

УДК 544.1. 544.4

## Теоретическое исследование интеркалированных соединений $Li_xVC_3$

А.А. Кузубов<sup>а,б,в</sup>,  
Н.С. Елисеева<sup>а</sup>, П.О. Краснов<sup>\*б,в</sup>,  
Ф.Н. Томилин<sup>а,б</sup>, А.С. Федоров<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>б</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38

<sup>в</sup> Сибирский государственный технологический университет,  
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82<sup>1</sup>

Received 05.06.2012, received in revised form 12.06.2012, accepted 19.06.2012

*Изучены интеркалированные соединения  $Li_xVC_3$  с различной концентрацией лития с целью их возможного использования в качестве ионных проводников. Для этого была оценена энергетическая стабильность каждой структуры, изучены различные способы миграции лития между слоями графитоподобного  $VC_3$ . На основании проведенных исследований установлено, что интеркалированные соединения  $Li_xVC_3$  (массовая доля лития 0,0903-0,2295) стабильнее, чем  $Li_xC$ , (массовая доля лития 0,0886-0,2258). Процессы миграции лития между слоями  $VC_3$  и  $Li_xVC_3$  согласно расчетам имеют относительно низкие энергетические барьеры ( $\sim 0,5$  эВ), что позволяет говорить о возможности применения исследованного материала в качестве ионного проводника.*

*Ключевые слова: интеркалированные соединения  $Li_xVC_3$ , ионные проводники, миграция лития, метод функционала плотности (DFT).*

### Введение

В настоящее время особое внимание уделяется одному из перспективных направлений ионики твердого тела. Оно охватывает поиск и изучение новых кристаллических материалов, обладающих ионной проводимостью, подобно растворам жидких электролитов. Такие материалы находят применение в производстве химических источников тока: высокоемких аккумуляторов, топливных элементов и электродных материалов для них.

\* Corresponding author E-mail address: kpo1980@gmail.com

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

Наибольший интерес представляют суперионные проводники с  $\text{Li}^+$ -ионной проводимостью в связи с широким распространением литиевых источников тока. Это обусловлено одним из преимуществ лития, а именно обеспечением большей проводимости и плотности энергии за счет его легкости и малого размера по сравнению с другими ионами металлов.

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 [1]. В процессе интеркаляции лития в графит при увеличении его концентрации образуются растворы внедрения до соединения  $\text{LiC}_6$  с максимальной интеркаляционной емкостью (массовая доля лития 0,0886) [2-6]. При дальнейшем внедрении лития формируется механическая смесь, которая состоит из чистого графита и соединения  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , имеющего примитивную ортогональную решетку [7]. Таким образом, 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 [8-11]. 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 внимание ученых привлекают полупроводники, обладающие графитоподобной структурой. Наиболее интересными являются проводящие материалы, в которых часть углерода замещена на сходный по свойствам и способный к образованию соединений с развитой поверхностью бор.

Один из таких материалов –  $\text{BC}_3$ , который потенциально может образовывать интеркаляционные соединения с литием ( $\text{Li}_x\text{BC}_3$ ).  $\text{BC}_3$  был получен в результате химической реакции бензола и  $\text{BCl}_3$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ :



Химический состав синтезированного по этой реакции был установлен путем сжигания во фторе. Относительные пропорции образовавшихся  $\text{BF}_3$  и  $\text{CF}_4$  в газовой смеси были определены адсорбционной спектроскопией. Соотношение С:В составило 3:1.  $\text{HF}$  и  $\text{ClF}$  отсутствовали в продуктах сгорания. Электронный микроснимок показал, что  $\text{BC}_3$  – однородный продукт, обладающий плоским характером. Методом электронной дифракции была подтверждена графитоподобная симметрия, также было установлено, что расстояние между гексагональными слоями составляет 3 - 4 Å [12].

Несмотря на установленную графитоподобную симметрию, до сих пор остается открытым вопрос о расположении слоев относительно друг друга в структуре. В работе [13] были рассмотрены различные варианты и выявлены наиболее стабильные из них, но точное расположение слоев так и не было определено. Для части предложенных структур достаточно хорошо изучены электронные и структурные свойства [14-18].

Целью данной работы являлось проведение теоретического исследования энергетической стабильности интеркалированных соединений графитоподобного материала  $\text{BC}_3$  с литием, а так-

же изучение подвижности лития в данных соединениях для оценки возможности их применения в качестве ионных проводников.

