

ПОИСК НОВЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ NaBr–LaBr₃ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Н.З. ПЕТРОСЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: nane.petrosyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 июня 2026 г.)

Разработка высокоэффективных материалов для твердотельных аккумуляторов является одной из ключевых задач современного материаловедения. В настоящей работе с помощью расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности (DFT) и с помощью машинно-обученных межатомных потенциалов проведен систематический поиск стабильных структурных модификаций в системе NaBr–LaBr₃. В результате моделирования идентифицированы термодинамически метастабильные стехиометрические фазы (NaLaBr₄, Na₃La₇Br₂₄, Na₃La₅Br₁₈), для которых определены основные кристаллографические параметры. Комплексный анализ физико-химических свойств показал, что обнаруженные соединения характеризуются широкой запрещенной зоной, высокой ионной проводимостью и электрохимической стабильностью. Полученные результаты открывают новые подходы к направленному дизайну функциональных материалов. Обнаруженные структуры представляют интерес в качестве перспективных твердотельных электролитов для использования в аккумуляторах нового поколения.

1. Введение

Спрос на системы хранения энергии стремительно растет в связи с глобальным переходом к возобновляемым источникам энергии [1]. Литий-ионные технологии всё чаще не отвечают новым требованиям рынка систем хранения энергии, таким как высокая безопасность, низкая стоимость при масштабировании, длительный срок службы и экологическая чистая технология. Кроме того, современные энергосистемы требуют решений, способных обеспечивать долгосрочное (многодневное и сезонное) хранение энергии, что выходит за рамки возможностей традиционных литий-ионных аккумуляторов [2]. В связи с этим возрастает интерес к альтернативным технологиям, основанным на более доступных и безопасных материалах.

Для удовлетворения растущего спроса на системы хранения энергии активно разрабатываются альтернативные технологии, среди которых особое внимание привлекают твердотельные батареи, отличающиеся повышенной безопасностью, плотностью энергии и стабильностью при длительной работе [3]. Известные типы твердотельных электролитов включают оксидные (например, LLZO — Li₇La₃Zr₂O₁₂), сульфидные (например, LGPS — Li₁₀GeP₂S₁₂), гало-

генидные (например, Li_3InCl_6) и полимерные системы, каждая из которых имеет свои преимущества и вызовы в плане ионной проводимости и стабильности [4, 5]. Натрий-ионные аккумуляторы также становятся перспективной заменой литий-ионным благодаря низкой стоимости, широкой доступности сырья и хорошей производительности при умеренных температурах. [6].

Для натрия разрабатываются аналогичные классы твердотельных электролитов: оксидные (например, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ — NASICON-тип) [7], сульфидные (Na_3SbS_4) [8] и галогенидные (Na_3InCl_6) [9]. Данные технологии в совокупности формируют основу для создания более устойчивой, масштабируемой и диверсифицированной экосистемы хранения энергии будущего.

Среди перспективных твердотельных электролитов для натрий-ионных батарей особое внимание в последние годы привлекают галогенидные (галоидные) материалы благодаря их высокой ионной проводимости, хорошей стабильности по отношению к высокоэнергетическим катодам и механической жёсткости. Наиболее изученными представителями этого класса являются Na_3YCl_6 , Na_3YBr_6 и Na_3InCl_6 , которые демонстрируют ионную проводимость до 1–3 мСм/см при комнатной температуре [9]. Важным преимуществом галогенидных электролитов является их окислительная устойчивость выше 4 В, что позволяет использовать их с катодами на основе слоистых оксидов натрия (например, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) без значительного разложения [9].

На сегодняшний день система NaBr-LaBr_3 остается слабо изученной в контексте твердотельных электролитов для натрий-ионных батарей, несмотря на потенциал лантан-бромидных соединений. Теоретические расчёты и аналогии с известными галогенидными структурами предполагают, что бромиды лантана (например, Na_3LaBr_6 , NaLaBr_4) могут обладать высокой ионной проводимостью благодаря NaBr_6 и LaBr_3 подрешёткам. Бромидные системы, как правило, демонстрируют более низкие энергетические барьеры для миграции ионов натрия по сравнению с хлоридными аналогами, что может способствовать улучшению проводимости при комнатной температуре. Недавно Хусайн и другие показали, что материал $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$, в сравнении $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Cl}_{18}$, обладает более высокой ионной проводимостью и имеет более высокую электрохимическую стабильность [10]. Кроме того, лантан, хотя и относится к редкоземельным элементам, обладает высокой электрохимической стабильностью и может способствовать формированию прочного интерфейса с катодными материалами. Однако экспериментальных и теоретических данных по синтезу, структуре и ионной проводимости фаз в системе NaBr-LaBr_3 практически нет, что открывает значительное поле для фундаментальных и прикладных исследований. Учитывая успешный опыт оптимизации других галогенидных электролитов через легирование и контроль стехиометрии, система NaBr-LaBr_3 может стать новым перспективным направлением в разработке высокоэффективных твердотельных натрий-ионных проводников.

