекунда (с помощью потенциала машинного обучения на основе rev-vdW-DF2) и экспериментальные значения.

На следующей стадии мы провели расчет ионной проводимости в структурах $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ без вакансий и с вакансиями (рис. I.8) с помощью потенциала машинного обучения на основе rev-vdW-DF2. Моделирование показывает, что в отсутствие вакансий в низкотемпературной фазе почти отсутствует ионная проводимость, но при переходе в высокотемпературную фазу ионная проводимость возрастает на несколько порядков. Добавление даже небольшой концентрации вакансий ведет к значительному увеличению ионной проводимости как в α -, так и в β -фазе. Значения ионной проводимости при комнатной температуре достигают $10^{-4} - 10^{-3}$ См/см, а барьер активации диффузии 0.28 – 0.35 эВ в зависимости от концентрации вакансий. Значения ионной проводимости и активационных барьеров находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями [6]. Таким образом, построенный нами потенциал на основе rev-vdW-DF2 хорошо воспроизводит все экспериментальные значения.

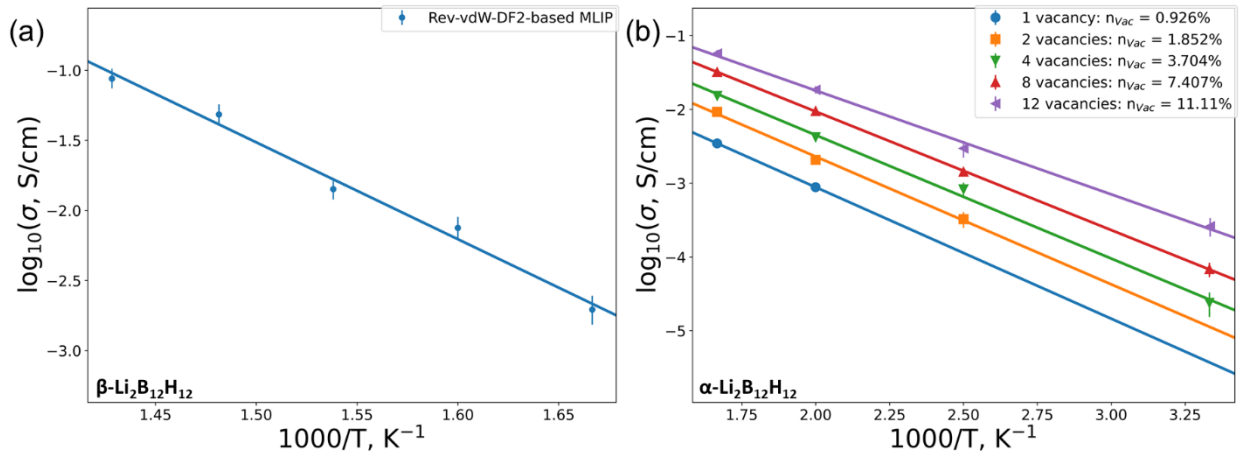


Рисунок I.8. Зависимость ионной проводимости от температуры, рассчитанная с помощью потенциала на основе rev-vdW-DF2 для: (а) высокотемпературной фазы $\beta\text{-Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ без вакансий; и (б) для низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (Pa-3) с различной концентрацией вакансий.

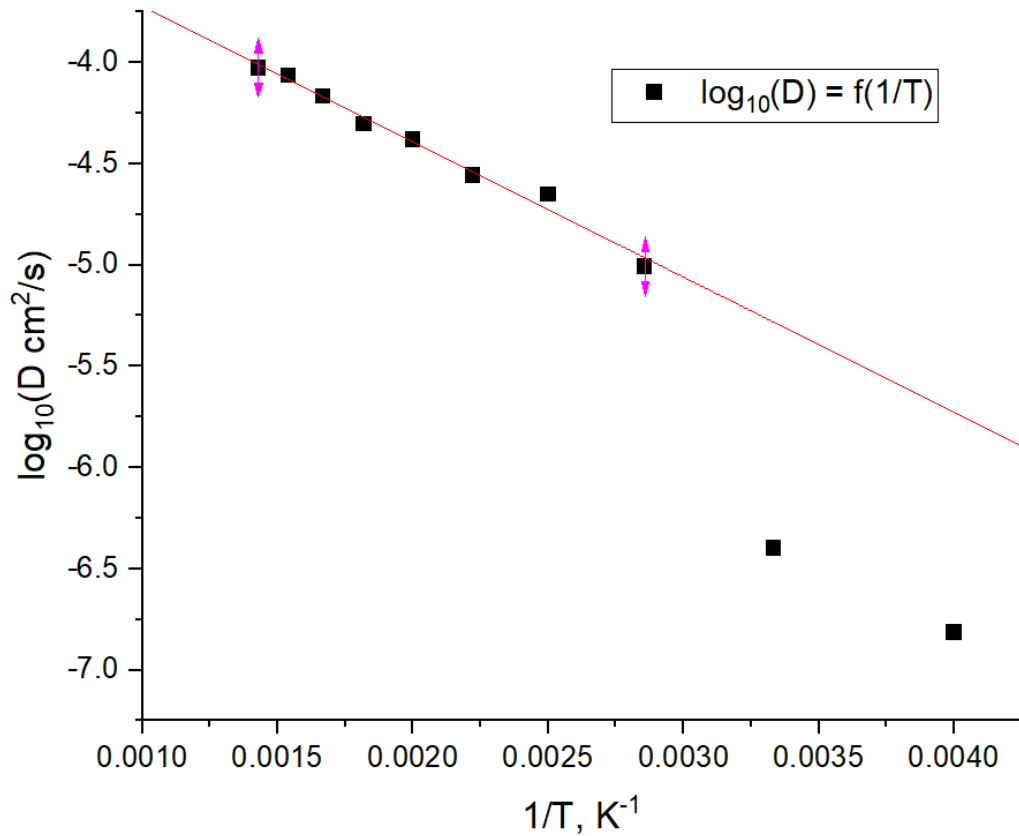


Рисунок I.9. Зависимость ионной проводимости от температуры, рассчитанная с помощью потенциала на основе PBE для $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ без вакансий.

Несмотря на то, потенциал на основе PBE не дает согласия с экспериментом, в отличие от результатов, полученных с rev-vdW-DF2 функционалом, полученные результаты позволяют нам сделать другой важный вывод. Рассчитанные нами значения ионной проводимости и коэффициентов диффузии (рис. I.9), а также барьеры активации диффузии находятся в хорошем согласии с предыдущими теоретическими работами [6], в которых расчеты выполнялись только в рамках теории функционала

плотности с функционалом PBE. Таким образом, построенный нами потенциал на основе PBE хорошо воспроизводит результаты теории функционала плотности в рамках PBE функционала.

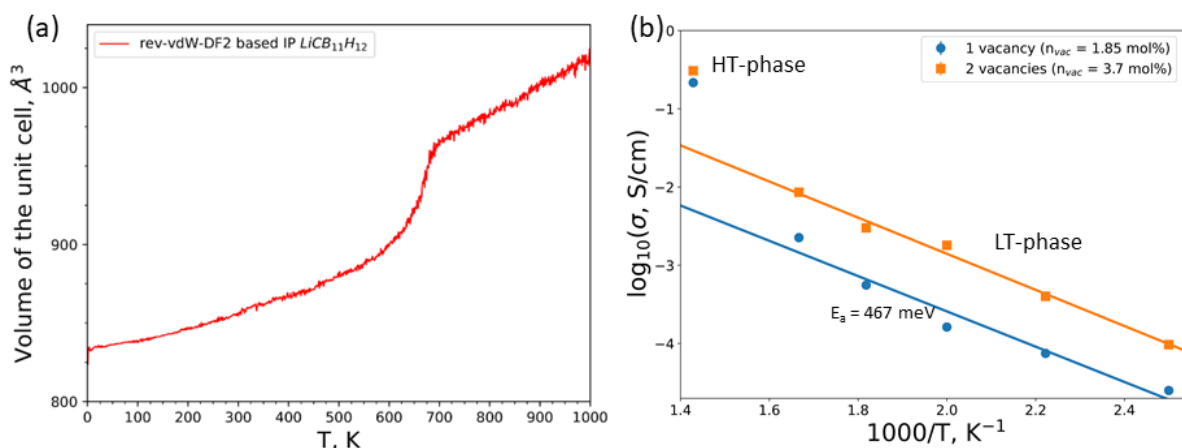


Рисунок I.10. (a) Зависимость объема от температуры в LiCB₁₁H₁₂; (b) Зависимость ионной проводимости от температуры при различной концентрации вакансий в LiCB₁₁H₁₂ (аппроксимация построена только для точек низкотемпературной фазы)

На основе функционала плотности rev-vdW-DF2 мы также построили потенциал машинного обучения для твердого электролита LiCB₁₁H₁₂ (используя тот же алгоритм), и провели расчеты температуры фазового перехода и значений ионной проводимости (Рис. I.10). Полученные нами значения также находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными величинами.

По итогам этой работы можно сделать важные выводы, а именно:

1. Процедура построения потенциала машинного обучения позволяет получать потенциалы, которые с хорошей точностью воспроизводят результаты расчетов в рамках теории функционала плотности, как для валидационного набора данных, так и для рассчитанных физических величин (температура фазового перехода, значения коэффициентов диффузии, активационные барьеры диффузии). Важным преимуществом потенциалов машинного обучения является возможность проводить моделирование для больших систем (несколько тысяч атомов) на больших временных интервалах (несколько наносекунд).
2. Сопоставление экспериментальных фононных спектров и рассчитанных в рамках теории функционала плотности является хорошим критерием для выбора функционала, на основе которого производится обучение потенциала машинного обучения. Потенциалы машинного обучения, натренированные на подходящих функционалах ТФП позволяют рассчитывать физические величины (параметры решетки, температуры фазовых переходов, значения ионной проводимости, коэффициентов диффузии, барьеров активации диффузии) в хорошем согласии с экспериментом, могут использоваться для предсказания свойств материалов и объяснения механизмов процессов на наноуровне.
3. Наша работа устраняет существовавшие разногласия между экспериментальными и теоретическими работами, посвященным данному классу твердых электролитов.

Часть 2. Соединения Li-Ge

Мы начали изучение германиевых соединений щелочных металлов с бинарной системы Li-Ge. Перед расчетами ионной проводимости в системах Li-Ge мы провели исследование известных стабильных и метастабильных соединений Li-Ge. Вычислительные базы данных содержат различную информацию об устойчивости структур данного состава. Например, в базе данных OQMD Li_5Ge_2 выглядит стабильным, а в базах данных Materials Project и AFLOW эта структура отсутствует вообще. Чтобы понять, какие соединения являются термодинамически стабильными, мы произвели квантово-химические вычисления для всех известных соединений состава Li-Ge. Кроме того, провели расчеты USPEX с целью предсказания ранее неизвестных структур Li-Ge. Термодинамическую фазовую устойчивость систем оценивали по фазовым диаграммам в координатах (энергия образования–состав) (выпуклые оболочки, convex hull). Между точками $(x, E_f/\text{атом}) = (0, 0); (1, 0)$ построена выпуклая оболочка. Фазы, расположенные на выпуклой оболочке, устойчивы к распаду на элементарные Li и Ge или другие соединения Li-Ge. Энергия образования определяется как:

$$\Delta E(\text{Li}_x\text{Ge}_y) = \frac{E(\text{Li}_x\text{Ge}_y) - xE(\text{Li}) - yE(\text{Ge})}{x + y} \quad (4)$$

где при 0 К, E – полная внутренняя энергия, включающая энергию нулевых колебаний, а при конечной температуре – свободная энергия Гиббса.

Выпуклые оболочки, показывающие все стабильные соединения (и низкоэнергетические метастабильные фазы), рассчитанные с учетом энергии нулевых колебаний и без учета энергий нулевых колебаний показаны на рис. II.1 и II.2, соответственно. Мы учли энтропийный вклад в термодинамическую стабильность. Для этого мы использовали метод суперячеек и квазигармоническое приближение, (метод, реализованный в пакете Phonopy), для расчета колебательных частот и вклада энтропии в свободную энергию Гиббса. Динамическая стабильность всех структур (как стабильных, так и метастабильных) была подтверждена отсутствием мнимых колебательных частот (см. рис. II.3 и II.4).

Мы определили, что термодинамически стабильными являются семь фаз: Ge (Fd-3m), LiGe ($I4_1/a$), Li_7Ge_3 ($P3_212$), $\text{Li}_{13}\text{Ge}_4$ (Cmmm), $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ (I-43d), $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ (F-43m), Li (Im-3m). Фаза Li_5Ge_2 , согласно нашим вычислениям, является метастабильной, но располагается очень близко к выпуклой оболочке (0.8 мэВ/атом при 0 К и 1.7 мэВ/атом при 300 К), однако в расчетах без энергии нулевых колебаний оказывается термодинамически стабильной. Фаза $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ также оказывается очень близкой к выпуклой оболочке (2 мэВ/атом и 15 мэВ/атом при 0 К и 300 К, соответственно). Используя алгоритм USPEX, мы также смогли более точно определить структуру $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$. Соединение $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$, найденное ранее экспериментально, в наших расчетах является метастабильным, но также находится очень близко к выпуклой оболочке (10 мэВ/атом и 5 мэВ/атом при 0 К и 300 К, соответственно). Все низколежащие метастабильные фазы могут быть стабилизированы кинетически, и могут играть роль в обратимых процессах циклирования (литиирование-делитиирования), а также образоваться на поверхности анода в твердых межфазных слоях.