### Методика расчетов

Все вычисления были проведены с помощью квантово-химического пакета VASP [25-27] в рамках формализма функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала LDA и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке атома лития по поверхности был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

Расчет энергии связи атомов лития в исследуемых структурах реализовывался по формуле

$$E = (E_{\text{Li}_x\text{BC}_3} - E_{\text{BC}_3} - xE_{\text{Li}}) / x, \quad (2)$$

где  $E_{\text{Li}_x\text{BC}_3}$  – полная энергия интеркалированного соединения,  $E_{\text{BC}_3}$  – полная энергия наиболее энергетически выгодного политапа  $\text{BC}_3$ ,  $E_{\text{Li}}$  – энергия атома лития в кристаллической структуре,  $x$  – число атомов Li в системе.

На начальном этапе была проведена оптимизация элементарных гексагональных ячеек графита и  $\text{BC}_3$ , которые были использованы для изучения стабильности соединений-внедрений, образующихся при интеркаляции лития. Для исследования процесса диффузии в этих соединениях были применены суперъячейки размером  $5 \times 5 \times 2$  и  $3 \times 3 \times 2$  элементарных ячеек для графита и  $\text{BC}_3$  соответственно (рис. 1а).

Обратное пространство в первой зоне Брлюлюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [23], количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло

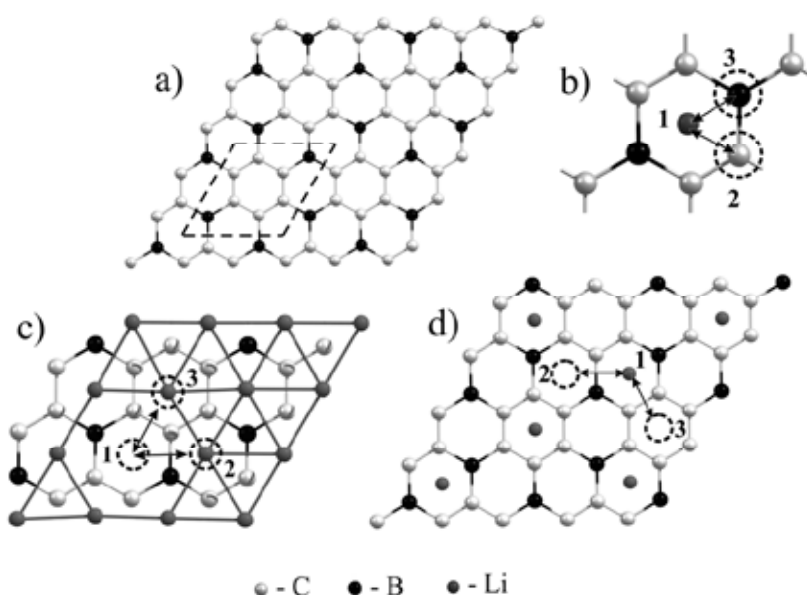


Рис. 1. а – Суперъячейка  $\text{BC}_3$ , пунктиром выделена элементарная ячейка; б – миграция одиночного атома лития в  $\text{BC}_3$ ; в – миграция вакансии лития в  $\text{Li}_2\text{BC}_3$ ; д – миграция лития в междуузлии в  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}_9$

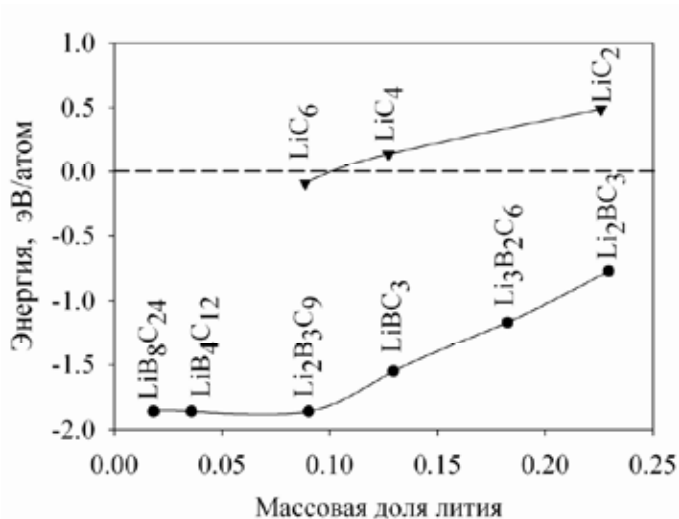


Рис. 2. Зависимость величины энергии связи от массовой доли лития в интеркалированных соединениях графита и  $\text{BC}_3$

2x2x2 и 6x6x2 для суперъячеек и элементарных ячеек соответственно. Энергия обрезания плоских волн в расчетах была равна 257 эВ.

### Результаты и обсуждения

Исходя из значений полной энергии, полученных в ходе оптимизации геометрии структур  $\text{Li}_x\text{BC}_3$  и  $\text{Li}_x\text{C}$  с различной концентрацией лития, был сделан вывод о выгодности образующегося соединения-внедрения с литием. Ниже представлена зависимость величины энергии связи от массовой доли лития в интеркалированных соединениях графита и  $\text{BC}_3$  (рис. 2).

