

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ ЛИТИЯ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Li}_x\text{BC}_3$

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  $\text{Li}^+$ -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  $\text{LiC}_6$  (массовая доля лития 0,0886 %). При дальнейшем внедрении лития формируется механическая смесь, которая состоит из чистого графита и соединения  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , 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  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ , 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  $\text{BC}_3$ .

Целью данной работы являлось моделирование процесса миграции лития в интеркалированных соединениях  $\text{Li}_x\text{BC}_3$  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  $\text{BC}_3$ , 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  $\text{BC}_3$ . К тому же

среди рассчитанных интеркалированных соединений графита с литием стабильным является только  $\text{LiC}_6$ , что согласуется с известными экспериментальными данными.

На заключительном этапе был изучен процесс диффузии лития в  $\text{BC}_3$  (рисунок 1 б), с), d)).

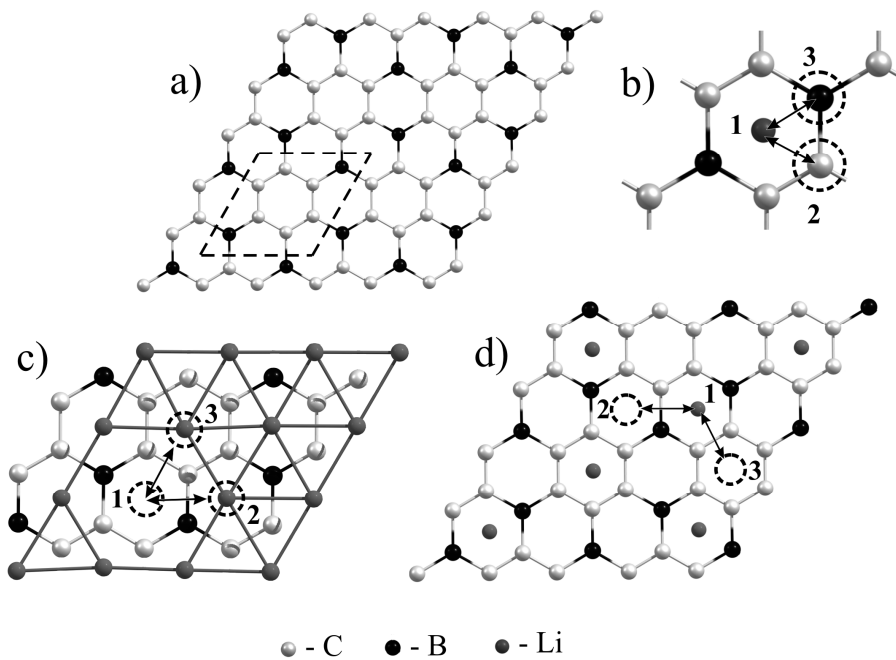


Рисунок 1 – а) – суперячейка  $\text{BC}_3$ , пунктиром выделена элементарная ячейка; б) – миграция одиночного атома лития в  $\text{BC}_3$  (энергетический барьер  $\Delta E_{1-2}=0,19$  эВ,  $\Delta E_{1-3}=0,15$  эВ); в) – миграция вакансии лития ( $\Delta E_{1-2}=0,76$  эВ,  $\Delta E_{1-3}=0,19$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

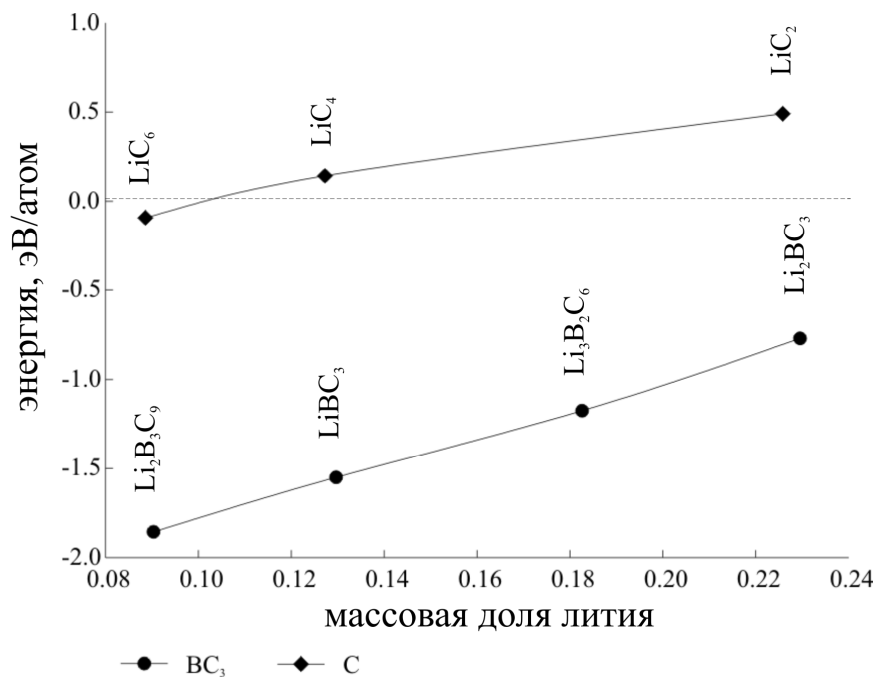


Рисунок 2 – Зависимость энергии образования интеркалята на один атом лития от массовой доли

Полученные результаты показали, что интеркалированные соединения графитоподобного  $VS_3$  с литием являются достаточно стабильными, и в них наблюдается свободная диффузия лития, что позволяет говорить о возможности использования графитоподобного  $VS_3$  в качестве ионного проводника.