

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУР ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Li_xVC_3

А. А. Кузубов^{a,b,c}, Н. С. Елисеева^{a}, П. О. Краснов^{b,c},
Ф. Н. Томилин^{a,b}, А. С. Федоров^b, А. О. Лыхин^a*

^a *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

^b *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

^c *Сибирский государственный технологический университет
660049, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 23 августа 2011 г.

Изучены интеркалированные соединения Li_xVC_3 различной конфигурации с целью их возможного использования в качестве электродных материалов для литиевых источников тока. Для этого были рассчитаны зонная структура и плотность состояний для каждой структуры, оценены энергетическая стабильность и возможность деформации за счет изменения объема ячейки в процессе интеркаляции.

В настоящее время проводится большое количество исследований в рамках перспективного направления — ионики твердого тела. Одной из ее задач является поиск и изучение новых кристаллических материалов, обладающих ионной проводимостью подобно растворам жидких электролитов. Интерес к твердым электролитам связан с возможностью их применения в виде монокристаллов, плотных керамик, пленочных покрытий в электрохимических устройствах.

Наибольший интерес представляют суперионные проводники с Li^+ -ионной проводимостью, которые могут применяться не только как потенциальные твердые электролиты, но и как электродные материалы для литиевых источников тока. Тем более что ион лития является наиболее легким и малым среди ионов металлов, что обеспечивает большую проводимость и плотность энергии.

В качестве основного материала, проводящего ионы лития, используется графит. Растворяясь в графите, литий образует слоистые соединения, которые представляют собой упорядоченные растворы

внедрения с увеличенным расстоянием между слоями гексагональной ячейки графита [1]. В процессе интеркаляции лития в графит предельным образующимся соединением является LiC_6 с максимальной интеркаляционной емкостью (массовая доля лития 0.0886 %) [2–6]. В данной структуре атомы лития располагаются в центре шестиугольников, однако часть из них (два из трех) не заполнена. При дальнейшем внедрении лития формируется механическая смесь, которая состоит из чистого графита и соединения Li_2C_2 , имеющего примитивную ортогональную решетку [7]. Это приводит к ограничению емкости графитовых материалов.

В настоящее время также предпринимаются 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, а также фазовыми переходами. Изменение удельного объема приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала [8–11].

*E-mail: nataxa1.09@mail.ru

Поскольку в LiC_6 не все межслоевое пространство графита максимально использовано для сорбции лития, можно предложить его аналог, в котором атомы лития будут располагаться в каждом шестиугольнике. Один из таких аналогов — BC_3 , который потенциально способен образовывать интеркаляционные соединения с литием (Li_xBC_3). Таким образом, целью данной работы является исследование атомной и электронной структур интеркалированных соединений Li_xBC_3 .

Соединение BC_3 было получено в результате химического взаимодействия бензола и BCl_3 при 800°C [12]. Электронный микроснимок показал, что BC_3 — однородный продукт, состоящий из отдельных плоскостей. Методом электронной дифракции была подтверждена графитоподобная симметрия, также было установлено, что расстояние между гексагональными слоями составляет $\sim 4 \text{ \AA}$. Несмотря на полученный результат, вопрос о конкретном расположении слоев друг относительно друга в структуре остается открытым и является предметом ряда исследований. Так, в работах [13, 14] были рассмотрены различные варианты политипов и выявлены наиболее стабильные. Электронные и структурные свойства некоторых из них были достаточно хорошо изучены [15, 16], но во всех случаях точное расположение слоев в кристалле BC_3 так и не было определено. Разница по энергии между различными структурами составляет не более $0.02 \text{ эВ/эл. ячейку}$. Авторы работ [15, 16] предполагают, что на практике реализуется структура смешанного типа, поэтому в нашей работе проводился расчет только трех политипов.

В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [17–19] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [20, 21] с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [22]. Вычисления проводились с применением обобщенного градиентного приближения (GGA) — обменно-корреляционного функционала PW91.

Расчет энергии связи атомов лития в исследуемых структурах реализовывался по формуле

$$E = (E_{\text{Li}_x\text{BC}_3} - E_{\text{BC}_3} - xE_{\text{Li}})/x, \quad (1)$$

где $E_{\text{Li}_x\text{BC}_3}$ — полная энергия интеркалированного соединения, E_{BC_3} — полная энергия наиболее энергетически выгодного политипа BC_3 , E_{Li} — энергия