Цель данного исследования найти новые твердофазные материалы в системе NaBr-LaBr_3 , исследовать их структуру, ионную проводимость и электрохимическую стабильность для оценки их потенциала в качестве твердотельных электролитов для натрий-ионных аккумуляторов.

2. Теории и методы расчетов

Численные расчёты теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT) [11, 12] были проведены с применением программного комплекса Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [13]. Геометрическая оптимизация структур выполнялась с использованием обменно-корреляционного функционала в рамках обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation: GGA) в формализме Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [14]. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по Γ -центрированной схеме Monkhorst–Pack с использованием сетки $5 \times 5 \times 5$ k -точек зоны Бриллюэна, при этом энергия отсечения базиса плоских волн составляла 750 эВ. Кристаллические структуры были визуализированы с помощью программного обеспечения VESTA [15].

Для оценки стабильности фаз в многокомпонентной системе использовался метод построения convex hull при 0 К [16]. Энергия образования соединения A_xB_y на один атом рассчитывалась по формуле:

$$\Delta E_f(A_xB_y) = \frac{E(A_xB_y) - (x \times E(A) + y \times E(B))}{x+y}, \quad (1)$$

где $E(A_xB_y)$ — энергия материала A_xB_y , $E(A)$ и $E(B)$ — энергии отдельных составляющих A и B , а x и y — количество составляющих в исследуемом материале.

Фазовая диаграмма строится в координатах «состав — энергия образования». Алгоритм формирует convex hull, соединяя точки наиболее стабильных фаз с минимальной энергией. Стабильные фазы лежат на гранях convex hull ($\Delta E_{\text{hull}} = 0$), а метастабильные фазы расположены выше convex hull. Степень их термодинамической нестабильности количественно определяется величиной ΔE_{hull} (energy above hull).

Для корректного определения ионной проводимости необходимы молекулярно-динамические расчеты длительностью выше 1 нс, выполненные на супер-ячейках, что требует значительных вычислительных ресурсов. В связи с этим межатомные потенциалы были построены с использованием подходов машинного обучения в программном пакете MLIP-3. В качестве аппроксимации потенциальной энергии применялся моментный тензорный потенциал (Moment Tensor Potential, MTP) 14-го порядка. Начальный обучающий набор для ML-потенциалов формировался на основе ab initio молекулярной динамики и последовательно уточнялся в рамках процедуры активного обучения (Active Learning, AL). Для каждого построенного ML-потенциала были выполнены валидационные расчёты [17].

После построения потенциалов расчеты ионной проводимости проводились с использованием программного пакета LAMMPS [18] в изобарически-изотермическом ансамбле NPT с термостатом Нозе–Гувера. Моделирование выполнялось для супер-ячеек $3 \times 3 \times 3$ и 1% вакансий в натриевых узлах. Добавления вакансий в структуре может приводить к незначительному повышению абсолютных значений проводимости, однако данный подход является общепринятым и широко применяется в аналогичных исследованиях. Шаг интегрирования уравнений движения составлял 0.5 фс, статистическая обработка данных осуществлялась в течение 5 нс после предварительной стадии термодинамической релаксации длительностью 200 пс при каждой температуре в диапазоне 300–900 К.

Коэффициент диффузии и ионная проводимость определялись с помощью уравнений среднеквадратического смещения ур. (2) и Нерст-Эйнштейна ур. (3):

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

где N — количество подвижных атомов в супер-ячейке, i — атомный номер подвижного иона Na и $r_i(0)$ и $r_i(t)$ — векторы радиуса в направлении от главного центра массы к этому атому в момент времени 0 и t соответственно и

$$\sigma = \frac{nq^2D}{H_t k_B T}, \quad (3)$$

где n — плотность ионов Na^+ , q — характеристика распределения ($q = 1$), k_B — постоянная Больцмана, T — температура, а H_t — коэффициент Хейвена (принимается равным 1, что означает, что ионы Na имеют некоррелированные движения). В случае коррелированного движения H_t будет меньше 1, а ионная проводимость будет выше.

Энергия активации диффузии определялась на основе уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Для расчета вибрационных (фононных) спектров был применен подход супер-ячейки с гармоническим приближением, который реализован с использованием пакета Phonopy [19]. Динамическая устойчивость всех исследуемых структур, включая как стабильные, так и метастабильные конфигурации, была подтверждена отсутствием мнимых фононных мод во всем объеме зоны Бриллюэна.

Электрохимическая устойчивость твердого электролита к фазовому разложению оценивалась путем построения гранд-канонических фазовых диаграмм с помощью программного пакета rumatgen [20].