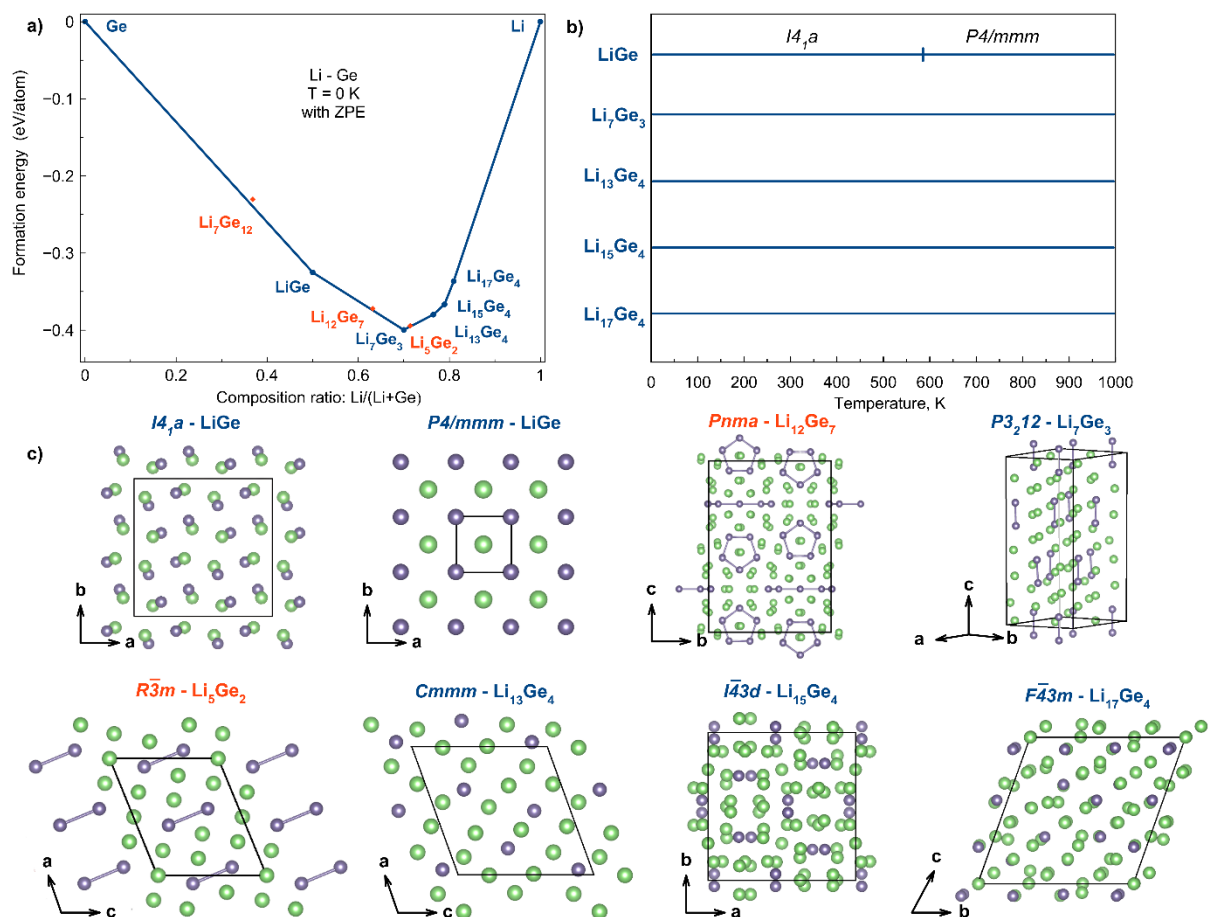


Рисунок II.1. (a) Рассчитанная выпуклая оболочка системы Li-Ge при $T=0$ K с учетом энергий нулевых колебаний, синие кружки представляют стабильные соединения, красные ромбы — метастабильные структуры. (b) Фазовая диаграмма состав-температура. (c) Кристаллические структуры рассматриваемых соединений Li-Ge, зеленые атомы и фиолетовые атомы представляют собой Li и Ge соответственно.

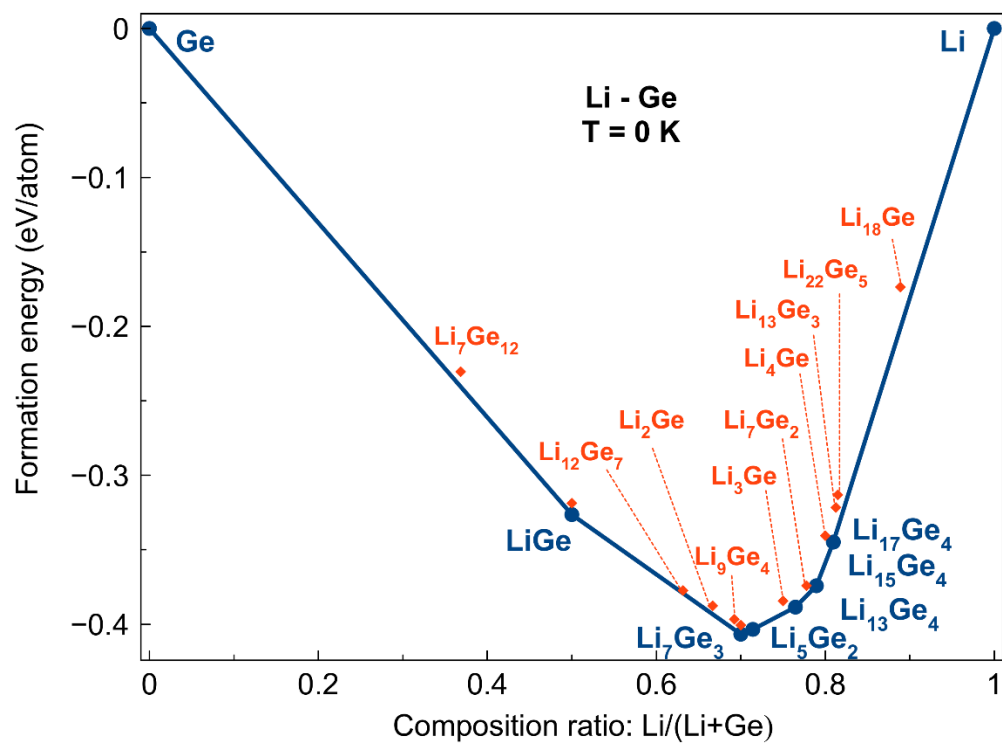


Рисунок 11. Рассчитанная выпуклая оболочка системы Li-Ge при T = 0 K без учета энергий нулевых колебаний.

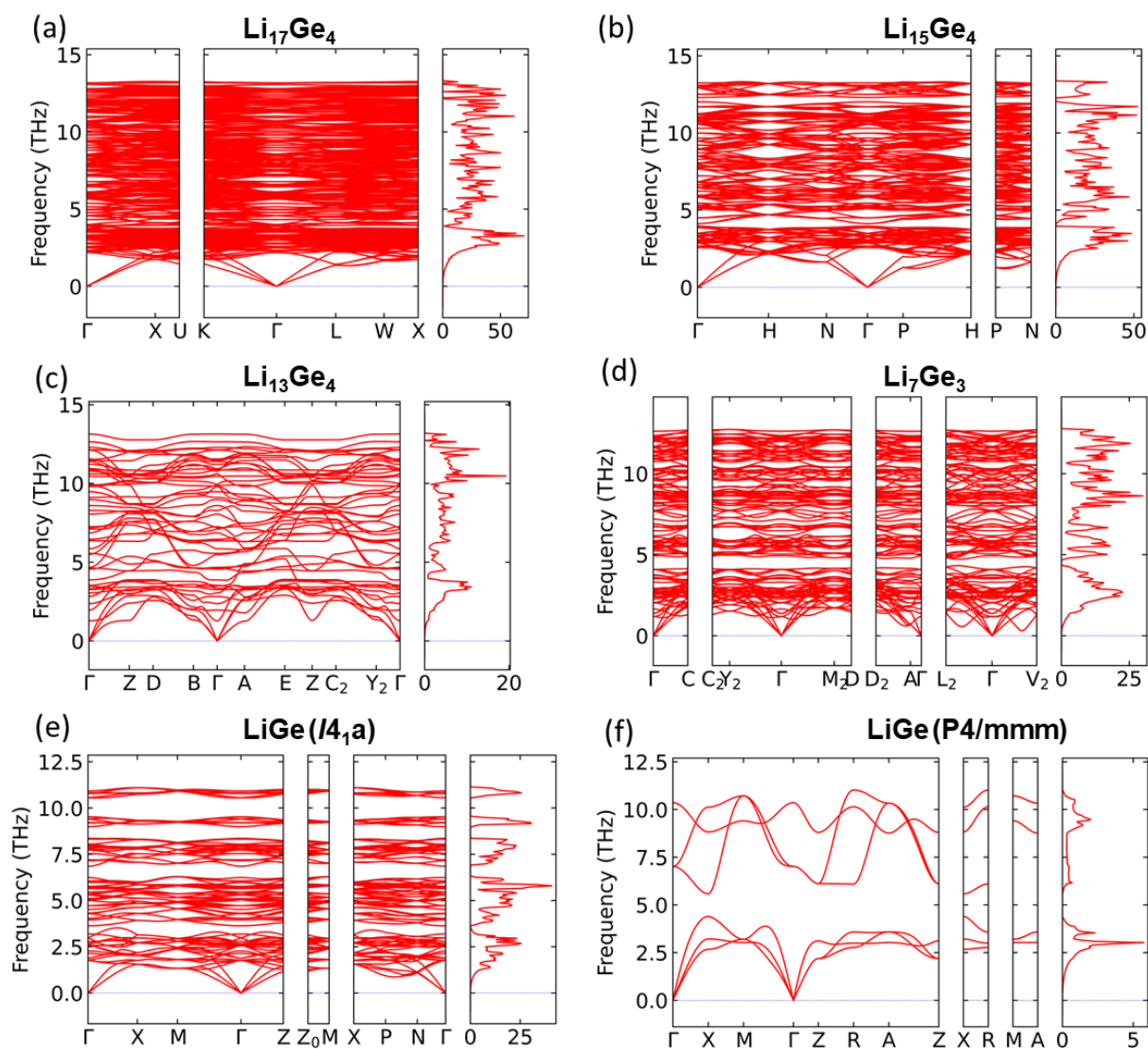


Рисунок 12. Кривые дисперсии фононов, рассчитанные для стабильных структур Li-Ge.

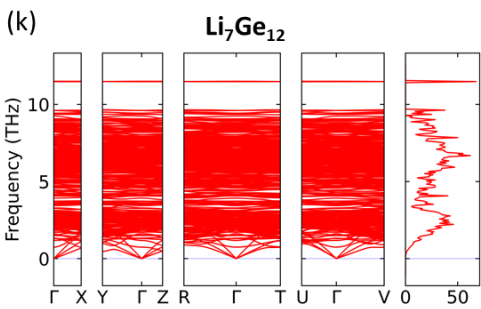
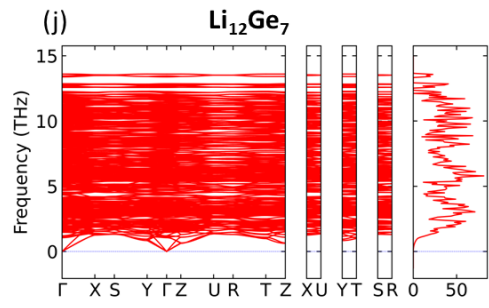
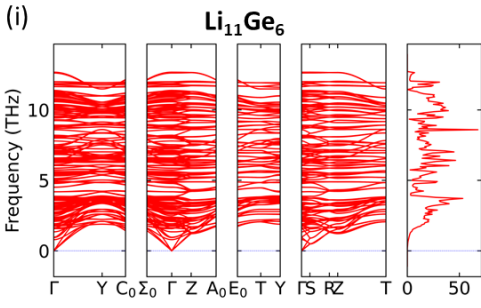
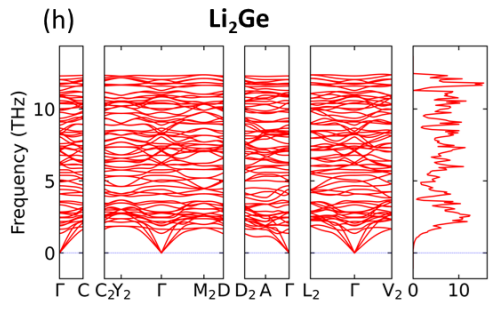
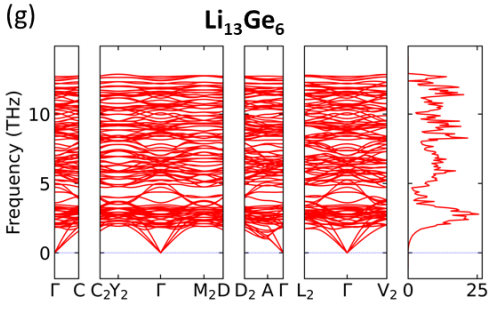
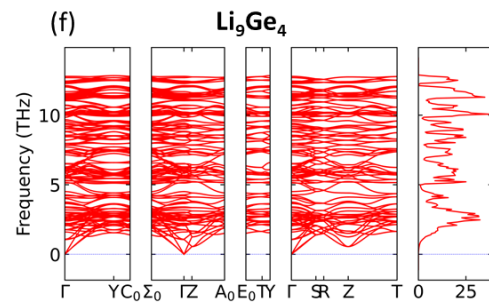
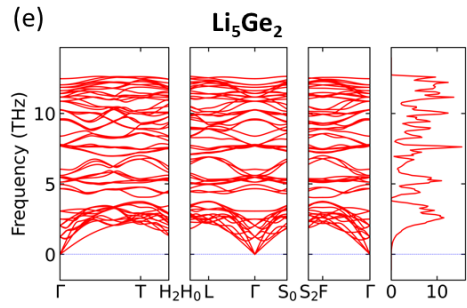
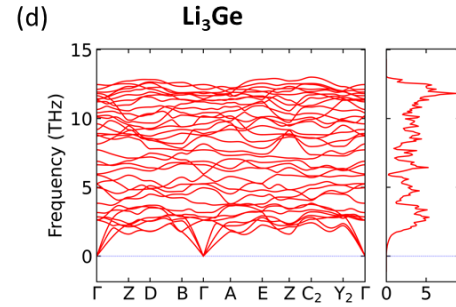
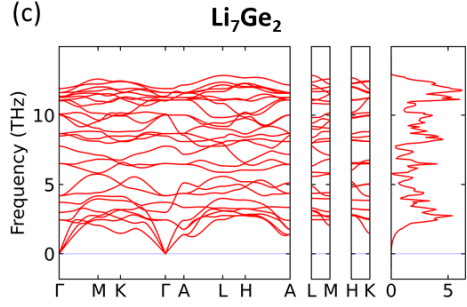
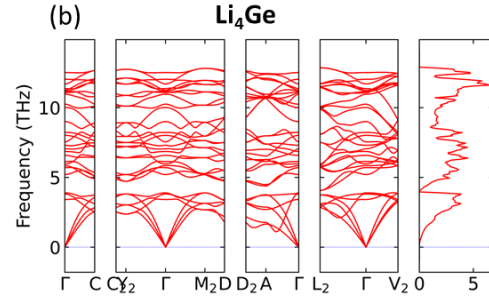
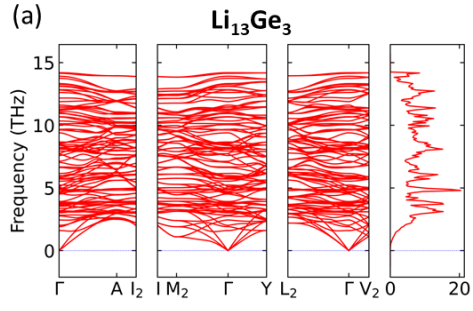
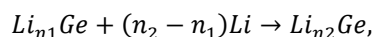


Рисунок 13. Кривые дисперсии фононов, рассчитанные для метастабильных структур Li-Ge.

Электрохимический потенциал – важный параметр электродных материалов в металл-ионных аккумуляторах. Если для двух стабильных соединений $Li_{n1}Ge$ и $Li_{n2}Ge$ протекает реакция на пути литирования:



Тогда средний потенциал может быть рассчитан по формуле:

$$V = -\frac{\Delta G}{q(n_2 - n_1)} = -\frac{G(Li_{n2}Ge) - G(Li_{n1}Ge)}{q(n_2 - n_1)} + \frac{G(Li)}{q}, \quad (5)$$

Где $G = E + pV - TS$ – свободная энергия Гиббса, q – заряд иона лития.

На рис. П.5 показаны рассчитанные нами средние электрохимические потенциалы для стабильных соединений в системе Li-Ge.

