Supplementary material (ESI) for Journal of Materials Chemistry

Electronic Supplementary Information

Table S1. Potential parameters used in this work.

Charges (e)			Core-shell interaction ($eV\AA^{-2}$)
Ion	Core	Shell	
Si	+4.00000		
O	+ 0.84819	-2.84819	74.92038
Li	+1.00000		
K	+1.00000		
Rb	+1.00000		
Cs	+1.00000		
Buckingham Potential			
Inter-molecular	A (eV)	ρ (Å)	C ($eV\AA^6$)
Si^{4+} - O^{2-} [ref 20]	1283.91	0.32052	10.66158
O^{2-} - O^{2-} [ref 20]	22764.0	0.14900	27.88
Li^{+} - O^{2-} [ref 24]	262.54	0.3476	0.0
Na^{+} - O^{2-} [ref 24]	1266.84	0.3065	0.0
K^{+} - O^{2-} [ref 24]	680.4384	0.3798	0.0
Rb^{+} - O^{2-} [ref 24]	919.38	0.3772	0.0
Cs^{+} - O^{2-} [ref 24]	649.60	0.4142	64.3395
Three-body Potential			
	K ($eV\ rad^{-2}$)		Θ_0
O_{shell}^{2-} - Si - O_{shell}^{2-} [ref 20]	2.09724		109.470000

Table S2. Number of non-identical configurations for each composition of the different solid solutions.

Based on $Li_8Si_8O_{20}$									
Content of guest ions %	0	0.12	0.25	0.37	0.5	0.62	0.75	0.87	1
Number of configurations	1	1	7	7	14	7	7	1	1

Based on $K_4Li_4Si_8O_{20}$ *					
Content of guest ions %	0	0.25	0.5	0.75	1.0
Number of configurations	1	1	3	1	1

Based on $M_4Li_4Si_8O_{20}$ or $K_4M_4Si_8O_{20}$					
Content of guest ions %	0	0.25	0.5	0.75	1.0
Number of configurations	22	14	10	2	1

* Guest ions replace K or Li where the other host ion is kept in situ.

Table S3. Ionic radii of alkali ions in this study.

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Ionic radius (Å) [ref 31]	0.68	0.97	1.33	1.47	1.67

Supplementary material (ESI) for Journal of Materials Chemistry

Table S4. Comparison of lattice parameters of optimized $KLi_{(1-x)}M_xSi_2O_5$ or $K_{(1-x)}M_xLiSi_2O_5$ structures with those of a pure $KLiSi_2O_5$.

(a) The lattice parameters of optimized $K_4Li_4Si_8O_{20}$

Compound	Lattice parameters (Å)					
	a	*b*	*c*	α	β	γ
$K_4Li_4Si_8O_{20}$	6.44	4.99	16.94	90.00º	94.83º	90.00º

(b) Replace Li by a guest ion

Compound	Lattice parameters (Å)					
	a	*b*	*c*	α	β	γ
$K_4Li_3Na_1Si_8O_{20}$	6.56	5.01	17.06	90.43º	93.93	88.73º
$K_4Li_2Na_2Si_8O_{20}$	6.69	5.01	17.21	90.78º	93.55	87.06º
$K_4Li_1Na_3Si_8O_{20}$	6.77	5.03	17.19	90.24º	90.87	88.50º
$Na_4K_4Si_8O_{20}$	6.87	5.05	17.27	90.00	89.00	90.00º
$K_4Li_3Rb_1Si_8O_{20}$	6.68	5.10	17.02	90.84º	91.57	88.25º
$K_4Li_2Rb_2Si_8O_{20}$	7.26	5.13	16.86	90.00º	80.92	90.00º
$K_4LiRb_3Si_8O_{20}$	7.89	5.13	17.66	90.88º	98.43	110.00º
$K_4Rb_4Si_8O_{20}$	8.26	5.14	17.80	90.00º	100.3º	108.12º
$K_4Li_3CsSi_8O_{20}$	6.70	5.02	17.43	91.21º	101.38º	90.82º
$K_4Li_2Cs_2Si_8O_{20}$	7.44	5.02	17.39	90.00º	90.01º	90.00º
$K_4LiCs_3Si_8O_{20}$	8.12	5.14	17.35	90.72º	78.48º	89.14º
$K_4Cs_4Si_8O_{20}$	8.32	5.16	17.86	90.00º	100.3	71.90º

(c) Replace K by a guest ion

Compound	Lattice parameters (Å)					
	a	*b*	*c*	α	β	γ
$K_3Na\ Li_4Si_8O_{20}$	6.42	4.95	16.87	89.97º	95.43º	89.30º
$K_2Na_2\ Li_4Si_8O_{20}$	6.42	4.91	16.83	89.95º	96.58º	88.18º
$KNa_3Li_4Si_8O_{20}$	6.36	4.85	16.76	90.10º	95.60º	88.81º
$Na_4\ Li_4Si_8O_{20}$	6.23	4.82	17.17	90.00º	99.39º	90.00º
$K_3RbLi_4Si_8O_{20}$	6.46	5.01	16.99	90.04º	95.28º	90.18º
$K_2Rb_2\ Li_4Si_8O_{20}$	6.48	5.02	16.99	90.00º	95.19º	90.00º
$KRb_3Li_4Si_8O_{20}$	6.51	5.04	17.04	90.04º	95.72º	90.18º
$Rb_4Li_4Si_8O_{20}$	6.53	5.05	17.04	90.00º	95.72º	90.00º

$K_3CsLi_4Si_8O_{20}$	6.48	5.02	17.00	90.06º	95.37º	90.23º
$K_2Cs_2Li_4Si_8O_{20}$	6.52	5.04	17.00	90.00º	95.42º	90.00º
$KCs_3Li_4Si_8O_{20}$	6.56	5.06	17.06	90.06º	95.89º	90.23º
$Cs_4Li_4Si_8O_{20}$	6.59	5.07	17.07	90.00º	95.94º	90.00º