

УДК 629.78

**МОДЕЛИРОВАНИЕ Ag^+ -ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ
В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

© Морхова Е.А., Ерёмин Р.А., Блатов В.А.

e-mail: eliztimofeeva@mail.ru

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва, г. Самара, Российская Федерация*

В настоящее время глобальное производство литиевых химических источников тока сталкивается с проблемами: они не отличаются безопасностью и стабильностью, кроме того происходит удорожание лития в связи с истощением природных запасов [1]. В связи с этим одной из основных задач современного материаловедения является поиск твердых электролитов (ТЭЛ), содержащих другие подвижные катионы. В этой связи актуальной задачей для современного материаловедения становится поиск альтернативных катион-проводящих ТЭЛ (к примеру, натрий-проводящих ТЭЛ [2]), которые впоследствии находят широкое применение в электронике, в создании электромобилей и электролетов, в разработке возобновляемых источников энергии, зелёной химии. В данной работе представлен поиск новых ТЭЛ среди серебро- и серу-, или селен-содержащих тройных и четверных соединений, которые могли бы стать одной из удачных замен литиевых ТЭЛ. Чистый сульфид серебра (I) уже применяется в качестве компонента ТЭЛ, полупроводниковых материалов [3]. Для Ag_3AsSe_3 было найдено достаточно высокое значение проводимости [4], что делает поиск среди соединений данного состава весьма многообещающим. Также группа авторов отмечает, что серу- и селен-содержащие материалы обладают более высокими значениями катионной проводящими свойствами, чем кислородсодержащие среди литиевых и натриевых проводников [5].

В текущем исследовании проведен поиск перспективных структур с использованием высокопроизводительного компьютерного скрининга кристалло-структурных баз данных и квантово-химического моделирования ионного транспорта. Из базы данных по неорганическим структурам ICSD (версия 2018/2) были отобраны все известные тернарные и кватернарные серебро- и серу(селен)-содержащие соединения. Общее количество изученных соединений составило 1105. При помощи метода геометрико-топологического анализа [6], реализованного в программном пакете ToposPro [7], отобраны соединения, обладающие 1D, 2D, 3D картами миграции катионов. Примеры таких соединений представлены на рисунке.

Найдено 135 тернарных и 99 кватернарных соединений, геометрия структур которых допускает свободную миграцию Ag^+ -ионов. Установлено 87 соединений, не изученных ранее в качестве Ag -проводящих и являющихся новыми потенциальными ТЭЛ. Для 13 соединений из числа новых потенциальных ТЭЛ, отличающихся наиболее простыми картами миграции, проведено моделирование методом теории функционала электронной плотности (ТФП). Энергия миграции рабочих ионов была рассчитана ТФП-методом [8-9] с помощью программного комплекса CP2K [10]. Величины барьеров энергии миграции были получены с применением метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB) [11].

Для соединений, в состав которых входит электрохимически активный элемент (Fe, Co, Ni, Cu, Ti, V, Nb, Cr, Mn, Mo, W), рассчитана теоретическая катодная ёмкость, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных катодных материалов для

использования в аккумуляторах. С технической точки зрения пригодность катодного материала оценивается величиной ёмкости.

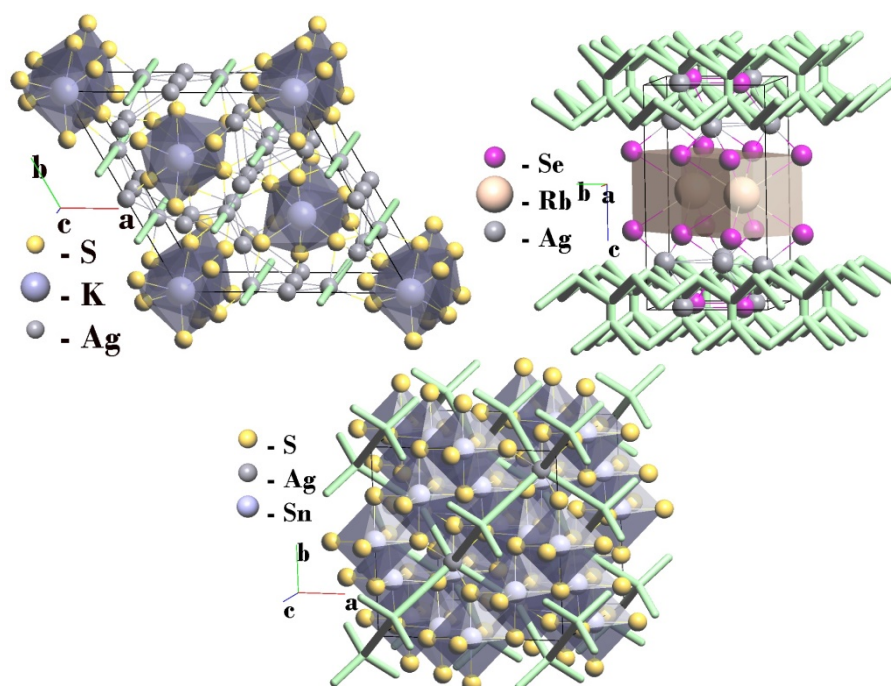


Рис. D путь миграции в структуре Ag_5KS_3 (в виде цепочек), 2D путь миграции в структуре Ag_5RbSe_3 (в виде слоёв), 3D путь миграции в структуре $Ag_2MnSn_3S_8$ (в виде каркаса), соответственно

Данное комбинирование кристаллохимического и квантово-химического методов анализа позволяет наиболее точно дать оценку проводящим свойствам того или иного материала, сокращая затраты в последующем экспериментальном исследовании.

Библиографический список

1. Shakourian-Fard M., Kamath G., Smith K., Xiong H., Sankaranarayanan S. K. R. S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 22747–22759.
2. de Klerk, Niek J.J., Marnix Wagemaker // Chemistry of Materials. 2016. V. 28.9. P. 3122-3130.
3. Reuter B., Pickardt J., Hardel K. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1967. V. 56. P. 309-313.
4. Yoshiasa A. // Mineralogical Journal. 1989. V. 14(7). P. 293-298.
5. Wang, Y., Richards, W. D., Bo, S. H., Miara, L. J., & Ceder, G. (2017). Computational prediction and evaluation of solid-state sodium superionic conductors $Na_7P_3X_{11}$ (X= O, S, Se). Chemistry of Materials, 29(17), 7475-7482.
6. Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Anurova N. A., Ivanov-Schits A. K., Dem'yanets L. N. // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2006. V. 62.6. P. 1010-1018.
7. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. // Crystal Growth & Design. 2014. V. 14.7. P. 3576-3586.
8. Hohenberg P., Kohn W. // Physical review. 1964. V. 136. p. B864.
9. Kohn W., and Sham L. J. // Physical review. 1965. V. 140. P. A1133
10. Mundy C. J. // There is no corresponding record for this reference. 2000.
11. Henkelman G., Jónsson H. // The Journal of chemical physics. 2000. V. 113. P. 9978-9985.