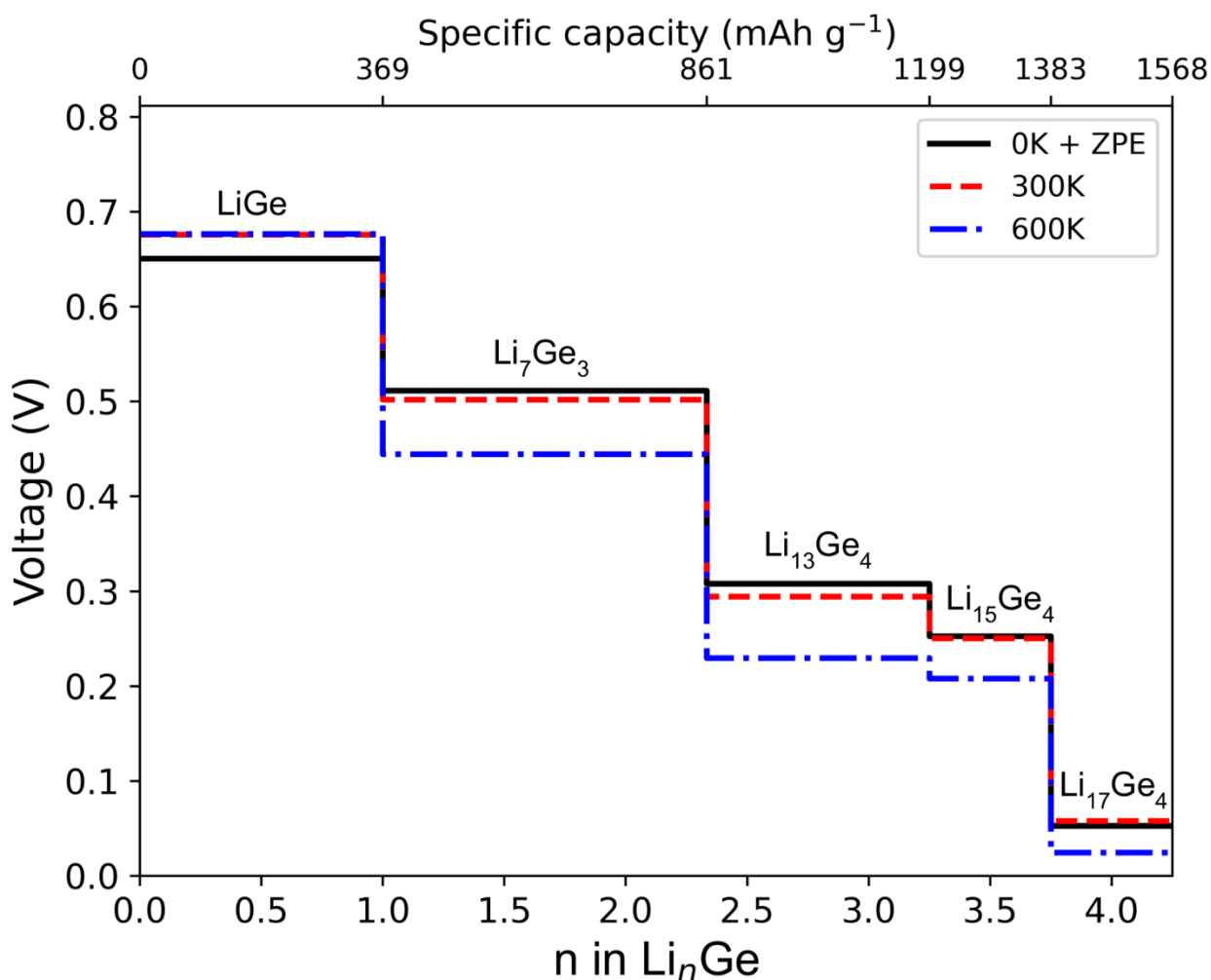


Рисунок 14 Электрохимический потенциал относительно металлического лития, рассчитанный для стабильных соединений Li-Ge.

Для стабильных и метастабильных соединений в системе Li-Ge мы построили потенциал машинного обучения и провели расчет ионной проводимости и значений активационных барьеров.

Построение потенциала машинного обучения для многокомпонентной системы представляет собой несколько более сложную процедуру, по сравнению с описанной выше. На рис. II.6 изображена схема построения потенциала машинного обучения для многокомпонентной системы. Отличия данной схемы от однокомпонентной схемы заключаются в наборе данных для тренировочной выборки, а именно: первопринципная молекулярная динамика (AIMD) для предобучения и классическая молекулярная динамика во время активного обучения выполняется параллельно для всех структур в многокомпонентной системе. Происходит обучение одного потенциала одновременно для всех структур в системе, а критерием выхода из цикла активного обучения является отсутствие для всех конфигураций во всех структурах коэффициентов экстраполяции больше 11. На рис. II.7 представлены результаты валидации для энергий и сил.

Благодаря молекулярной динамике, с построенным потенциалом машинного обучения, мы обнаружили, что большинство структур имеют высокую ионную проводимость около $10^{-2} - 10^{-1}$ См/см при комнатной температуре (см рис II.8.) . Однако обе фазы LiGe, а также Li_9Ge_4 и $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ уступают по ионной проводимости другим структурам, при этом диффузия зависит от наличия вакансий; реакции с этими соединениями могут быть лимитирующими в литировании/делитации. Исследование путей диффузии лития в литий-германиевых соединениях (рис. II.9) показало, что концентрация атомов лития в структуре определяет топологию сети диффузионных каналов. Связи германия можно описать в рамках концепции Цинтля-Клемма и правила 8-N. Чистый германий имеет $4 = 8 - 4$ ковалентных связей. Каждый атом лития отдает один электрон германию, поэтому при $\text{Li/Ge} = 1$ германий имитирует фосфор, при $\text{Li/P} = 2$ германий имитирует серу, при Li/P германий имитирует галогены, а при $\text{Li/P} = 4$ германий изолирован от других атомов германия. В соединениях с высокой концентрацией лития германий окружен атомами лития и изолирован от других атомов германия, что приводит к трехмерной (3D) диффузии лития. В соединениях средней концентрации германий образует двухцентровые гантели Ge-Ge, а диффузия остается трехмерной, но плоскости, перпендикулярные гантельным линиям Ge-Ge, становятся более предпочтительными. В соединениях с низкой концентрацией лития германий начинает образовывать пятичленные кольца и звезды, а диффузия становится двумерной (2D) с прочно связанными атомами лития, которые не диффундируют в отличие от внешних атомов лития, ближайших к кольцам. Наши результаты показывают, что литий-германиевые соединения являются перспективными кандидатами в качестве твердотельных анодов, композитных анодов в литий-ионных или литий-металлических батареях, где важна высокая диффузия лития.

Результаты работы опубликованы в статье: Iosimovska A. V. et al. Thermodynamic stability and ionic conductivity in lithium-germanium binary system //Applied Physics Letters. – 2024. – Т. 124. – №. 16.

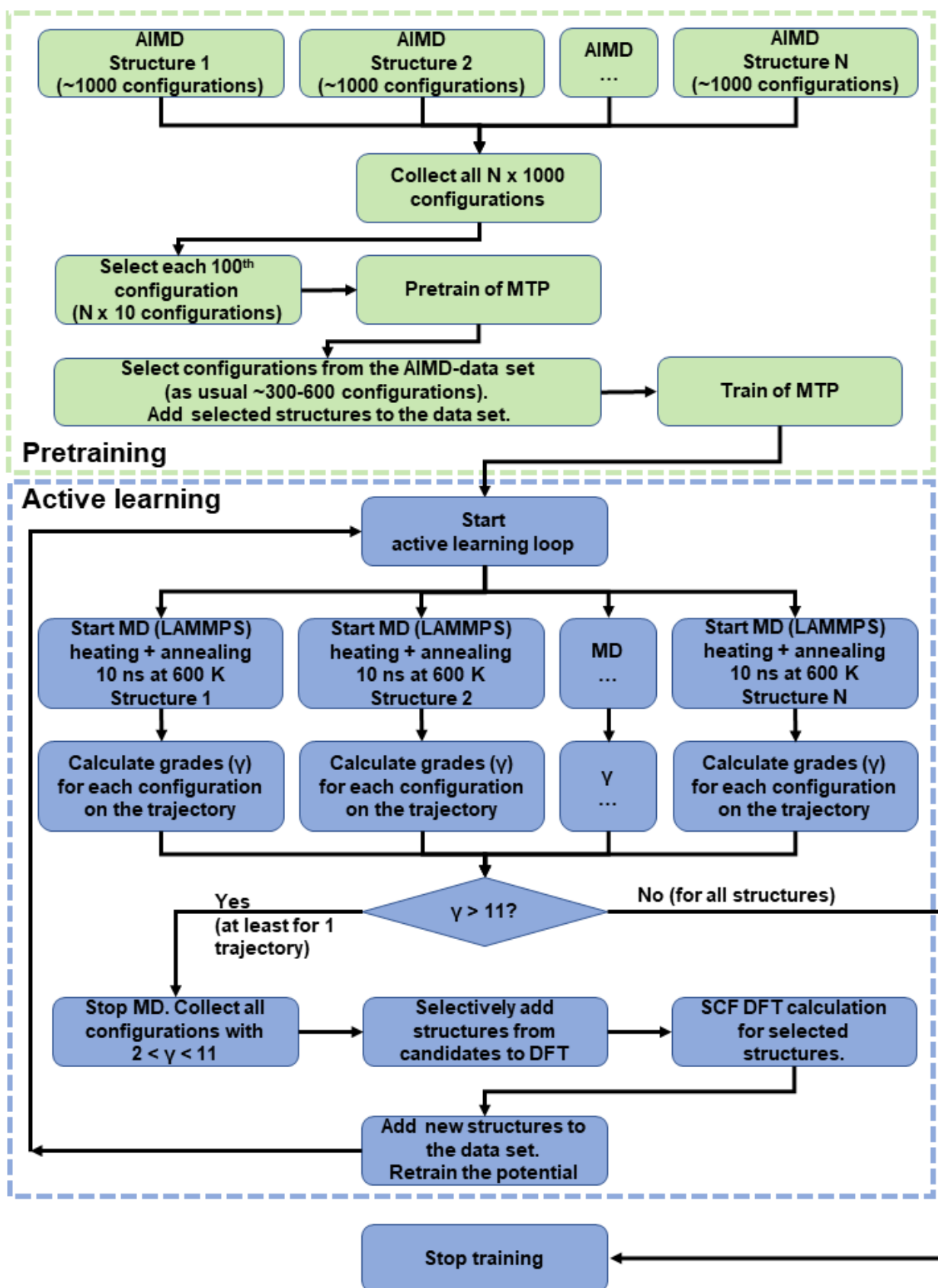


Рисунок 15. Схема построения потенциала машинного обучения для многокомпонентной системы.

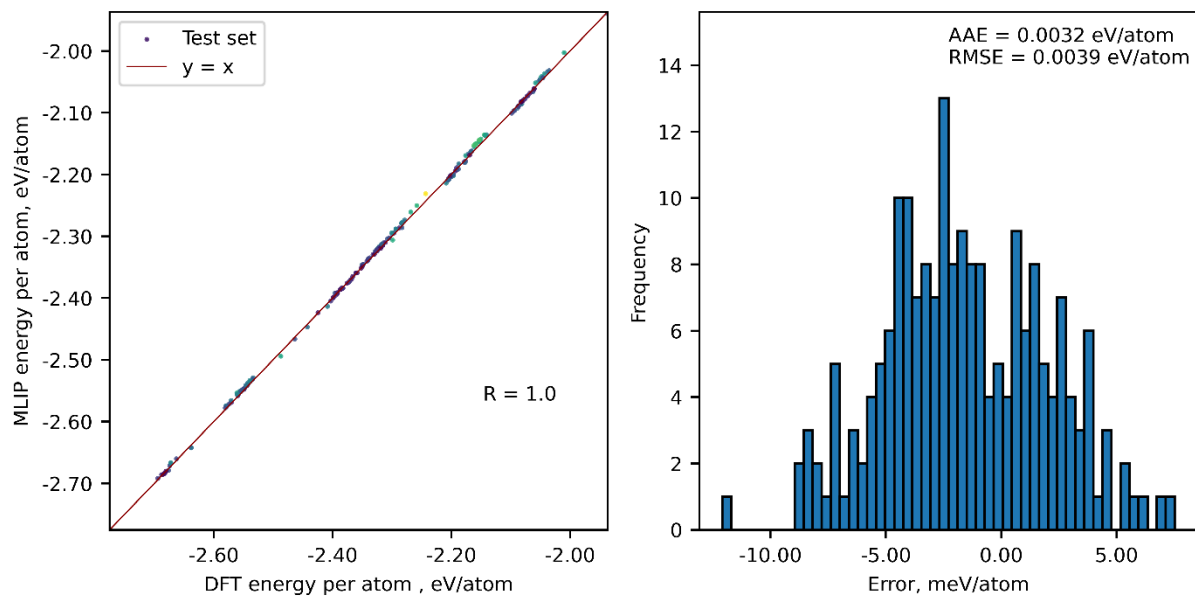


Рисунок 16а. Ошибки для валидационного набора структур (180 конфигураций) в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе rev-vdW-DF2 функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

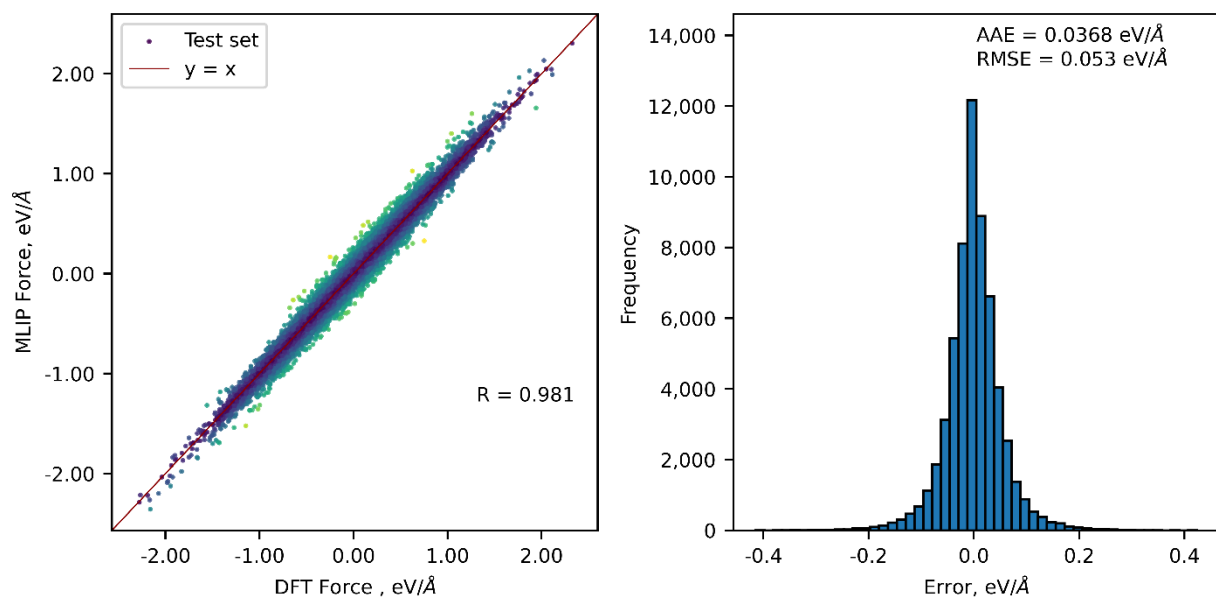


Рисунок II.7b. Ошибки для валидационного набора структур (180 конфигураций) в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе rev-vdW-DF2 функционала. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