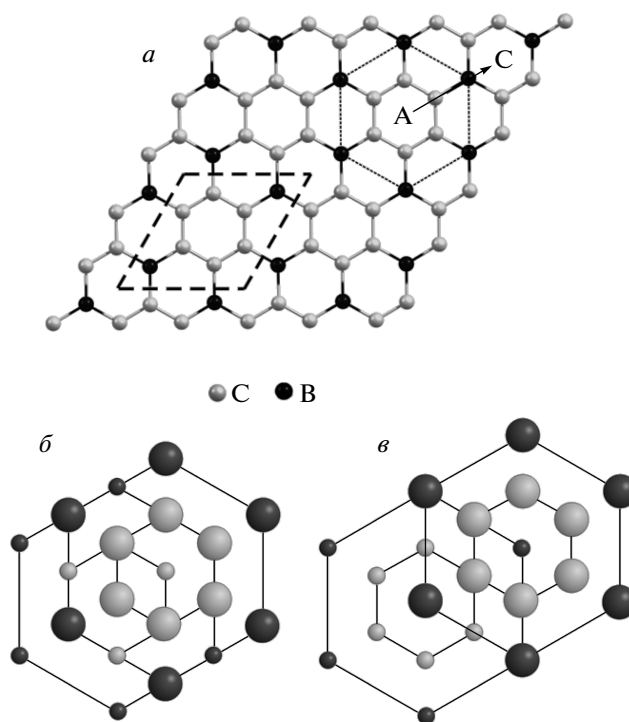


Рис. 1. *а*) Элементарная ячейка BC_3 (выделена штриховыми линиями), *б*) структура со сдвигом слоев в направлении AC на 1.58 \AA , *в*) структура со сдвигом слоев в направлении AC на величину 2.83 \AA (схематическое изображение атомов большего размера соответствует первому слою, меньшего — второму)

атома лития в кристаллической структуре, x — число атомов Li в системе.

На начальном этапе была рассчитана оптимальная геометрия элементарных гексагональных ячеек графита (типа АВАВ) и BC_3 (рис. 1*а*), которые далее были использованы для изучения стабильности соединений—вндрений, образующихся при интеркаляции лития. В данном случае вычисления проводились для трех политипов соединения BC_3 . В одной из структур плоскости гексагонального BC_3 располагались друг над другом. В двух других один из слоев был сдвинут относительно второго слоя вдоль направления AC на величину соответственно 1.58 \AA (рис. 1*б*) и 2.8 \AA (рис. 1*в*).

Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [2], количество k -точек вдоль каждого из направлений составляло $6 \times 6 \times 2$. Энергия обрезания плоских волн в расчетах была равна 257 эВ .

После расчета оптимальной геометрии была исследована электронная структура VC_3 . Согласно полученным результатам, данное соединение является проводником, что совпадает с экспериментальными данными [12].

Далее изучался процесс интеркаляции лития в VC_3 . Для этого были смоделированы структуры соединений Li_xVC_3 с различной концентрацией лития, начиная с полного заполнения, когда атомы лития находятся в каждом шестиугольнике (около 22.95 % Li). Для каждой концентрации было рассчитано несколько конфигураций, которые различались расстояниями между атомами лития как в разных слоях, так и в одном. Во всех случаях наиболее выгодной получалась конфигурация с максимальным удалением атомов лития друг от друга. При этом для каждой структуры рассматривались три способа укладки слоев. В первом случае слои находились ровно друг над другом. Во втором — один из слоев сдвигался относительно второго слоя вдоль оси AC на величину 1.58 \AA (рис. 1б). В третьем проводилось смещение одного слоя вдоль того же направления AC , но уже на 2.8 \AA (рис. 1в). Результаты расчетов энергии связи лития представлены в табл. 1.

При оптимизации геометрии структуры с полным заполнением было обнаружено, что в отличие от самого VC_3 , наиболее выгодна конфигурация без сдвига слоев (табл. 1). Следовательно, в процессе интеркаляции должен происходить переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

В структуре LiV_4C_{12} (около 5.9%) укладка слоев остается такой же, как и в структуре с полным заполнением. При концентрации Li порядка 1.8% выгодной оказалась структура с укладкой подобной VC_3 , т. е. со сдвигом вдоль направления AC на величину 2.8 \AA . Это свидетельствует о том, что в промежутке концентраций 5.9–1.8% происходит переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига.

На следующем этапе проводилась оценка энергетической стабильности интеркалированных соединений на основе VC_3 с различной концентрацией лития, а также их сравнение с графитовыми аналогами. На рис. 2 представлена зависимость энергии связи лития от его массовой доли. Как видно на графике, структуры на основе графита с концентрацией лития большей, чем в соединении LiC_6 , энергетически невыгодны, что согласуется с известными экспериментальными данными. В случае VC_3 с повышением концентрации лития энергетическая стабильность интеркалированных соединений уменьшается. Однако даже при высоких концентрациях соедине-

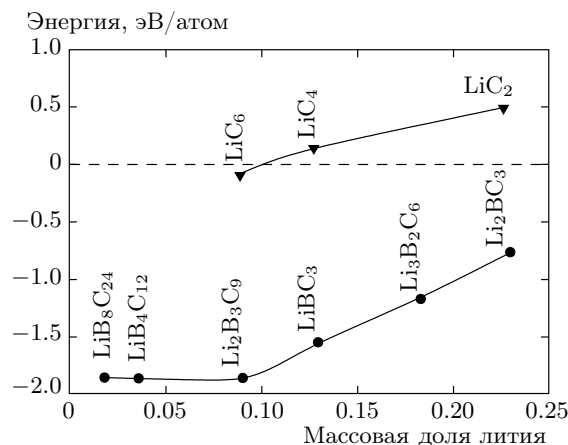


Рис. 2. Зависимость величины энергии связи от массовой доли лития в интеркалированных соединениях графита и VC_3