В соответствии с установленными методиками, при расчете химического потенциала натрия μ_{Na} учитывался вклад электростатического потенциала [21]. Величина μ_{Na} задавалась относительно металлического натрия и выражалась через приложенное напряжение V относительно электрода Na/Na^+ по формуле:

$$\mu_{\text{Na}}(V) = \mu_{\text{Na}}^0 - eV, \quad (5)$$

где μ_{Na}^0 — химический потенциал металлического натрия, а e — элементарный заряд.

3. Результаты и их обсуждение

Для получения фазовой среды NaBr-LaBr_3 были изучены все известные стехиометрии и структуры в системах NaX-MX_3 ($M = \text{In, Sc, Ga, La, Y}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$). В результате были выбраны 10 стехиометрий с 50 структурами: Na_3LaBr_6 , NaLaBr_4 , Na_2LaBr_5 , $\text{Na}_3\text{La}_2\text{Br}_9$, $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$, $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$, $\text{Na}_5\text{La}_3\text{Br}_{14}$, Na_5LaBr_8 , NaLa_2Br_7 и $\text{NaLa}_3\text{Br}_{10}$.

Все исходные материалы были взяты из баз данных Materials Project [22], Open Quantum Materials Database [23] и DeepMind [24]. После во всех структурах вторичные катионы и анионы были заменены на La и Br, соответственно, и построены 58 структур в фазовой среде NaBr-LaBr_3 .

Для ускорения поиска новых структур в системе NaBr-LaBr_3 , был использован метод Data Mining Structure Predictor (DMSP) [25], который на базе данных Materials Project прогнозирует новые, возможно стабильные и метастабильные

материалы. С помощью DMSP были найдены 3 структуры: Na_3LaBr_6 (триклиническая структура, Space Group 1), Na_2LaBr_5 (орторомбическая структура, Space Group 62) и $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$ (гексагональная структура, Space Group 174).

Стабильные структуры были выбраны после построения фазовой диаграммы (convex hull diagram) NaBr-LaBr_3 . Исследование показало, что в этой фазовой среде нет стабильных структур. Для исследования метастабильных структур был выбран критерий энергии выше convex hull: $E_{\text{hull}} = 26$ мэВ (энергия частиц при комнатной температуре). В итоге, были получены 6 метастабильных материалов (табл.1) в 3 химических стехиометриях: NaLaBr_4 , $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$ и $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$. Кристаллические структуры исследуемых материалов представлены на рис.1. Структура состава $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$ была получена независимо и охарактеризована в рамках настоящего исследования, однако ранее уже была описана в [10]. Структуры NaLaBr_4 и $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$, напротив, являются новыми и ранее в литературе не описывались. Поскольку в системе NaLaBr_4 были получены 4 метастабильных структуры, для дальнейшего исследования был выбран материал с наименьшей энергией: NaLaBr_4 с тригональной структурой (Space Group 143).

Табл.1. Метастабильные материалы и их энергии

Материал	Структура	Энергия образования, эВ/атом	Энергия выше convex hull, эВ/атом
$\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$	Гексагональная (Space Group 174)	-2.3517	10.9
$\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$	Гексагональная (Space Group 174)	-2.3177	14.1
NaLaBr_4	Тригональная (Space Group 143)	-2.2593	14.1
NaLaBr_4	Триклиническая (Space Group 1)	-2.2584	15
NaLaBr_4	Моноклиническая (Space Group 7)	-2.2583	15.1
NaLaBr_4	Гексагональная (Space Group 174)	-2.2521	21.3

Полученные метастабильные структуры характеризуются энергией выше convex hull, равной 10.9, 14.1 и 14.1 мэВ/атом, соответственно, что существенно ниже верхней границы диапазона метастабильности (~ 70 мэВ/атом), эмпирически установленного в работе [26] на основе анализа синтезированных неорганических фаз, зафиксированных в базе данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [27]. Согласно результатам указанного исследования, подавляющее большинство экспериментально реализуемых метастабильных фаз локализовано именно в этом энергетическом интервале, что позволяет рассматривать низкое значение энергии выше convex hull как необходимое условие синтезируемости соединения. Учитывая, что энергетические характеристики полученных нами структур не просто удовлетворяют указанному критерию, а располагаются значительно ближе к термодинамически стабильному основному состоянию, чем