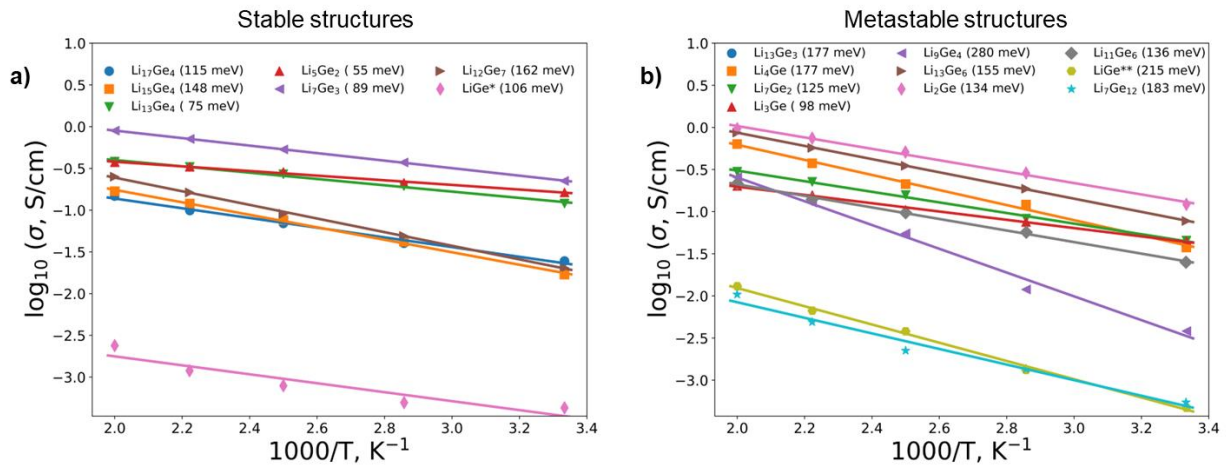


Рисунок 17. Рассчитанная ионная проводимость как функция от температуры для: (а) термодинамически стабильных и (б) метастабильных соединений в системе Li-Ge. (Стабильные и метастабильные соединения здесь определены без учета энергии нулевых колебаний).

По итогам этой работы получены следующие выводы:

1. Мы провели экстенсивный поиск бинарных структур Li-Ge и определили все термодинамически стабильные и метастабильные соединения. Мы учли энтропийный вклад в свободную энергию Гиббса и определили окна термической стабильности для всех фаз в данной системе. Наша работа устраняет все существующие противоречия между ранними работами и информацией, содержащейся в базах данных.
2. Мы проверили процедуру построения потенциала машинного обучения для многокомпонентной системы и подтвердили надежность данного подхода.
3. Мы показали, что все соединения в системе Li-Ge обладают повышенной ионной проводимостью, что делает такие соединения перспективными компонентами для материалов в полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторах. Кроме того, мы определили, что ионная проводимость при комнатной температуре в соединениях LiGe, Li7Ge12 и Li9Ge4 уступает остальным фазам данной системы, и реакции с участием данных фаз могут быть лимитирующими в обратимом процессе литирования-делитирования.

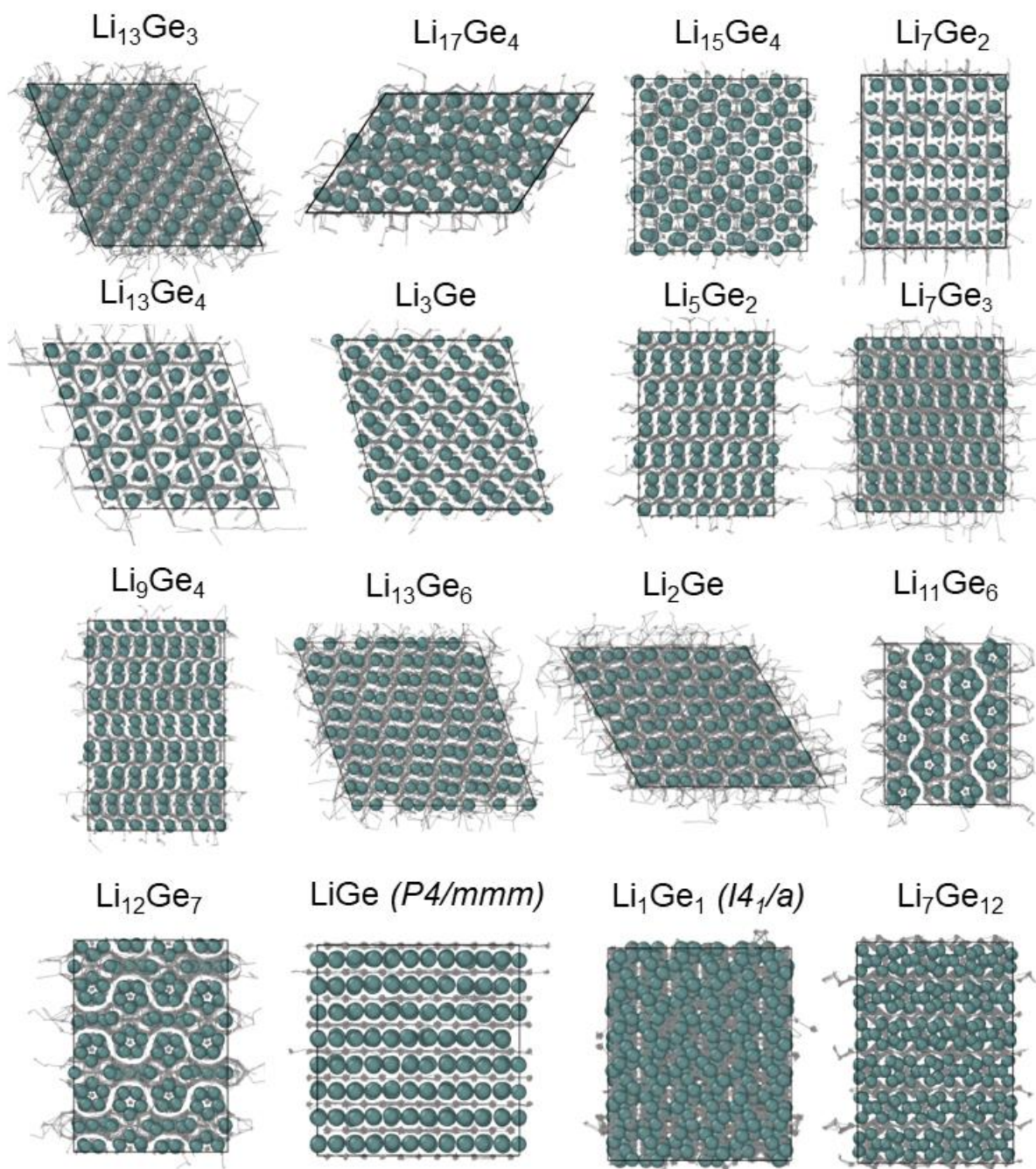


Рисунок 18. Траектории диффузии ионов лития, рассчитанные с помощью потенциала машинного обучения.

Часть 3. Соединения Na-Ge, K-Ge.

Мы продолжили исследование соединений германия и аналогично провели исследование бинарных систем Na-Ge и K-Ge. На рис. III.1 и рис. III.2 изображены выпуклые оболочки в данных бинарных системах, отображающие стабильные и метастабильные соединения. В системе Na-Ge, согласно нашим расчетам 4 термодинамически стабильные фазы: NaGe, $\text{Na}_{13}\text{Ge}_6$, Na_9Ge_4 и $\text{Na}_{15}\text{Ge}_4$. В системе K-Ge согласно расчетам 2 стабильных структуры: K_3Ge_{17} и KGe. Как и ранее, для всех термодинамически стабильных соединений и низколежащих метастабильных фаз мы провели расчет в квазигармоническом приближении колебательных частот для определения вклада энтропии в свободную энергию Гиббса. В системе Na-Ge было найдено что при увеличении температуры до 350 и 200 К становятся метастабильными структуры $\text{Na}_{13}\text{Ge}_6$ и $\text{Na}_{15}\text{Ge}_4$, соответственно. А в структуре Na_9Ge_4 происходит фазовый переход $\text{C2/m} \rightarrow \text{P6}_3/\text{mmc}$ (подробно на рисунке III.3). В системе K-Ge мы нашли фазовый переход KGe: $\text{P4-3n} \rightarrow \text{P1}$ при температуре 430 К, кроме того, мы нашли что фаза K_3Ge_{17} при температурах выше 200 К становится метастабильной, а при температурах выше 100 К термодинамически стабильной становится фаза K_4Ge_{23} (подробно на рисунке III.4).

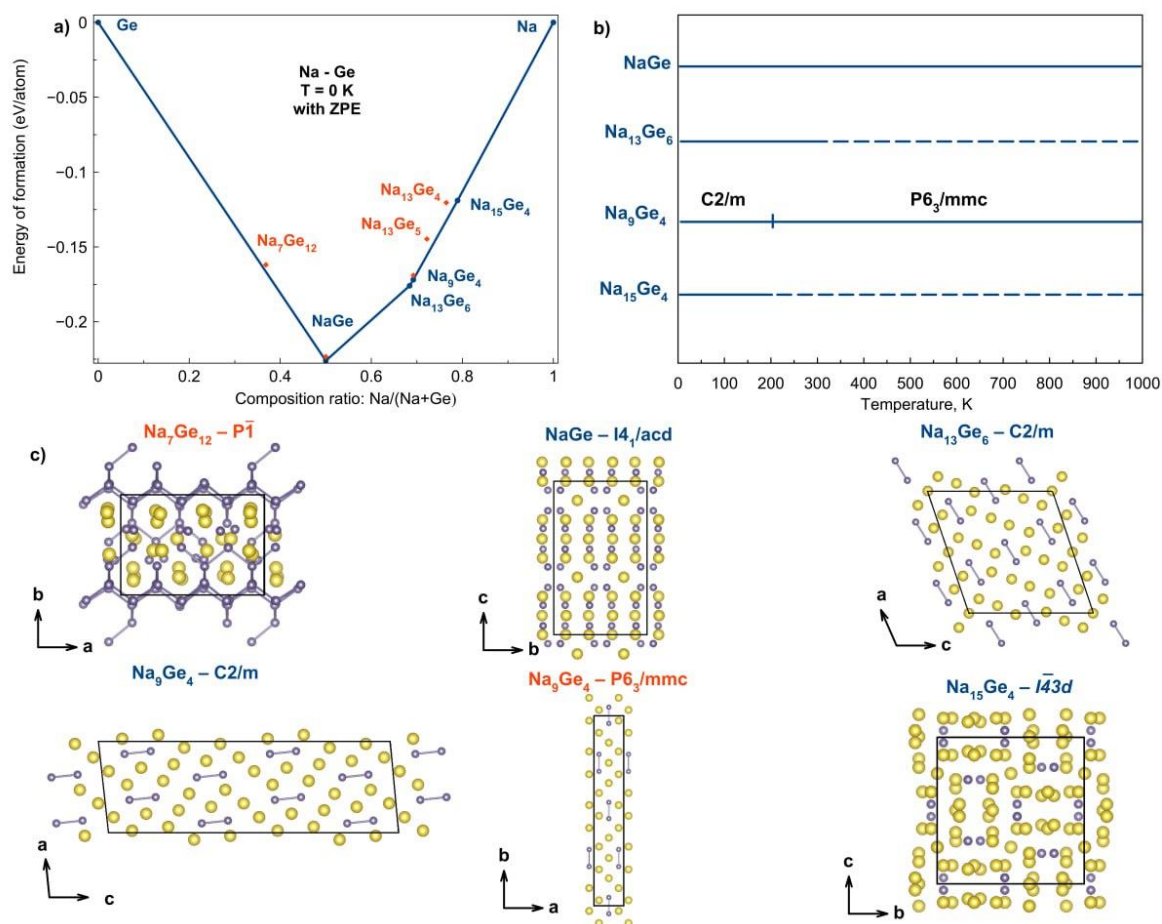


Рисунок III.1. (a) Рассчитанная выпуклая оболочка системы Na-Ge при $T=0$ К с учетом энергий нулевых колебаний, синие кружки представляют стабильные соединения, красные ромбы — метастабильные структуры. (b) Фазовая диаграмма состав-температура. (c) Кристаллические структуры рассматриваемых соединений Na-Ge, желтые атомы и фиолетовые атомы представляют собой Na и Ge соответственно.

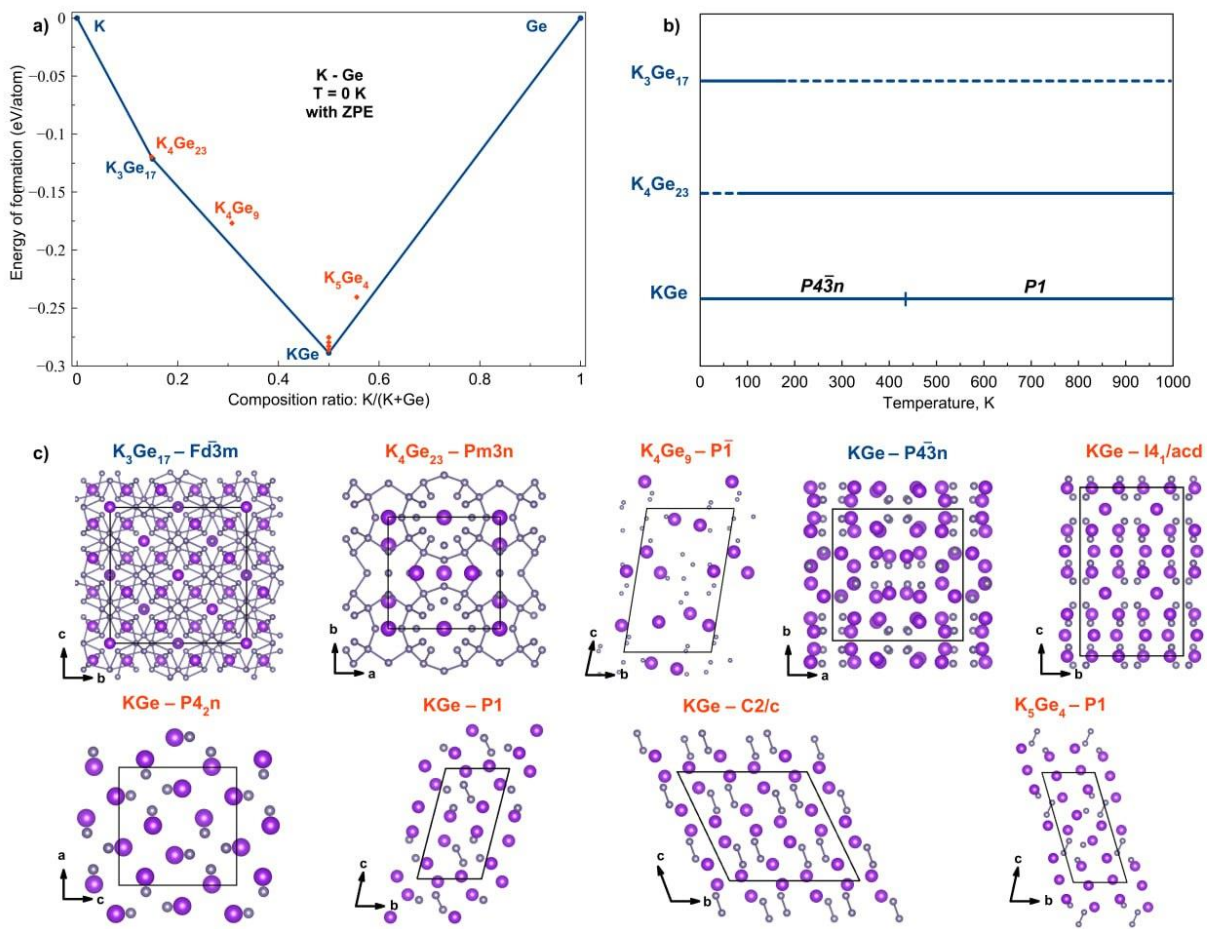


Рисунок III.2. (а) Рассчитанная выпуклая оболочка системы K-Ge при T=0 K с учетом энергий нулевых колебаний, синие кружки представляют стабильные соединения, красные ромбы — метастабильные структуры. (b) Фазовая диаграмма состав-температура. (c) Кристаллические структуры рассматриваемых соединений K-Ge.