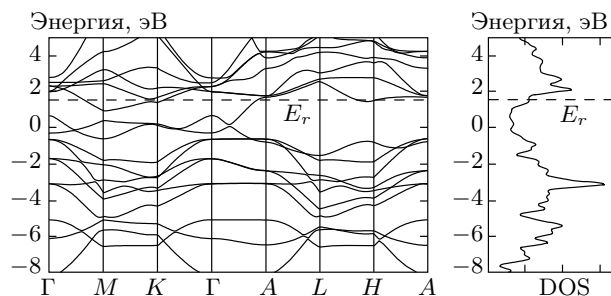


Рис. 3. Зонная структура и плотности состояний соединения Li_2BC_3 (около 22.95% Li)

ния Li_xVC_3 остаются более выгодными по энергии по сравнению с отдельно существующим металлическим литием и графитоподобным VC_3 .

В процессе поиска состояния, отвечающего минимуму энергии, проводилась оптимизация объема ячейки, что позволило оценить возможность деформации структуры в процессе интеркаляции (табл. 2).

Согласно приведенным в табл. 2 значениям объема элементарных ячеек, деформация структуры в процессе интеркаляции лития практически не происходит.

После оптимизации были исследованы электронные свойства соединений Li_xVC_3 , построены плотности состояний и зонные структуры для каждой системы. В расчете зонной структуры число промежуточных точек вдоль исследуемых направлений равнялось десяти. На рис. 3 изображены зонная структура и плотность состояний для соединения с максимальным заполнением атомами лития (Li_2BC_3).

Таблица 1. Значения энергии связи в зависимости от концентрации и укладки слоев

Сдвиг	Энергия связи, эВ		
	Li ₂ VC ₃ (около 22.95 % Li)	LiV ₄ C ₁₂ (около .59 % Li)	LiV ₈ C ₂₄ (около 1.8 % Li)
Вдоль AC на 1.58 Å	–	–1.51	–1.86
Вдоль AC на 2.8 Å	–	–1.61	–1.75
Без сдвига	–0.77	–1.86	–1.38

Таблица 2. Значение величины деформации элементарной ячейки (относительно объема VC₃) для структур Li_xVC₃ с разной концентрацией лития

C _{Li} , %	Относительная величина деформации элементарной ячейки, %
0	0
1.8	2.60
.59	2.46
9.0	0.62
12.96	2.57
18.26	0.27
22.95	5.79

На рис. видно, что соединение обладает проводниковыми свойствами, о чем свидетельствует перекрывание энергетических зон на уровне Ферми. Для соединений с другими концентрациями лития были получены аналогичные результаты.

Все изученные соединения Li_xVC₃ энергетически стабильны, при этом в процессе интеркаляции деформация структур является незначительной (0.27–5.79 %). Проведенные расчеты показали, что по мере образования интеркалатов в диапазоне концентраций лития .59–1.8 % должен осуществляться переход от структуры со сдвинутыми слоями к структуре без сдвига. Вне зависимости от расположения слоев данные соединения обладают проводящими свойствами, что позволяет говорить о возможности использования графитоподобного VC₃ в качестве ионного проводника, а также электродного материала в литий-ионных батареях.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ «Чебышев») за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Лякишев, *Диаграммы состояния двойных жидких систем*, Машиностроение, Москва (1996), с. 728.
2. D. Bandyopadhyay, *Eur. Phys. J. D* **54**, 643 (2009).
3. J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **42**, 6424 (1990).
4. J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **44**, 9170 (1991).
5. K. Toyoura, *Phys. Rev. B* **78**, 214303 (2008).
6. K. R. Kganayo, *Phys. Rev. B* **68**, 205111 (2003).
7. U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 1599 (1999).
8. C. J. Wen, *J. Sol. St. Chem.* **37**, 271 (1981).
9. R. A. Huggins, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH (1999), p. 363.
10. H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen et al., *Sol. St. Ionics* **135**, 181 (2000).
11. J. O. Besenhard, Y. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources* **68**, 87 (1997).
12. J. Kouvetakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1986), p. 1758.
13. Hong Sun, F. J. Ribeiro, Je-Luen Li et al., *Phys. Rev. B* **69**, 024110 (2004).

14. F. Aftabuzzaman, F. J. Ribeiro, Je-Luen Li et al., Phys. Rev. B **70**, 0241 (2005).
15. D. Tomanek, R. M. Wentzovitch, S. G. Louie et al., Phys. Rev. B **37**, 3134 (1988).
16. Yong-Sok Lee and Mikios Kertesz, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1988), p. 75.
17. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
18. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
19. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
20. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
21. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
22. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
23. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).