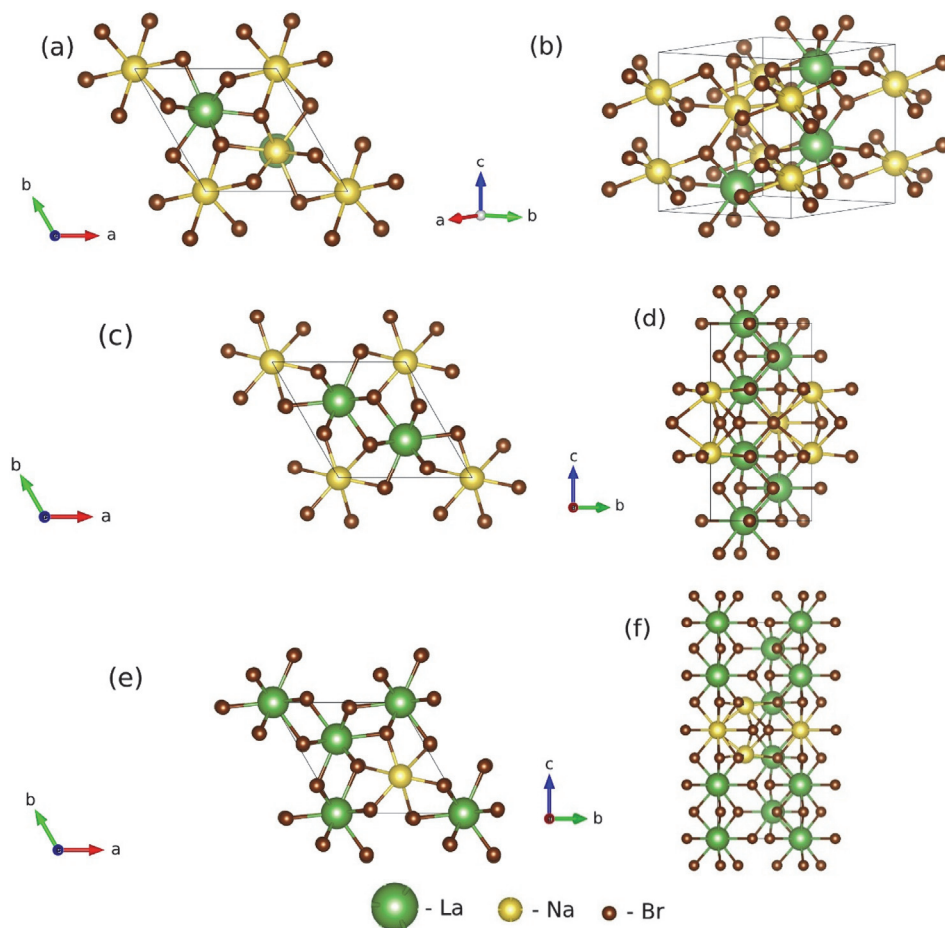


Рис.1. Структуры метастабильных материалов: (a, b) NaLaBr_4 , (c, d) $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$, (e, f) $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$.

предельно допустимое для наблюдаемой метастабильности значение, можно с достаточной степенью уверенности утверждать, что рассматриваемые фазы представляют собой как термодинамически обоснованные кандидаты для экспериментального синтеза.

Для вычисления динамической стабильности, были построены фононные дисперсионные кривые (рис.2). Из этих кривых можно увидеть, что у всех выше изученных структур отсутствуют негативные ветви. Это позволяет утверждать, что все исследуемые материалы динамически стабильны.

Результаты ионной проводимости представлены на рис.3 и табл.2. Можно видеть, что NaLaBr_4 показывает хорошую ионную проводимость при 300 K ($\sigma = 9.37$ мСм/см), и энергия активации составляет 0.093 эВ. Материалы $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$ и $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$ проявляют низкую ионную проводимость при 300 K, и атомы натрия начинают перемещаться в область кристалла при 500 и 600 K, соответственно ($\sigma(500 \text{ K}) = 16.10$ и $\sigma(600 \text{ K}) = 57.48$ мСм/см). Для $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$ и $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$ энергия активации составляет 0.136 и 0.107 эВ, соответственно.