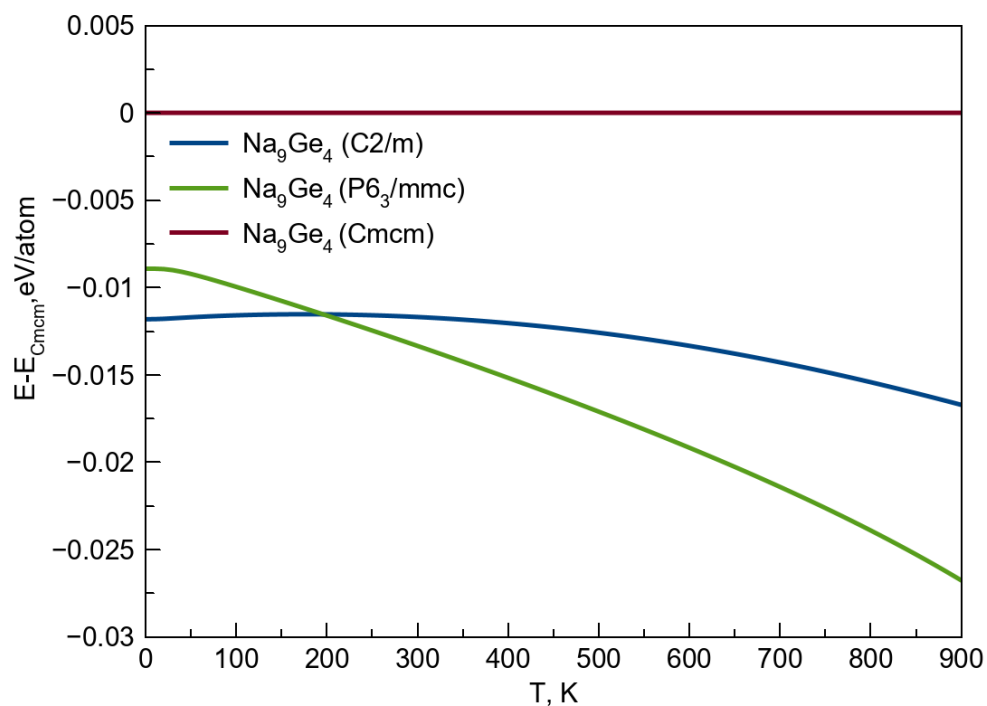


Рисунок III.3 Энергия образования фаз Na₉Ge₄.

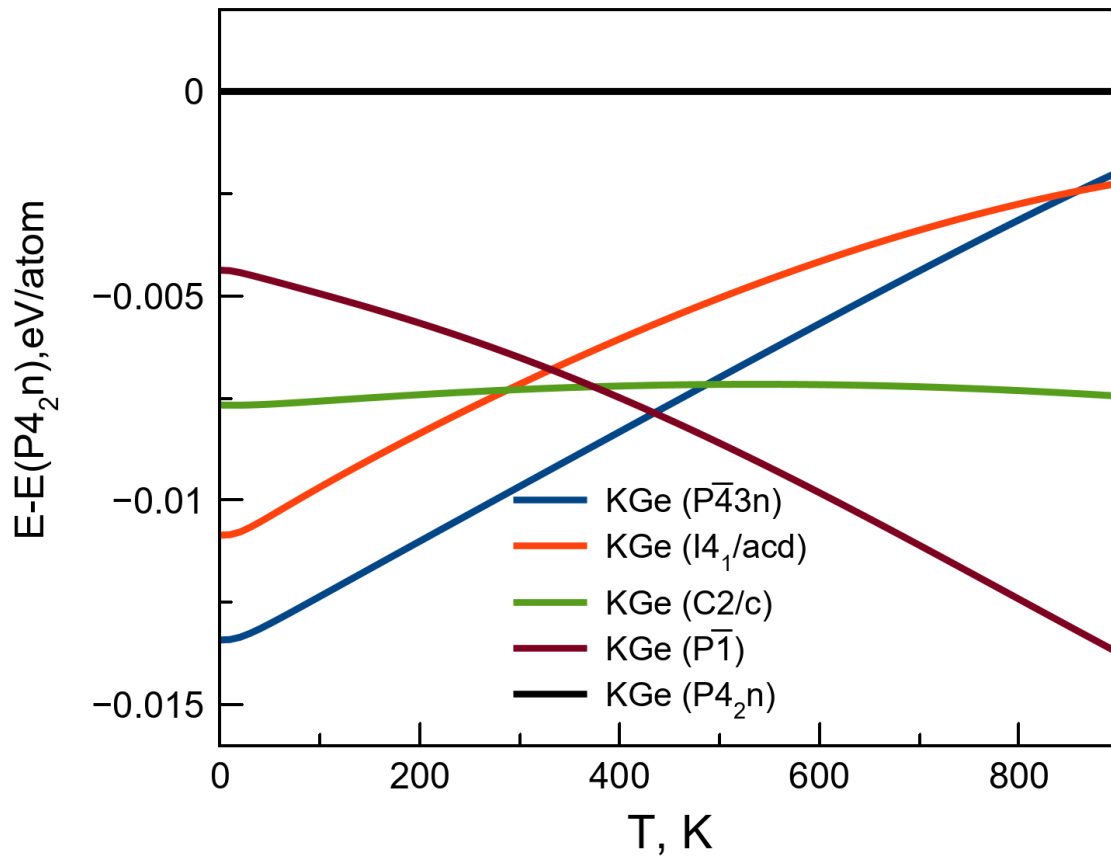


Рисунок III.4 Энергия образования фаз KGe.

В данный момент мы занимаемся построением потенциалов машинного обучения в бинарных системах Na-Ge и K-Ge для расчета ионной проводимости, и готовим статью для публикации, однако можем сделать предварительные выводы:

1. Мы изучили термодинамическую стабильность с учетом энтропийного вклада в свободную энергию Гиббса в бинарных системах K-Ge и Na-Ge, определили все термодинамически стабильные и метастабильные фазы, а также определили индуцированные температурой фазовые переходы.

Часть 4. Li-Ge-P, Na-Ge-P, K-Ge-P

Также мы рассмотрели тройные системы Li-Ge-S, Na-Ge-S, K-Ge-S. На рис. IV.1 – IV.3 показаны фазовые диаграммы трехкомпонентных систем из баз данных Materials project, OQMD и наших USPEX расчетов. В системе Li-Ge-S, согласно нашим расчетам, только структура Li_4GeS_4 является стабильной, что согласуется с данными из OQMD, однако в Materials project Li_2GeS_3 также является стабильной. Мы использовали данную структуру в наших расчетах, и она оказалась метастабильной (энергия над линией декомпозиции 0.03 eV). В системе Na-Ge-S данные из баз данных также имеются различия. В частности, в OQMD, в отличие от Materials Project имеется стабильная фаза Na_4GeS_4 , которая в наших расчетах также присутствует на фазовой диаграмме. Расчеты методом USPEX показали, что в системе Na-Ge-S существует еще одна структура которая не была известна ранее, $\text{Na}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{10}$. В данный момент мы детально изучаем эту структуру применительно ее перспектив использования в твердотельных электролитах. В системе K-Ge-S данные из Materials project и OQMD так же не совпадают, в OQMD имеется фаза K_2GeS_3 , которая в наших расчетах USPEX также является стабильной, в отличие от Materials Project.

В данный момент мы планируем построение потенциалов машинного обучения и проведение расчетов ионной проводимости после завершения расчетов ионной проводимости в соединениях Na-Ge и K-Ge.

По результатам изучения тройных систем Li-Ge-S, Na-Ge-S, K-Ge-S можно сделать вывод что информация из разных баз данных является неполной, и требуются дополнительные расчеты. Также нами с использованием метода USPEX найдена новая структура $\text{Na}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{10}$.

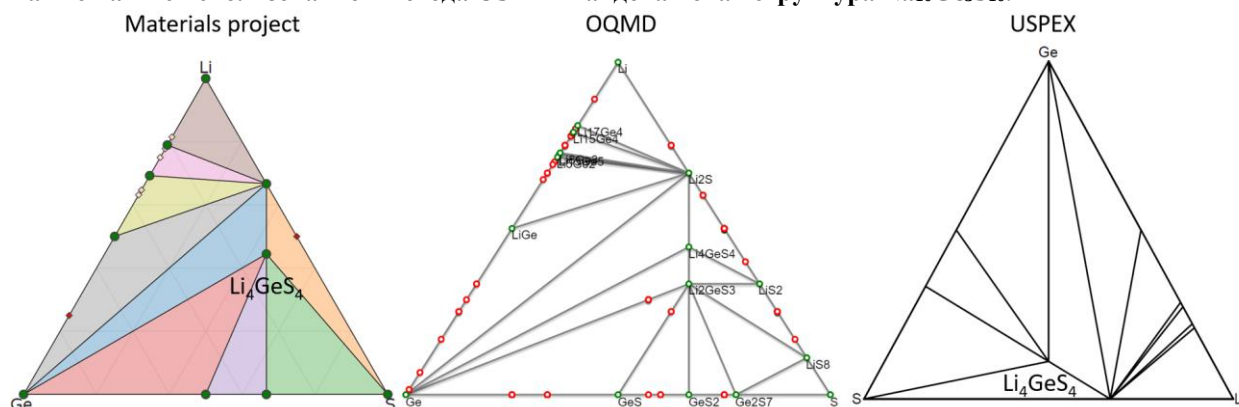


Рисунок IV.1 Фазовые диаграммы трехкомпонентной системы Li-Ge-S.

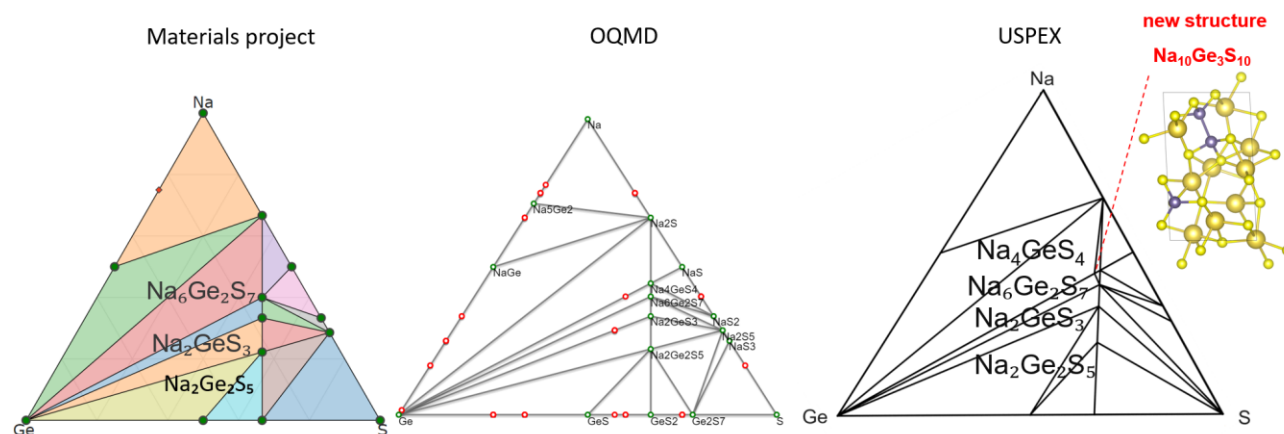


Рисунок IV.2 Фазовые диаграммы трехкомпонентной системы Na-Ge-S.

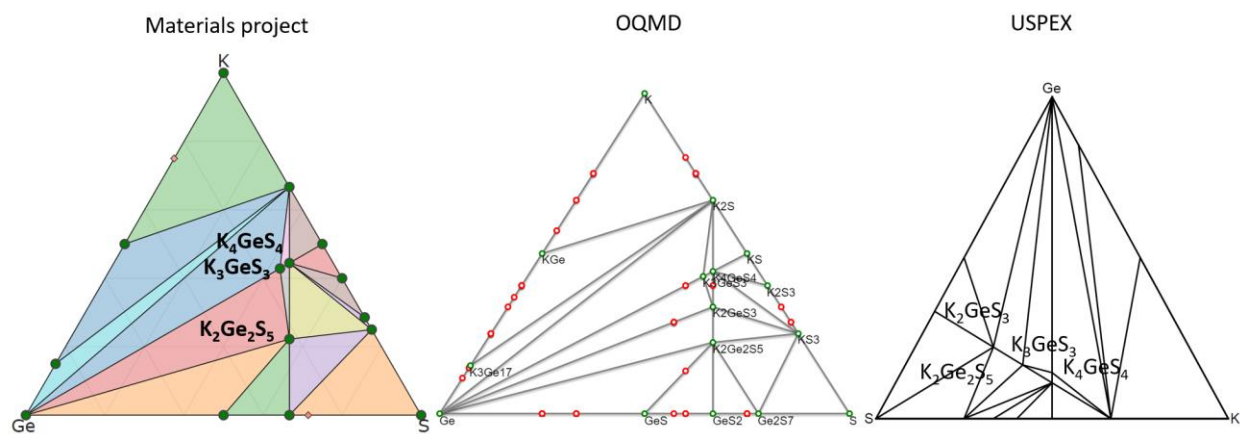


Рисунок IV.3 Фазовые диаграммы трехкомпонентной системы K-Ge-S.