Согласно графику (рис. 2) среди соединений-внедрений  $\text{Li}_x\text{C}$  энергетически выгодно только  $\text{LiC}_6$ , что согласуется с известными экспериментальными данными [2-6]. При этом структура данного раствора внедрения соответствует расположению атомов лития только в каждом третьем шестиугольнике графитовой сетки. Энергетическая стабильность интеркалированных соединений  $\text{Li}_x\text{BC}_3$  подобно  $\text{Li}_x\text{C}$  понижается с увеличением концентрации лития. Однако даже при высоких его концентрациях более выгодно по энергии по сравнению с существованием двух отдельных фаз металлического лития и графитоподобного  $\text{BC}_3$ . Максимальная концентрация лития достигается в структуре  $\text{Li}_2\text{BC}_3$  (массовая доля лития 0,2295). В данном случае атомы лития расположены в каждом из шестиугольников гексагональной сетки  $\text{BC}_3$ .

На заключительном этапе был изучен процесс диффузии лития в исследуемых материалах. Рассматривались три способа миграции (рис. 1b, 1c, 1d): одиночного атома лития в  $\text{BC}_3$  (рис. 1b), вакансии по литию в соединении с максимальной концентрацией  $\text{Li}_2\text{BC}_3$  (рис. 1c), атома лития в соединениях-внедрениях с промежуточным заполнением –  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}_9$  (рис. 1d). Для сравнения нами проводился подобный расчет и в структурных аналогах на основе углерода, а именно переход лития в различные положения в графите и в растворе  $\text{LiC}_6$ .

Согласно расчетам одиночный атом лития более свободно перемещается в  $\text{BC}_3$  ( $\Delta E_{1-2}=0,19$  эВ,  $\Delta E_{1-3}=0,15$  эВ), чем в графите ( $\Delta E=0,44$  эВ).

Миграция лития в междоузлие, образованное атомами углерода в  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}_9$ , протекает легче, чем в образованное совместно атомами бора и углерода, поскольку энергетические барьеры данных процессов составляют  $\Delta E_{1,3}=0,57$  эВ и  $\Delta E_{1,2}=0,66$  эВ соответственно. Скорость миграции лития в междоузлие в  $\text{LiC}_6$  будет немного выше по сравнению со скоростью в его аналоге  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}_9$  (разница энергетических барьеров равняется 0,1 эВ).

Для изучения миграции вакансии были рассмотрены два перехода: из центра шестиугольника, образованного атомами бора и углерода, в эквивалентное ему положение и в центр шестиугольника, образованного атомами углерода (рис. 1с). Переход 1-3 осуществляется сравнительно легче. Его энергетический барьер в 4 раза меньше, чем при переходе 1-2, и составляет 0,19 эВ.

Знание величины барьера позволяет с помощью уравнения Аррениуса оценить количество перескоков в секунду атома лития между его различными расположениями на плоскости. Так, например, для значения барьера ( $\Delta E_{1,3}=0,57$  эВ) атом лития совершает приблизительно 250 единичных актов перемещения в секунду при температуре 298 К. Таким образом, при рассмотренных концентрациях лития интеркалированные атомы будут свободно мигрировать вдоль плоскостей структуры  $\text{BC}_3$ .

### Заключение

Полученные результаты показали, что интеркалированные соединения графитоподобного  $\text{BC}_3$  с литием являются достаточно стабильными и в них наблюдается высокая подвижность атомов лития в межплоскостных полостях. Это позволяет говорить о возможности использования графитоподобного  $\text{BC}_3$  в качестве ионного проводника.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), а также компьютерному центру СФУ за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были проведены все расчеты.

### Список литературы

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных жидких систем. М.: Машиностроение, 1996. С. 728-729.
2. Bandyopadhyay, D. Density functional study of the electronic structure and properties of lithium intercalated graphite/ D. Bandyopadhyay// Eur. Phys. J. D 2009. V. 54. P. 643–655.
3. Dahn, J.R. Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host/ J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon// Phys. Rev. B 1990. V. 42. P. 6424-6432.
4. Dahn, J.R. Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ / J.R. Dahn// Phys. Rev. B 1991. V. 44. P. 9170-9177.
5. Toyoura, K. First-principles approach to chemical diffusion of lithium atoms in a graphite intercalation compound/ K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka// Phys. Rev. B 2008. V. 78. P. 214-303.
6. Kganayo, K.R. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite  $\text{LiC}_6$ / K.R. Kganayo, P.E. Ngoepe// Phys. Rev. B 2003. Vol.68. P.205111.