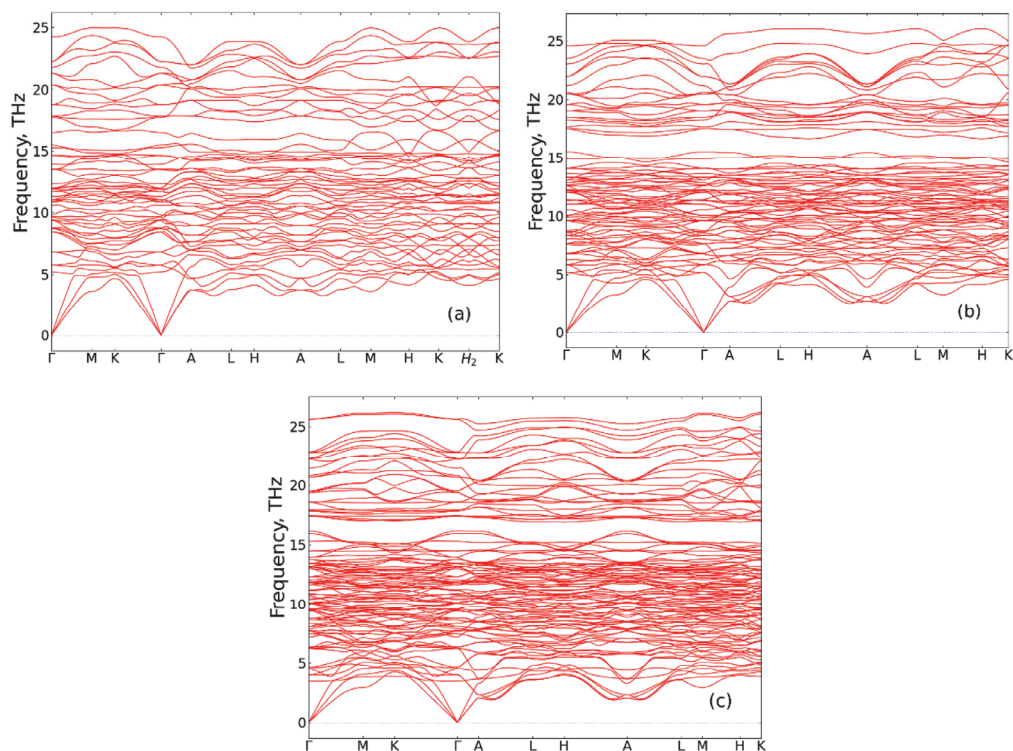


Рис.2. Фононные дисперсионные кривые: (a) NaLaBr_4 , (b) $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$, (c) $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$.

Для увеличения ионной проводимости в структуры были добавлены вакансии атомов натрия с удалением атомов в случайных позициях. Вакансии составляли 1%. После добавления вакансий, у каждой структуры ионная проводимость увеличилась на 444% (NaLaBr_4 , 300 K), 73% ($\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$, 500 K) и 63% ($\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$, 600 K).

В табл.2 проведено сравнение с известными натриевыми твердотельными электролитами. Хусайн и другие показали, что ионная проводимость $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$

Табл.2. Ионная проводимость материалов в системе NaBr-LaBr_3 и сравнение с другими натриевыми твердотельными электролитами

Материал	Энергия активации, эВ	Ионная проводимость σ , мС/см		Источник
		300K, 0%	300K, 1%	
NaLaBr_4	0.093	9.37	50.99	Эта статья
$\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$	0.136	0.3	0.83	Эта статья
$\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$	0.107	0.041	5.79	Эта статья
$\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$	0.218	9.73		[10]
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	0.2	0.382		[7]
Na_3SbS_4	0.25	3		[8]
Na_3InCl_6	0.20	11.54		[9]
Na_3ScCl_6	0.26	3.09		[9]

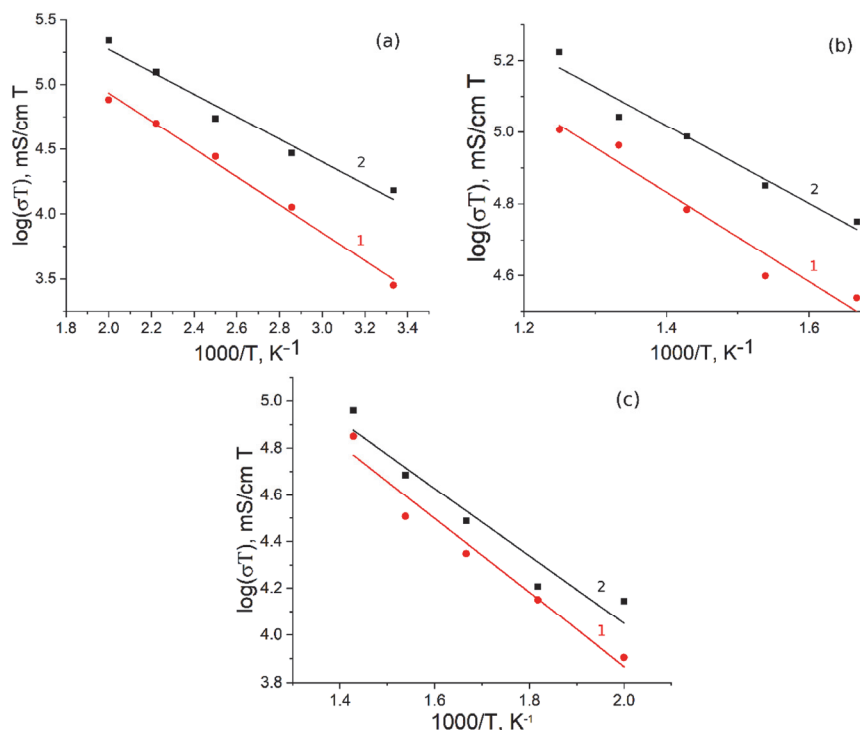


Рис.3. Графики Аррениуса: (a) NaLaBr₄, (b) Na₃La₇Br₂₄, (c) Na₃La₅Br₁₈ :
1 – для идеального кристалла, 2 – для кристалла с 1% вакансиями.

при 300K составляет 9.73 мС/см [10]. Однако этот результат не противоречит нашим результатам, поскольку они также построили графики Аррениуса, начиная с ионной проводимости при 600 К и получили значения при 300 К с помощью экстраполяции графиков Аррениуса.