Часть 5. Галогениды лития

Галогениды лития, такие как Li_3YCl_6 , Li_3YCl_6 привлекают внимание исследователей благодаря их высокой ионной проводимости (0.5 мСм/см и 1.7 мСм/см при комнатной температуре, соответственно [8]. Родственные соединения состава Li_3MHal_6 ($\text{M} = \text{In, Ga, La, Y, и др.}; \text{Hal} = \text{F, Cl, Br, I}$) привлекают также большое внимание [8-16]. Кроме того, недавнем исследовании (ноябрь 2023 г.) группы DeepMind компании Google [17] был применен искусственный интеллект для анализа примерно 421 тысячи структур, среди которых 381 тысяча новых, в том числе состава Li_3MHal_6 , что также привлекло и наше внимание. Многие из новых структур состава Li_3MHal_6 получены методом замены атома в известных ранее кристаллических структурах. Несмотря на то, что данные составы не соответствуют заявленным ранее в данном проекте составам, мы изучили ионную проводимость в данных системах, так как они представляют существенный интерес для разработки новых аккумуляторов с твердым электролитом и являются ранее не изученными.

Мы рассмотрели соединения состава Li_3MHal_6 трех пространственных групп: C2 (Li_3InCl_6 ; Li_3LaBr_6 ; Li_3GaCl_6 ; $\text{Li}_3\text{InBr}_3\text{I}_3$); C2m (Li_3LaBr_6); P-3c1 (Li_3InI_6 ; Li_3LaBr_6 ; Li_3LaCl_6 ; Li_3InF_6). Данные соединения выбраны нами, т.к. на основе наших предварительных расчетов они являются либо термодинамически стабильными, либо являются низкоэнергетическими метастабильными фазами. Как и ранее, для данных систем мы построили потенциалы машинного обучения (валидации потенциалов отражены на рис. V.4-V.9) и провели расчеты методом молекулярной динамики значений ионной проводимости. Ионные проводимости и активационные барьеры для данных структур показаны на рисунках V.1-V.3. В результате молекулярно динамического моделирования мы нашли, что все рассмотренные фазы обладают хорошей ионной проводимостью, превышающей 10^{-3} См/см. Мы нашли, что в соединении Li_3InF_6 ионная проводимость является наибольшей, а активационный барьер наименьшим. Соединения Li_3LaBr_6 , $\text{Li}_3\text{InBr}_3\text{I}_3$ также обладают примечательной ионной проводимостью согласно нашим расчетам. Данные соединения являются перспективными кандидатами на роль твердого электролита в полностью твердотельных аккумуляторах. Тем не менее требуется дополнительный анализ электрохимической и термической стабильности данных соединений. В настоящий момент мы продолжаем изучать этот класс соединений и готовим статью для публикации, однако делаем предварительные выводы:

1. Мы впервые рассмотрели соединения состава Li_3MHal_6 трех пространственных групп: C2 (Li_3InCl_6 ; Li_3LaBr_6 ; Li_3GaCl_6 ; $\text{Li}_3\text{InBr}_3\text{I}_3$); C2m (Li_3LaBr_6); P-3c1 (Li_3InI_6 ; Li_3LaBr_6 ; Li_3LaCl_6 ; Li_3InF_6). Все рассмотренные соединения обладают повышенной ионной проводимостью и являются перспективными кандидатами на использование в полностью твердотельных аккумуляторах с металлическим литием.

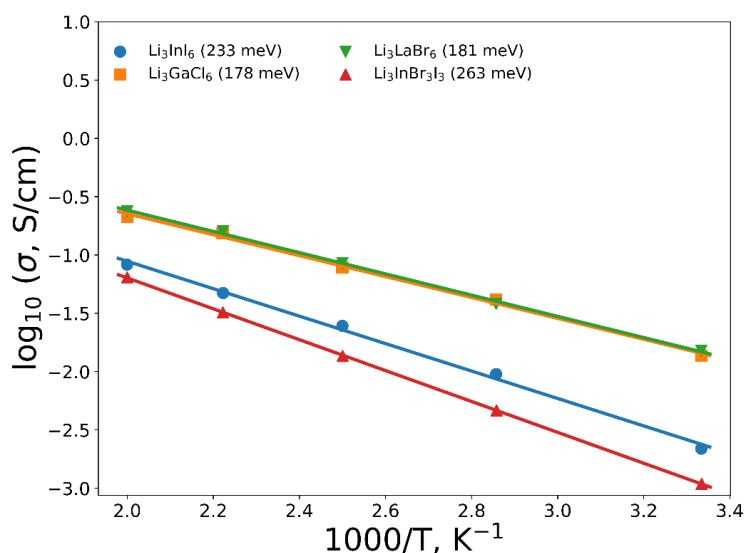


Рисунок V.1. Ионная проводимость как функция от температуры и активационные барьеры (указаны в скобках) для соединений Li_3MHal_6 с пространственной группой C2.

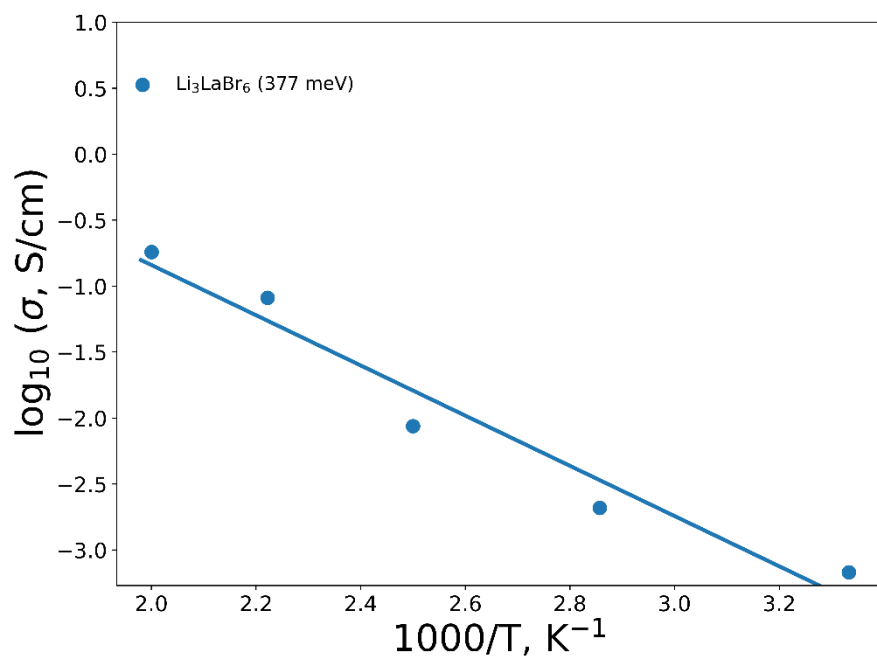


Рисунок V.2. Ионная проводимость как функция от температуры и активационные барьеры (указаны в скобках) для соединений Li_3MHal_6 с пространственной группой C2m.

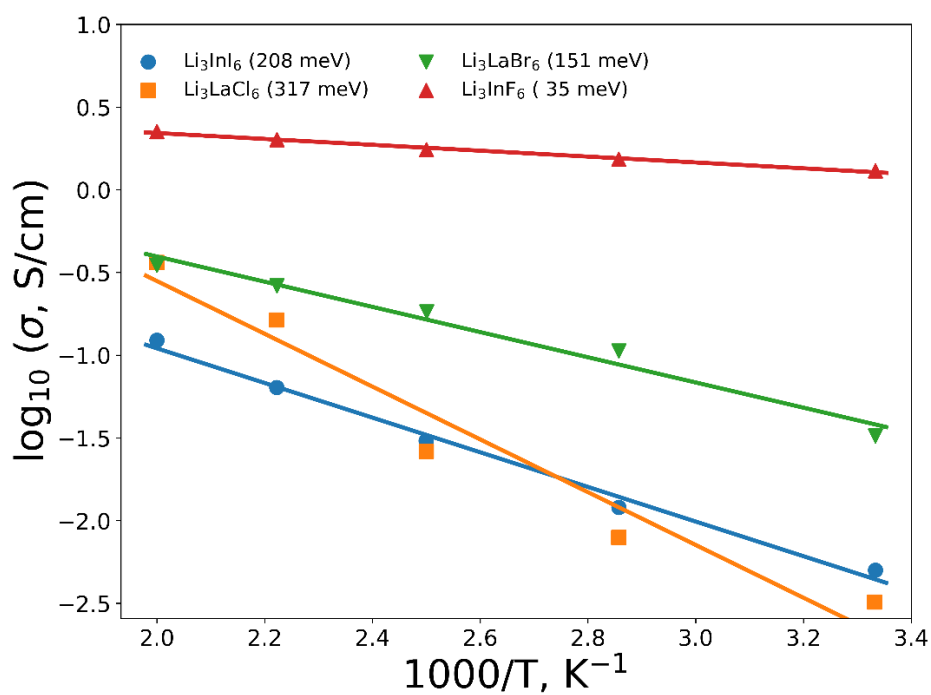


Рисунок V.3. Ионная проводимость как функция от температуры и активационные барьеры (указаны в скобках) для соединений Li_3MHal_6 с пространственной группой P-3c1

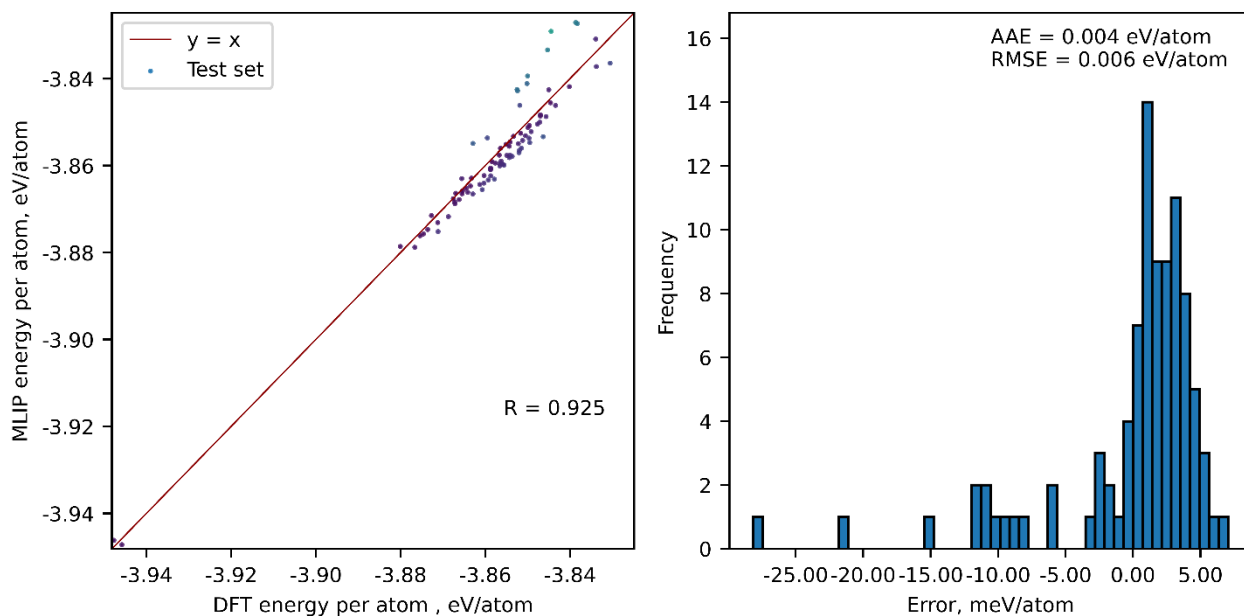


Рисунок V.4a. Ошибки для валидационного набора структур в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-La-Br. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

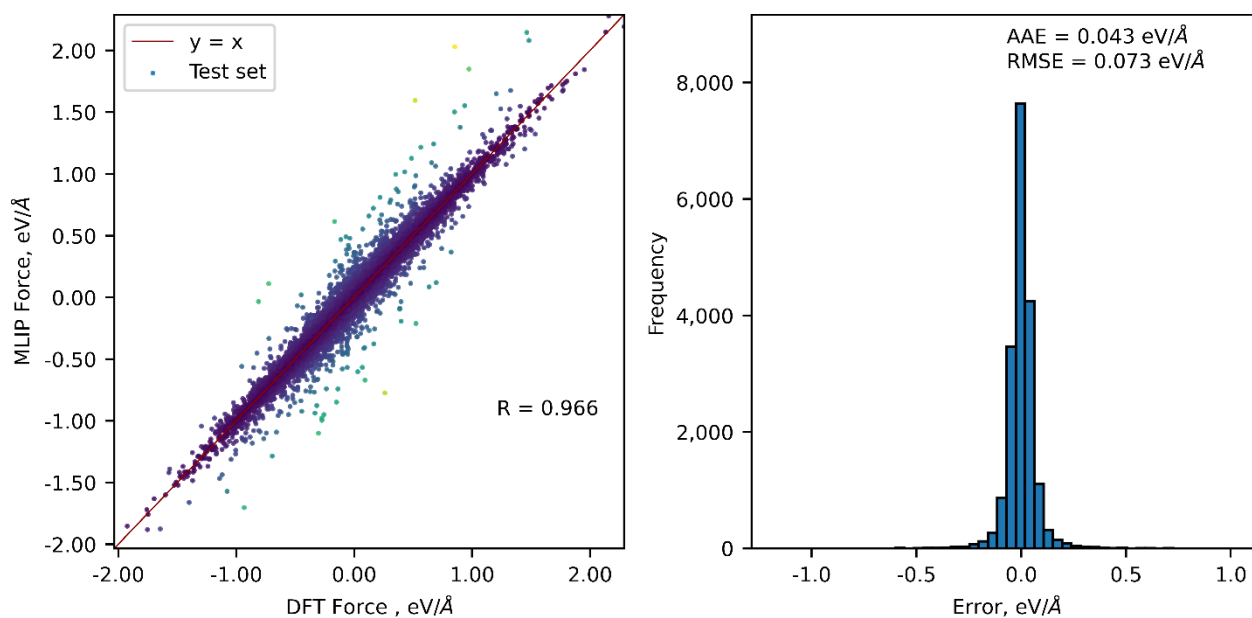


Рисунок V.4b. Ошибки для валидационного набора структур в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-La-Br. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