7. Ruschewitz, U. Structural Phase Transition in  $\text{Li}_2\text{C}_2$ / U. Ruschewitz, R. Pottgen// *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. V. 625. P. 1599-1603.
8. Wen, C.J. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system/ C.J. Wen, R.A. Huggins// *J. Sol. St. Chem.* 1981. V. 37. P. 271-278.
9. Huggins, R.A. Lithium Alloy Anodes/ R.A. Huggins// *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH. 1999. P. 363-380.
10. Li, H The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature/ H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, G.W. Zhou, Z. Zhang, D.P. Yu, Y.J. Mo, N. Pei// *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. P. 181.
11. Besenhard, J.O. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries/ J.O. Besenhard, Y. Yang, M. Winter// *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 87.
12. Kouvetakis, J. Novel Graphite-Like Material of Composition  $\text{BC}_3$ , and Nitrogen-Carbon Graphites/ J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler, N. Bartlett// *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986. P. 1758-1759.
13. Hong Sun Ab initio pseudopotential studies of equilibrium lattice structures and phonon modes of bulk  $\text{BC}_3$ / Hong Sun, F.J. Ribeiro, Je-Luen Li, D. Roundy, M.L. Cohen, S.G. Louie// *Phys. Rev. B* 2004. V. 69. P. 024110.
14. Zinin, P.V. Raman spectroscopy of the  $\text{BC}_3$  phase obtained under high pressure and high temperature/ P.V. Zinin, L.C. Ming, I. Kudryashov, N. Konishi, S.K. Sharma// *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007. Vol.38. P.1362-1367.
15. Zhongyuan Liu Prediction of a sandwichlike conducting superhard boron carbide: First-principles calculations/ Liu Zhongyuan, Julong He, Jun Yang, Xiaojun Guo, Hong Sun, Hui-Tian Wang, Erdong Wu, Yongjun Tian// *Phys. Rev. B* 2006. V. 73. P. 172101.
16. Ribeiro, F.J. Possible superconductivity in hole-doped  $\text{BC}_3$ / F.J. Ribeiro, M.L. Cohen// *Phys. Rev. B* 2004. V. 69. P. 212507.
17. Tomanek, D. Calculation of electronic and structural properties of  $\text{BC}_3$ / D. Tomanek, R.M. Wentzovitch, S.G. Louie, M.L. Cohen// *Phys. Rev. B* 1988. V. 37. P. 3134.
18. Yong-Sok Lee The Electronic Structure of  $\text{BC}_3$ / Yong-Sok Lee, Mikios Kertesz// *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988. P. 75.
19. Wu, Q. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interaction/ Q. Wu, W. Yang// *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 515-524. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas/ P. Hohenberg, W. Kohn// *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. 64.
20. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects/ W. Kohn, L.J. Sham// *Phys. Rev.* 1965. V. 140. P. 1133.
21. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism/ D. Vanderbilt// *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P.7892. Blöchl, P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations/ P.E. Blöchl// *Phys. Rev. B.* 1990. Vol.41. P.5414. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method/ G. Kresse, D. Joubert// *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals/ G. Kresse, J. Hafner// *Phys. Rev. B.* 1993. Vol.47. P.558.
22. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium/ G. Kresse, J. Hafner// *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 14251.

23. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set/ G. Kresse, J. Furthmüller// Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.

## Theoretical Investigation of Intercalated Compound of $\text{Li}_x\text{BC}_3$

**Alexandr A. Kuzubov<sup>a,b,c</sup>,  
Nataliya S. Eliseeva<sup>a</sup>, Pavel O. Krasnov<sup>b,c</sup>,  
Felix N. Tomilin<sup>a,b</sup> and Alexander S. Fedorov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Siberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>b</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,

Академгородок, Красноярск, 660036 Россия

<sup>c</sup> Siberian State Technological University,

82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia

---

*Intercalated compounds of  $\text{Li}_x\text{BC}_3$  with different lithium concentration were investigated in this work for possible use of such materials as ionic conductors. Thermodynamic stability of each structure and different modes of lithium migration between layers of graphite-like  $\text{BC}_3$  were estimated. It was shown that intercalated compounds of  $\text{Li}_x\text{BC}_3$ , where lithium mass fraction is 0.0903-0.2295, are more stable than compounds of  $\text{Li}_xC$  with lithium mass fraction of 0.0886-0.2258. According to the calculations' results, processes of lithium migration between layers of  $\text{BC}_3$  and  $\text{Li}_x\text{BC}_3$  got relatively low energetic barriers that allow us to talk about possible use of investigated material as ionic conductor.*

*Keywords: Intercalated Compounds of  $\text{Li}_x\text{BC}_3$ , Ionic Conductors, Lithium Migration, Density Functional Theory.*

---