Сопоставление рассчитанной нами ионной проводимости с литературными данными [9] показывает, что ионная проводимость NaLaBr₄ для стехиометрического состава (9.37 мСм/см при 300 К) уступает лучшему значению, предсказанному авторами для Na₃InCl₆ (11.54 мСм/см), однако при введении 1% вакансий проводимость NaLaBr₄ возрастает до 50.99 мСм/см, что более чем в 4 раза превышает показатель Na₃InCl₆, и заметно выше, чем для Na₃ScCl₆ (3.09 мСм/см). Аналогично, проводимость Na₃La₅Br₁₈ при 1% вакансий (5.79 мСм/см) также превышает показатель Na₃ScCl₆, но уступает Na₃InCl₆. Состав Na₃La₇Br₂₄ (0.3–0.83 мСм/см) уступает обоим предсказанным хлоридным полиморфам по абсолютной величине проводимости, однако демонстрирует более низкую энергию активации (0.136 эВ) по сравнению с типичными значениями для Na₃MCl₆ электролитов (0.2–0.26 эВ) [9]. Таким образом, бромидные составы демонстрируют явное преимущество перед хлоридными аналогами: их ионная проводимость в стехиометрической форме уже сопоставима с лучшими теоретически предсказанными In и Sc содержащими хлоридами, а введение дефектов позволяет существенно превзойти данные аналоги по проводимости — что указывает на более высокий потенциал бромидной подрешетки для достижения быстрого ионного транспорта.

Физическое происхождение высокой ионной проводимости предложенных

нами материалов связано с их кристаллической структурой и природой химической связи. Рассматриваемые соединения кристаллизуются в тригональной (гексагональной) структуре, в которой ионы Na^+ занимают частично заполненные позиции, окружённые анионами галогена. Такая структура формирует связанные диффузионные каналы, по которым ионы натрия могут перемещаться между соседними вакантными позициями с относительно низким энергетическим барьером. Поскольку связь между Na^+ и окружающими анионами носит преимущественно ионный характер, катионы Na^+ слабо локализованы и обладают высокой подвижностью в кристаллической решётке. Низкие значения энергии активации, полученные для наших структур, отражают именно эту особенность: небольшой барьер миграции указывает на то, что ионы Na^+ могут легко перескакивать между соседними узлами решётки, не встречая значительного сопротивления со стороны анионного каркаса. Таким образом, сочетание тригональной/гексагональной симметрии структуры, наличия вакантных позиций для Na^+ и преимущественно ионного характера связи обеспечивает эффективные пути диффузии и, как следствие, высокую ионную проводимость рассматриваемых материалов.

Для исследования химической стабильности, были построены окна электрохимической стабильности (Electrochemical Stability Windows: ESW) (рис.4). Графики показывают широкое окно электрохимической стабильности: ~ 3.2 В (0.5–3.78 В), что превышает соответствующие значения, рассчитанные для известных индиевых и скандиевых хлоридных электролитов в работе [9]. В частности, для предсказанных этими авторами полиморфов Na_3InCl_6 ширина окна составляет 1.86 В (C2/m, 2.18–4.04 В) и 1.44 В (P3m1, 2.45–3.89 В), а для полиморфов

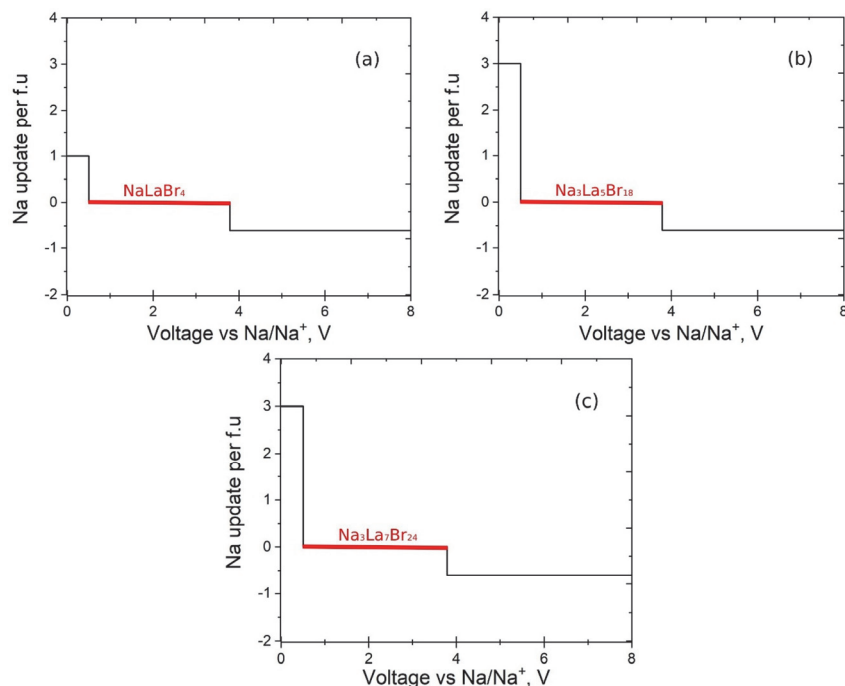


Рис.4. Диаграммы электрохимической стабильности: (a) NaLaBr_4 , (b) $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$, (c) $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$.