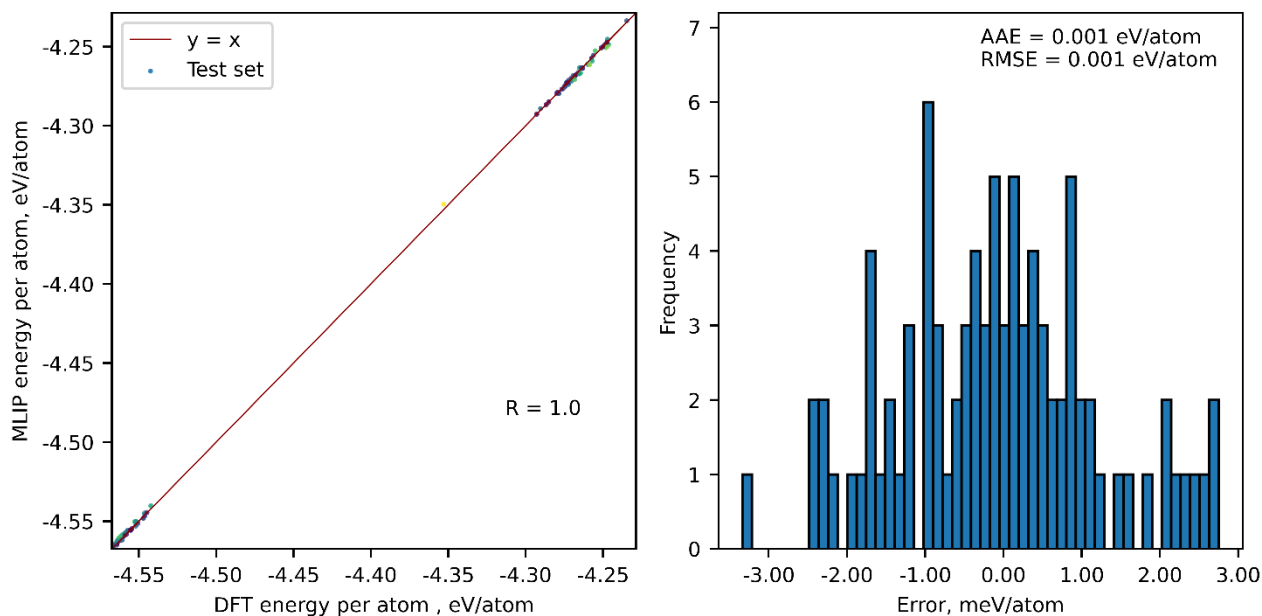


Рисунок V.5a. Ошибки для валидационного набора структур в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-La-Cl. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

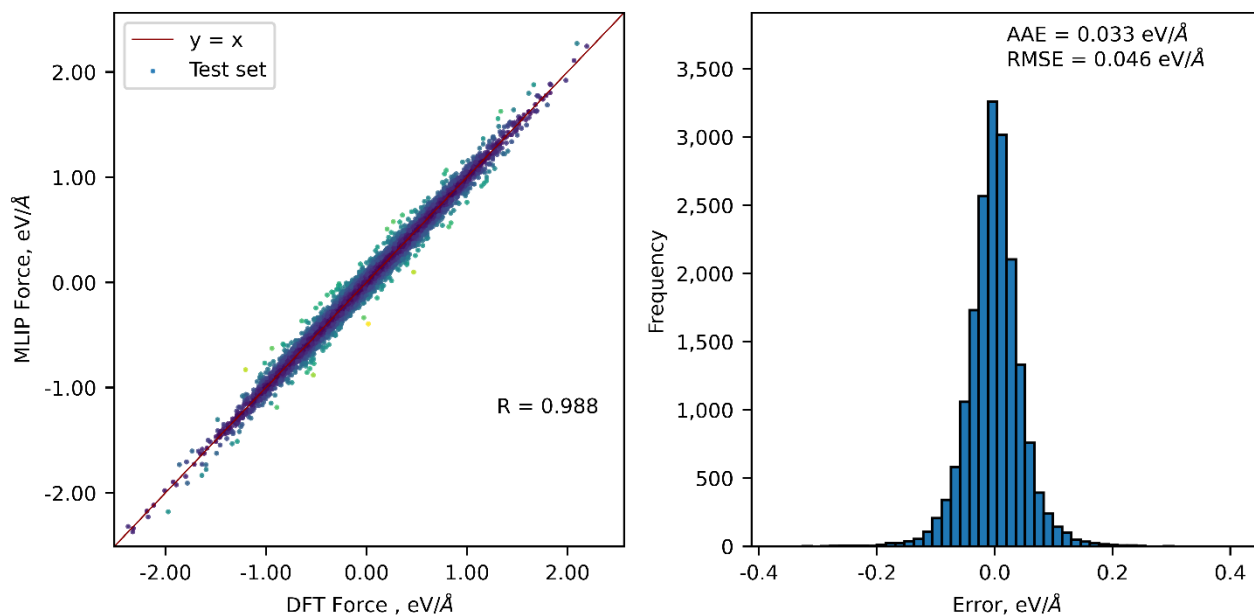


Рисунок V.5b. Ошибки для валидационного набора структур в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-La-Cl. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

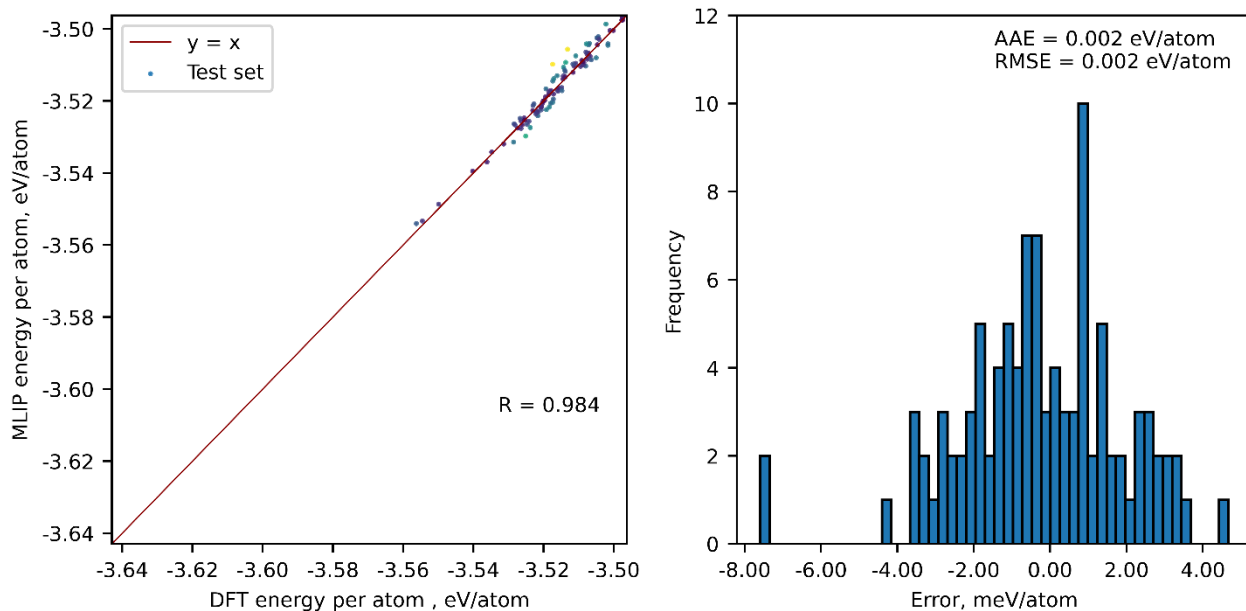


Рисунок V.6a. Ошибки для валидационного набора структур в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-Ga-Cl. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

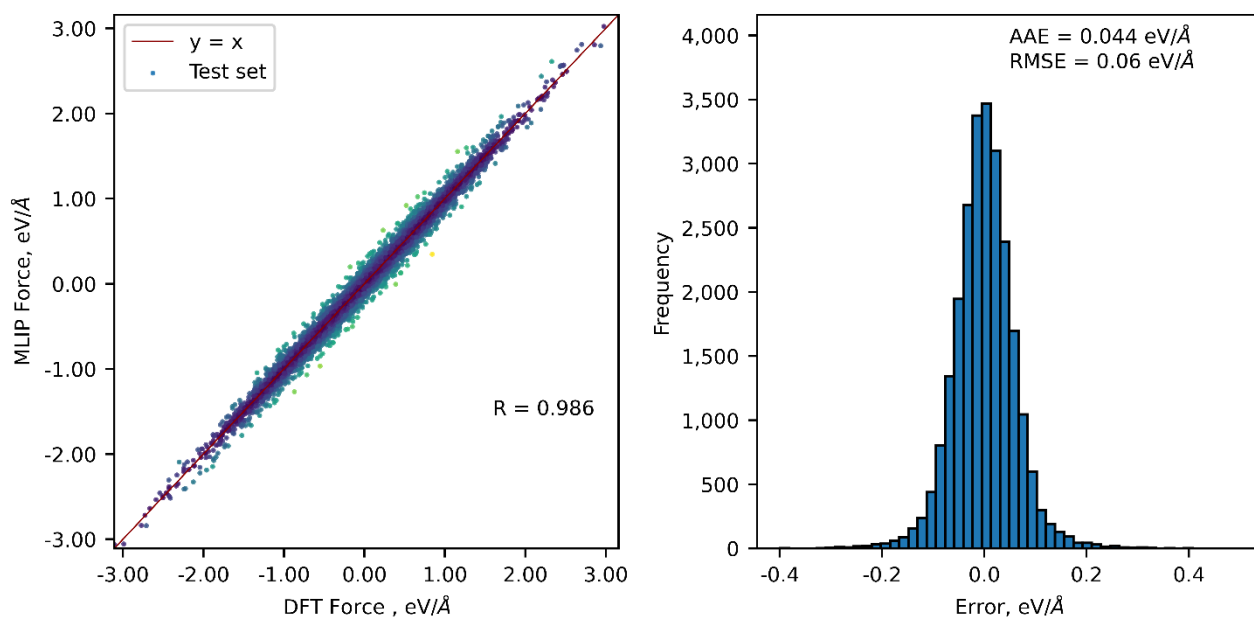


Рисунок V.6b. Ошибки для валидационного набора структур в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-Ga-Cl. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

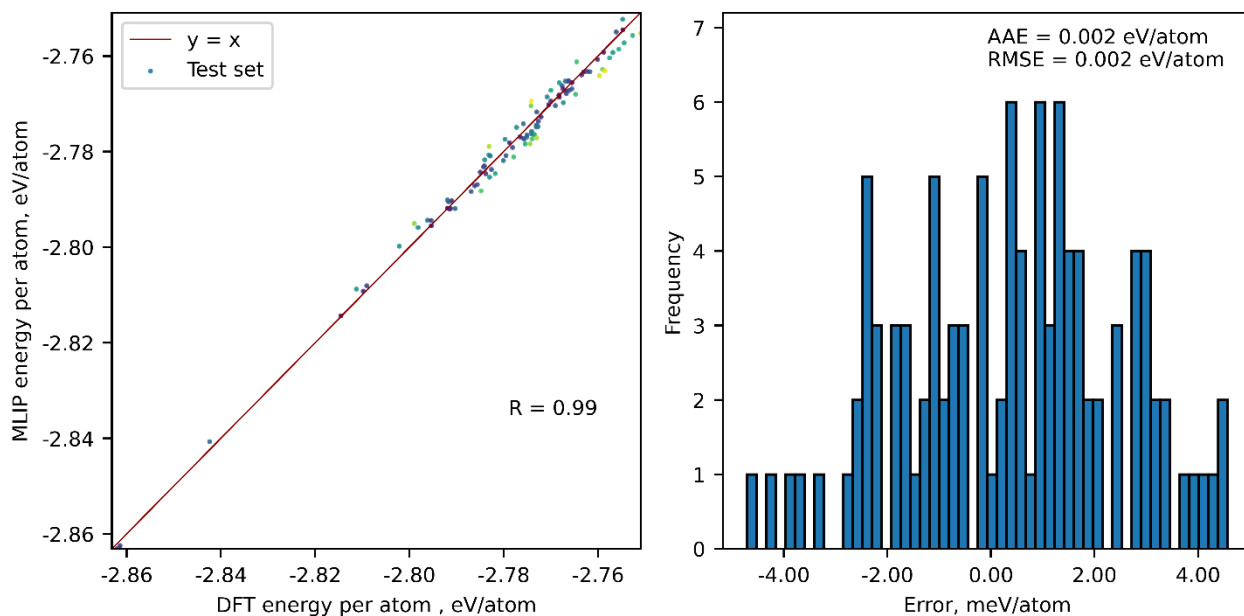


Рисунок V.7a. Ошибки для валидационного набора структур в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-In-I. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

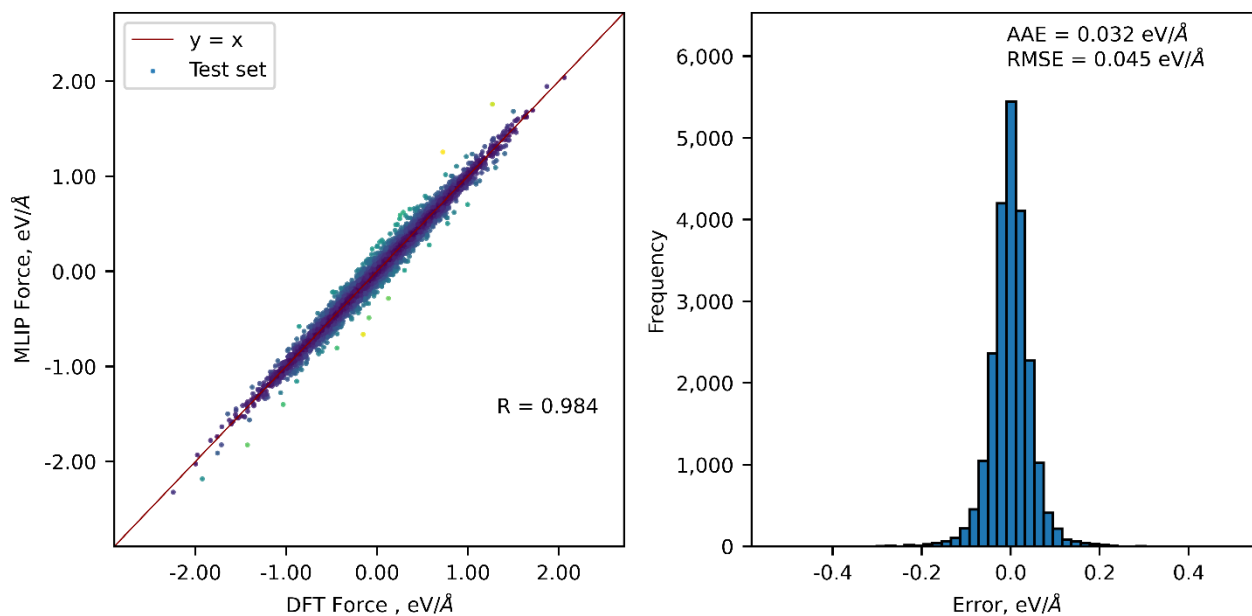


Рисунок V.7b. Ошибки для валидационного набора структур в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-In-I. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

