

УДК 544.1, 544.4

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ VC_3

Елисеева Н.С.

Научный руководитель – доцент Кузубов А.А.

Сибирский федеральный университет

Одной из актуальных проблем является поиск ионных проводников, обладающих большей ионной проводимостью и плотностью энергии. Наибольший интерес представляют суперионные проводники с Li^+ -ионной проводимостью, привлекательные не только как потенциальные твердые электролиты, но и как электродные материалы для литиевых источников тока. К тому же ион лития является наиболее легким и малым среди ионов металлов, что обеспечивает большую проводимость и плотность энергии. В качестве основного материала, проводящего ионы лития, используют графит. Растворяясь в графите, литий образует слоистые соединения, которые представляют собой упорядоченные растворы внедрения с увеличенным расстоянием между слоями гексагональной ячейки графита. В процессе интеркаляции лития в графит предельным образующимся соединением является LiC_6 (массовая доля лития 0,0886 %). При дальнейшем внедрении лития формируется механическая смесь, которая состоит из чистого графита и соединения Li_2C_2 , имеющего примитивную ортогональную решетку. Следовательно, графитовые материалы имеют ограничения по емкости.

Помимо углерода были попытки создания проводящих материалов с большей интеркаляционной емкостью на основе кремния. Он способен образовывать соединение внедрения с литием состава $Li_{4,4}Si$, для которого удельная емкость значительно больше, чем в случае графита. Однако процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема или фазовыми переходами. Изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала.

В последнее время все большее внимание за счет своей развитой поверхности привлекают графитоподобные структуры, одна из которых VC_3 .

Целью данной работы являлось моделирование процесса миграции лития в интеркалированных соединениях Li_xVC_3 для оценки возможности применения их в качестве ионных проводников.

Все вычисления были проведены с помощью квантово-химического пакета VASP в рамках формализма функционала плотности (DFT). Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке атома лития по поверхности был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе была проведена оптимизация элементарных гексагональных ячеек графита и VC_3 , используемых для изучения стабильности соединений-внедрений, образующихся при интеркаляции лития. Для исследования процесса диффузии в этих соединениях были применены суперячейки размером $3 \times 5 \times 2$ (рисунок 1 а).

Далее были смоделированы структуры с различной концентрацией лития. С повышением его концентрации стабильность уменьшается (рисунок 2), но даже при высоких концентрациях данные соединения остаются более выгодными по энергии по сравнению с существованием в отдельности металлического лития и VC_3 . К тому же

среди рассчитанных интеркалированных соединений графита с литием стабильным является только LiC_6 , что согласуется с известными экспериментальными данными.

На заключительном этапе был изучен процесс диффузии лития в VC_3 (рисунок 1 б), с), d)).

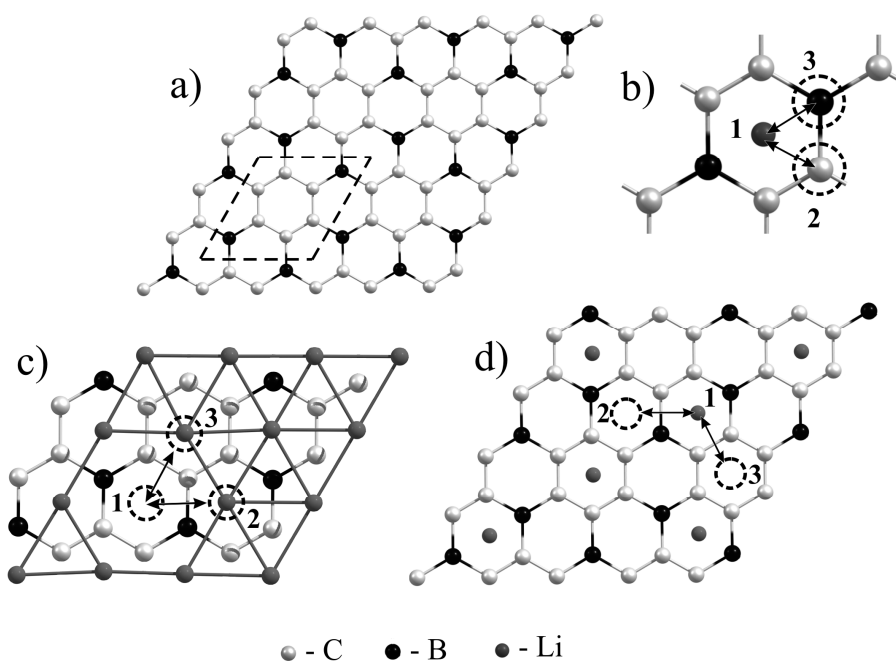


Рисунок 1 – а) – суперячейка VC_3 , пунктиром выделена элементарная ячейка; б) – миграция одиночного атома лития в VC_3 (энергетический барьер $\Delta E_{1-2}=0,19$ эВ, $\Delta E_{1-3}=0,15$ эВ); в) – миграция вакансии лития ($\Delta E_{1-2}=0,76$ эВ, $\Delta E_{1-3}=0,19$ эВ); д) – миграция лития в междуузлии в $\text{Li}_2\text{V}_3\text{C}_9$ ($\Delta E_{1-2}=0,66$ эВ, $\Delta E_{1-3}=0,57$ эВ)

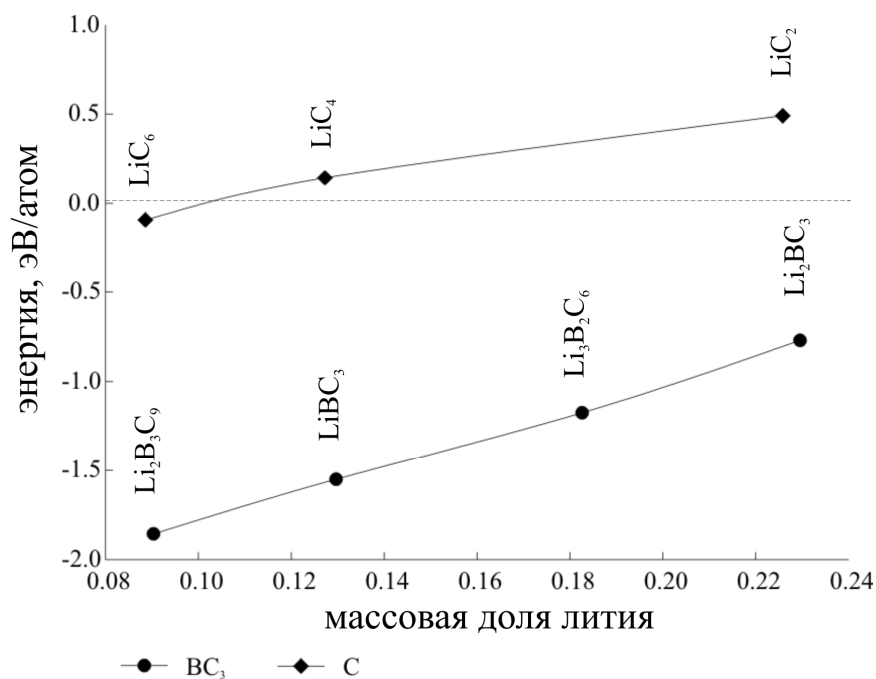


Рисунок 2 – Зависимость энергии образования интеркалята на один атом лития от массовой доли

Полученные результаты показали, что интеркалированные соединения графитоподобного VC_3 с литием являются достаточно стабильными, и в них наблюдается свободная диффузия лития, что позволяет говорить о возможности использования графитоподобного VC_3 в качестве ионного проводника.