Na_3ScCl_6 — 2.96 В (C2/m, 0.83–3.79 В) и 2.65 В (P3m1, 1.01–3.66 В). Таким образом, ESW наших структур превышает даже наиболее широкое из приведённых значений Na_3ScCl_6 примерно на 0.24 В и заметно превосходит окна стабильности обоих полиморфов Na_3InCl_6 — в 1.7–2.2 раза. Учитывая, что более широкое электрохимическое окно обеспечивает совместимость с высоковольтными катодными материалами и снижает вероятность паразитных окислительно-восстановительных реакций на границе электролит/электрод, это указывает на то, что предложенные нами метастабильные фазы могут превосходить существующие теоретически предсказанные In и Sc содержащие хлоридные электролиты по электрохимической устойчивости, что дополнительно подтверждает их привлекательность в качестве кандидатов для практического применения в качестве твердотельных электролитов для натрий-ионных аккумуляторов.

Электронные свойства материалов были изучены с помощью плотности состояний и зонной диаграммы (рис.5). Результаты показывают, что все материалы имеют широкую запрещенную зону (~3 эВ), идентифицируя все материалы как диэлектрики.

Из расчётов плотности состояний можно увидеть вложения каждого атома в зонной диаграмме. Валентную зону, в основном, составляют атомы брома, тем временем атомы лантана создают узкую зону проводимости. Последнее связано с блоками LaBr_3 , которые строят основную решетку материалов и локализованными d -орбитами атомов лантана.

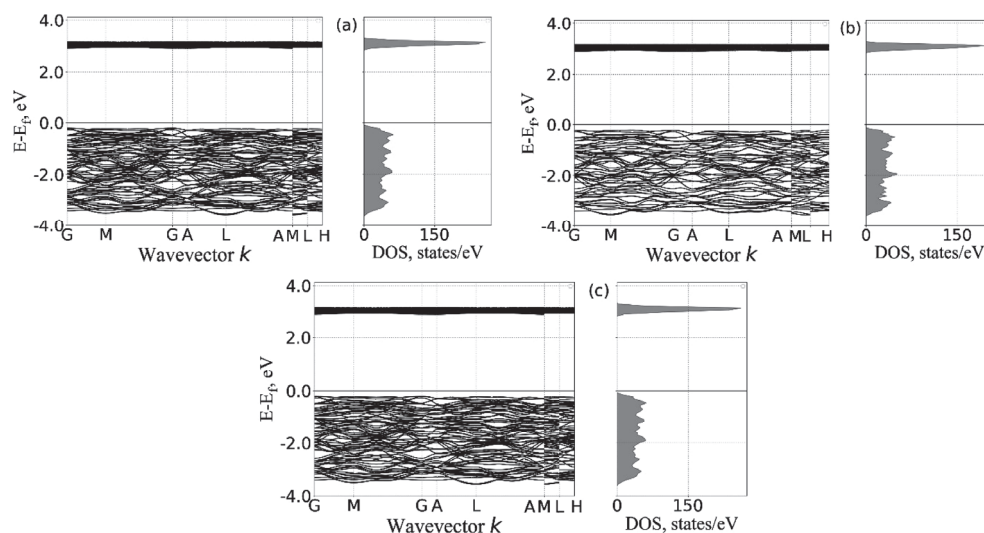


Рис.5. Плотности состояний и зонные диаграммы: (a) NaLaBr_4 , (b) $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$, (c) $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$.

4. Заключение

В рамках представленного исследования был осуществлен систематический поиск новых структурных модификаций в системе NaBr-LaBr_3 , в результате которого идентифицированы термодинамически метастабильные стехиометрические составы NaLaBr_4 , $\text{Na}_3\text{La}_7\text{Br}_{24}$ и $\text{Na}_3\text{La}_5\text{Br}_{18}$. Выявленные кристаллические фазы характеризуются тригональными и гексагональными структурами, что

обеспечивает благоприятные условия для реализации их функциональных свойств. Анализ физико-химических характеристик показал, что данные соединения обладают высокой ионной проводимостью: 10 мС/см в 300 К, в сочетании с низкими барьерами миграции: 93 мэВ, а также демонстрируют исключительную электрохимическую стабильность в широком диапазоне потенциалов. Обнаруженные материалы являются крайне перспективными кандидатами для использования в высокомоощных натрий-ионных аккумуляторах следующего поколения. Сочетание оптимальных транспортных свойств и структурной стабильности открывает широкие возможности для их практической реализации в качестве эффективных и долговечных компонентов современных энергетических систем.