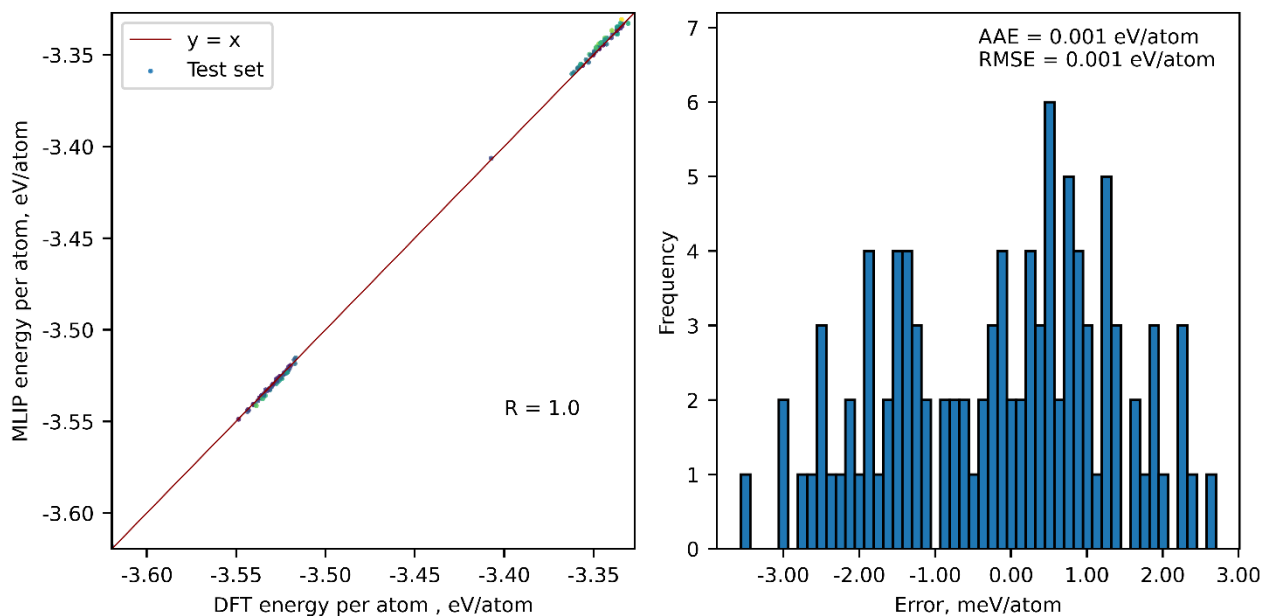


Рисунок V.8a. Ошибки для валидационного набора структур в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-In-Cl. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

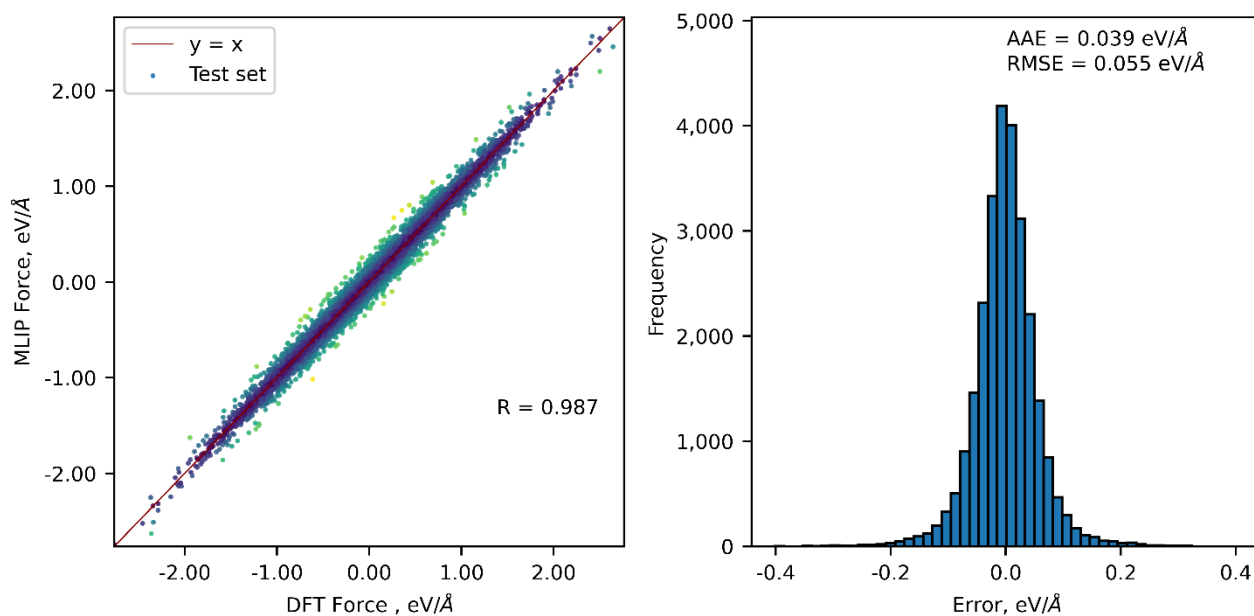


Рисунок V.8b. Ошибки для валидационного набора структур в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-In-Cl. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

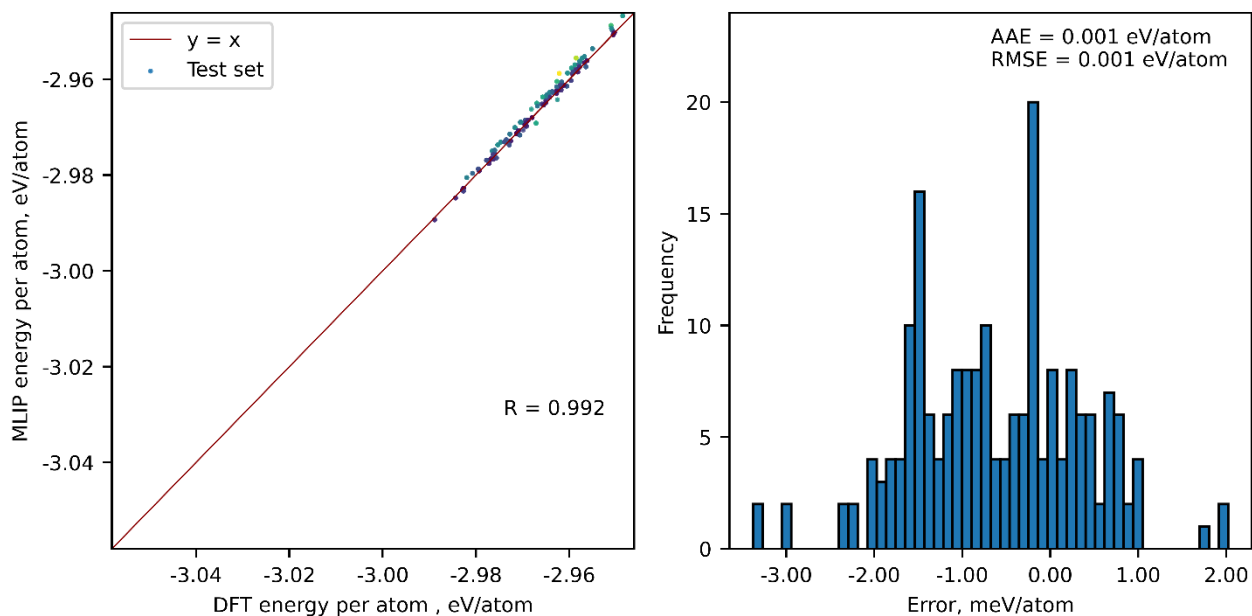


Рисунок V.9a. Ошибки для валидационного набора структур в энергиях на атом (мэВ/атом) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-In-Br-I. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

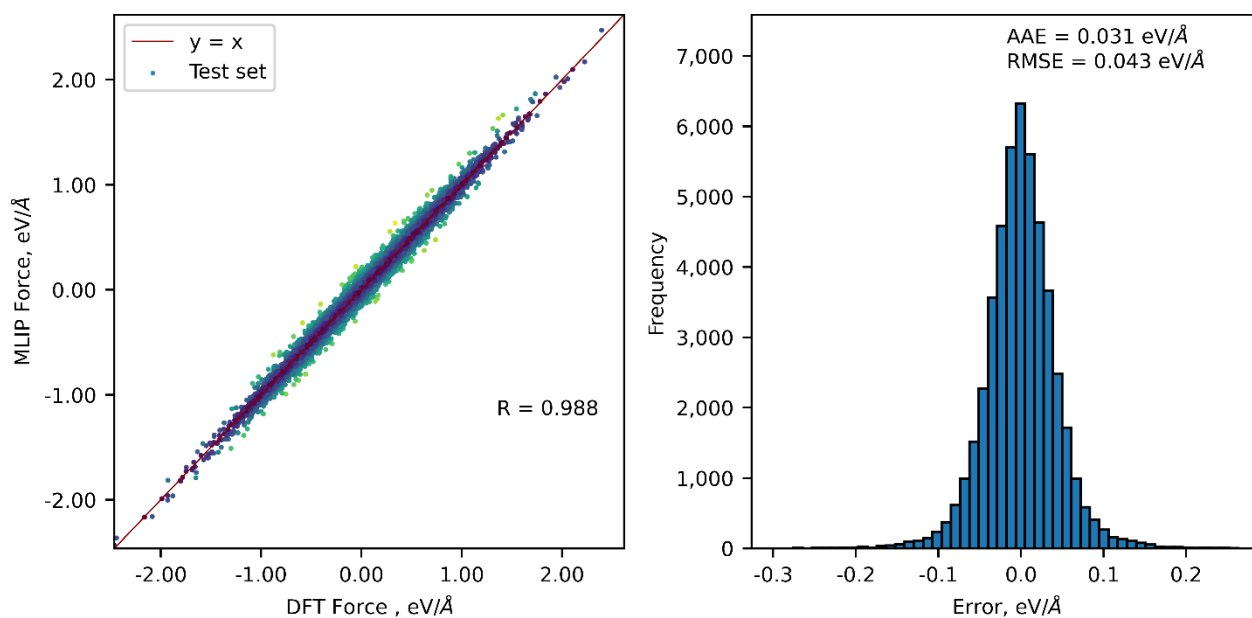


Рисунок V.9b. Ошибки для валидационного набора структур в силах (эВ/Å) рассчитанных для потенциала на основе PBE-D3 функционала для системы Li-I-Br-I. AAE и RMSE означают абсолютную среднюю ошибку и среднеквадратичное отклонение соответственно между расчетами методами теории функционала плотности и потенциала машинного обучения.

Список литературы

1. Varley J. B. et al. Understanding ionic conductivity trends in polyborane solid electrolytes from ab initio molecular dynamics //ACS Energy Letters. – 2017. – Т. 2. – №. 1. – С. 250-255.

2. Sau K. et al. Reorientational motion and Li⁺-ion transport in Li₂B₁₂H₁₂ system: Molecular dynamics study //Physical Review Materials. – 2019. – T. 3. – №. 7. – C. 075402.
3. Akrouchi A. et al. First-principles study of closo-dodecaborates M₂B₁₂H₁₂ (M= Li, Na, K) as solid-state electrolyte materials //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – T. 23. – №. 47. – C. 27014-27023.
4. Paskevicius M. et al. First-order phase transition in the Li₂B₁₂H₁₂ system //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – T. 15. – №. 38. – C. 15825-15828.
5. Maniadaki A. E., Łodziana Z. Theoretical description of alkali metal closo-boranes—towards the crystal structure of MgB₁₂H₁₂ //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – T. 20. – №. 48. – C. 30140-30149.
6. Teprovich J. A. et al. Bi-functional Li₂B₁₂H₁₂ for energy storage and conversion applications: solid-state electrolyte and luminescent down-conversion dye //Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – T. 3. – №. 45. – C. 22853-22859.
7. Teprovich J. A. et al. Bi-functional Li₂B₁₂H₁₂ for energy storage and conversion applications: solid-state electrolyte and luminescent down-conversion dye //Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – T. 3. – №. 45. – C. 22853-22859.
8. Asano T. et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries //Advanced Materials. – 2018. – T. 30. – №. 44. – C. 1803075.
9. Wang Y. et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors //Nature materials. – 2015. – T. 14. – №. 10. – C. 1026-1031.
10. Li X. et al. Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries //Energy & Environmental Science. – 2020. – T. 13. – №. 5. – C. 1429-1461.
11. Kim K. et al. Material design strategy for halide solid electrolytes Li₃MX₆ (X= Cl, Br, and I) for all-solid-state high-voltage Li-ion batteries //Chemistry of Materials. – 2021. – T. 33. – №. 10. – C. 3669-3677.
12. Liang J. et al. Metal halide superionic conductors for all-solid-state batteries //Accounts of Chemical Research. – 2021. – T. 54. – №. 4. – C. 1023-1033.
13. Tomita Y. et al. Structure and dynamics of Li₃InBr₆ and NaInBr₄ by means of nuclear magnetic resonance //Zeitschrift für Naturforschung A. – 1998. – T. 53. – №. 6-7. – C. 466-472.
14. Wang S. et al. Lithium chlorides and bromides as promising solid-state chemistries for fast ion conductors with good electrochemical stability //Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58. – №. 24. – C. 8039-8043.
15. Wang C. et al. Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application //Science Advances. – 2022. – T. 8. – №. 36. – C. eadc9516.
16. Park J. et al. Heat treatment protocol for modulating ionic conductivity via structural evolution of Li_{3-x}Yb_{1-x}M_xCl₆ (M= Hf⁴⁺, Zr⁴⁺) new halide superionic conductors for all-solid-state batteries //Chemical Engineering Journal. – 2021. – T. 425. – C. 130630.
17. Merchant A. et al. Scaling deep learning for materials discovery //Nature. – 2023. – T. 624. – №. 7990. – C. 80-85.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Большая часть выполненных работ была проведена с использованием пакета для молекулярнодинамических исследований LAMMPS, который позволяет эффективно использовать многопроцессорные вычисления, в том числе технологию GPU. В частности, проведение численного моделирования методом молекулярной динамики на обычных рабочих станциях является трудновыполнимой задачей вследствие большого времени счета. Поэтому использование кластера является определяющим для успешного достижения поставленных целей.

7. Впечатления от работы комплекса и деятельности ИВЦ НГУ

Хотели бы выразить благодарность ИВЦ НГУ за возможность проводить расчеты на кластере и отметить профессионализм с которым производится администрирование кластера.

8. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Chepkasov I. V. et al. Tuning the surface properties of AuPd nanoparticles for adsorption of O and CO //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Т. 25. – №. 48. – С. 33031-33037.
2. Maltsev A. P. et al. Ionic conductivity of lithium phosphides //Crystals. – 2023. – Т. 13. – №. 5. – С. 756.
3. Chepkasov I. V., Baidyshev V. S., Kvashnin A. G. Structure-driven tuning of O and CO adsorption on AuCu nanoparticles: A density functional theory study //Physical Review B. – 2023. – Т. 108. – №. 20. – С. 205414.
4. Maltsev A. P., Chepkasov I. V., Oganov A. R. New promising class of anode materials for Ca-ion battery: polyaromatic hydrocarbons //Materials Today Energy. – 2024. – Т. 39. – С. 101467.
5. Chepkasov I. V. et al. Origin of brittle behavior of doped PbTe-based thermoelectric materials //Applied Physics Letters. – 2024. – Т. 124. – №. 2.
6. Iosimovska A. V. et al. Thermodynamic stability and ionic conductivity in lithium–germanium binary system //Applied Physics Letters. – 2024. – Т. 124. – №. 16.
7. Chepkasov I. V. et al. Adsorption properties of crystalline and amorphous PdIr nanoparticles. A systematic first-principles study //Journal of Catalysis. – 2025. – С. 116102.
8. Maltsev A. P. et al. Structure transformations and ionic conductivity in germanides of sodium and potassium //Journal of Materials Chemistry A. – 2025.