Автор благодарит своего научного руководителя Айка Закаряна за помощь в процессе исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию МОНКС РА в рамках научных проектов № 23AA-2F033 и № 23LCG-2F012.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B. Ramasubramanian, J. Ling, R. Jose, S. Ramakrishna.** Cell Reports Physical Science, **5**, 102032 (2024).
2. **A. Khan, H. Al Rashid, P.K. Roy, S.I. Chowdhury, S.A. Sathi.** Energy & Environ Materials, **8**, e70088 (2025).
3. **Y. Zhou, B. Jiang, Z. Gao, Z. Sha, B. Tynan, A. Rider, V. Dao, S. Brown, D. Chu, D. Wang, L. Dai, J.-K. Kim, C.H. Wang.** ACS Nano, **19**, 41419 (2025).
4. **K.B. Hatzell, L.F. Nazar.** J. Am. Chem. Soc., **147**, 14881 (2025).
5. **N. Petrosyan, A. Hunanyan, O. Dallakyan, L. Khachatryan, M. Sahakyan, M. Chobanyan, H. Zakaryan.** ACS Appl. Energy Mater., **9**, 1159 (2026).
6. **S. Zhao, H. Che, S. Chen, H. Tao, J. Liao, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma.** Electrochem. Energy Rev., **7**, 3 (2024).
7. **W. Sun, Y. Li, C. Sun, Z. Sun, H. Jin, Y. Zhao.** Batteries, **10**, 359 (2024).
8. **M. Shimoda, M. Maegawa, S. Yoshida, H. Akamatsu, K. Hayashi, P. Gorai, S. Ohno.** Chem. Mater., **34**, 5634, (2022).
9. **Y. Lian, M. Wu, B. Xu, B. He, G. Liu, J. Shi, Q. Kuang, H. Wang, C. Ouyang.** J. Mater. Chem. A, **11**, 1906 (2023).
10. **S.J. Hussain, J. Liu, P.-H. Du, Q. Sun, P. Jena.** ACS Materials Lett., **7**, 761 (2025).
11. **P. Hohenberg, W. Kohn.** Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
12. **W. Kohn, L.J. Sham.** Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
13. **G. Kresse, D. Joubert,** Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
14. **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof.** Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
15. **K. Momma, F. Izumi.** J Appl Crystallogr, **44**, 1272 (2011).
16. **A. Anelli, E.A. Engel, C.J. Pickard, M. Ceriotti.** Phys. Rev. Materials, **2**, 103804 (2018).
17. **I.S. Novikov, K. Gubaev, E.V. Podryabinkin, A.V. Shapeev.** Mach. Learn.: Sci. Technol., **2**, 025002 (2021).
18. **A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown,**

- P.S. Crozier, P.J. In 'T Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton. *Computer Physics Communications*, **271**, 108171 (2022).
19. A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, I. Tanaka. *J. Phys.: Condens. Matter*, **35**, 353001 (2023).
 20. S.P. Ong, W.D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V.L. Chevrier, K.A. Persson, G. Ceder. *Computational Materials Science*, **68**, 314 (2013).
 21. W.D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, G. Ceder. *Chem. Mater.*, **28**, 266 (2016).
 22. A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson. *APL Materials*, **1**, 011002 (2013).
 23. J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, C. Wolverton. *JOM*, **65**, 1501 (2013).
 24. A. Merchant, S. Batzner, S.S. Schoenholz, M. Aykol, G. Cheon, E.D. Cubuk. *Nature*, **624**, 80 (2023).
 25. G. Hautier, C. Fischer, V. Ehrlacher, A. Jain, G. Ceder. *Inorg. Chem.*, **50**, 656 (2011).
 26. W. Sun, S.T. Dacek, S.P. Ong, G. Hautier, A. Jain, W.D. Richards, A.C. Gamst, K.A. Persson, G. Ceder. *Sci. Adv.*, **2**, e1600225 (2016).
 27. A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch. *Acta Crystallogr. B*, **58**, 364 (2002).

COMPUTATIONAL SEARCH FOR NOVEL SOLID-STATE ELECTROLYTES IN THE NaBr–LaBr₃ SYSTEM USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

N.Z. PETROSYAN

The development of highly efficient materials for solid-state batteries is one of the key tasks in modern materials science. In this work, a systematic search for stable structural modifications in the NaBr–LaBr₃ system was performed using first-principles calculations within the framework of density functional theory (DFT) and machine-learned interatomic potentials. As a result of the simulation, new thermodynamically metastable stoichiometric phases (NaLaBr₄, Na₃La₇Br₂₄, Na₃La₅Br₁₈) were identified, and their main crystallographic parameters were determined. A comprehensive analysis of physicochemical properties showed that the discovered compounds are characterized by a wide bandgap, high ionic conductivity, and electrochemical stability. The obtained results open up new approaches to the targeted design of functional materials. The discovered structures are of interest as promising solid-state electrolytes for use in next-generation batteries.