

3. T. Nohma, J. Yamamoto, I. Nakane, N. Furucawa. Improvement of lithium-containing manganese dioxide (CDMO) as a positive material for lithium secondary batteries //J. Power Sources, 1992. -39, №1.- P.51-57.

Е. А. Морхова

Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению при Самарском Университете, Самара
eliztimofeeva@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ Ag^+ -ПРОВОДИМОСТИ В S(Se)-СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

подавляющее большинство современных электрических батарей для различных устройств составляют литий-ионные аккумуляторы, но их производство сталкивается со значительным удорожанием лития в связи с истощением его природных запасов. Помимо этого, литиевые аккумуляторы обладают известными недостатками, такими как пожароопасность и нестабильность [1].

В этой связи актуальной задачей современного материаловедения становится поиск новых соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, сравнимой с литиевыми твердыми электролитами (ТЭЛ).

В данной работе представлен поиск новых ТЭЛ среди серу- и селен-содержащих тройных и четверных соединений, которые могли бы стать одной из удачных альтернатив литиевым ТЭЛ. Чистый сульфид серебра (I) уже применяется в качестве компонента ТЭЛ, полупроводниковых материалов. Известно много проводящих материалов данного состава, обладающие высокими значениями катионной проводимости (Ag_2SiS_3 , $AgCrS_2$, Ag_7TaS_6), что делает поиск среди соединений данного состава весьма перспективным. Также группа авторов отмечает, что серу- и селен-содержащие материалы обладают более высокими значениями катионной проводимости, чем кислородсодержащие аналоги среди литиевых и натриевых проводников [2].

В настоящей работе произведён анализ соединений состава $Ag_aS(Se)_bX_cAg_dS(Se)_eZ_fY_g$, где X, Y, Z – любой химический элемент, кроме водорода, дейтерия, кислорода, галогенов, щелочных и щелочно-земельных металлов. Данные соединения были отобраны из Базы Данных Неорганических Соединений (БДНС, версия 2018/2). В анализе не принимались во внимание соединения со смешанной заселенностью позиций атомов серебра, т.е. обладающие смешанной

катионной проводимостью. В конечном итоге к 826 соединениям был применён поиск потенциальных ТЭЛ с использованием высокопроизводительного компьютерного скрининга кристаллоструктурных баз данных и квантово-химического моделирования ионного транспорта. Для поиска новых Ag^+ -ТЭЛ использовался геометрико-топологический подход, основанный на разбиении Вороного и реализованный в комплексе программ ToposPro [3]. Одним из достоинств такого подхода является возможность построения разбиения Вороного и анализа характеристик полиэдров Вороного для больших баз данных (тысячи) за достаточно короткое время (минуты). С помощью разбиения получают две взаимопроникающие сетки: атомная сетка и сетка пустот, вершины которых и есть центры атомов и пустот соответственно, а ребра символизируют межатомные связи и каналы.

Метод Вороного базируется на двух основных геометрических характеристиках: элементарная пустота и элементарный канал. Область кристаллического пространства, центром которого является одна из вершин полиэдра Вороного, называют элементарной пустотой, а отрезок, соединяющий две эти элементарные пустоты - элементарным каналом. Необходимо определить величины значимых элементарных пустот и каналов, т.е. доступных для миграции конкретного иона, в данном случае серебра. В связи с этим необходимо ввести параметры «значимости», которыми являются радиус элементарного канала (Rad) и радиус элементарной пустоты (R_{sd}) для данной группы соединений:

$$Rad > 0.23 \text{ нм};$$

Данное значение определяется по формуле:

$$Rad = \gamma \times (R_{Ag} + R_{S(Se)}),$$

где γ - коэффициент деформации, учитывающий возможную поляризацию (деформацию) ионов при прохождении через канал (для рассматриваемой группы соединений он принят равным 0.9);

R – радиусы по Слейтеру для атомов серебра, серы (селена).

R_{sd} (радиус элементарной пустоты/сферического домена) > 0.16 нм;

R_{sd} - радиус сферы, объём которой эквивалентен объёму пустоты, т.е. он соответствует радиусу атома, который может быть помещён в данную пустоту с учётом воздействия кристаллического поля. Нахождение указанных параметров осуществляется путём калибровки по уже известным ТЭЛ данного состава.

При помощи указанных критериев нами проведен отбор значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, формирующих определённую карту миграции (1D-, 2D- либо 3D-),

наличие которой является теоретическим подтверждением ионной проводимости соединения (Рис. 1).

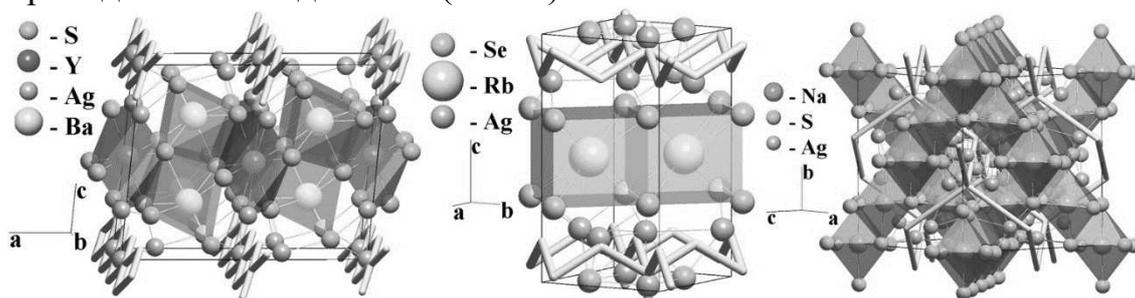


Рисунок 1 – 1D путь миграции в структуре $\text{Ag}_5\text{Ba}_2\text{YS}_6$ (в виде цепочек), 2D путь миграции в структуре Ag_5RbSe_3 (в виде слоёв), 3D путь миграции в структуре Ag_3NaS_2 (в виде каркаса), соответственно

В результате проведенного анализа выявлено 135 тернарных и 99 кватернарных соединений, геометрия которых допускает свободную миграцию катионов серебра. Из них 147 соединения являются уже известными ТЭЛ, в то время как 57 серу- и 30 селен-содержащих соединений (общее количество 87 соединений) являются новыми перспективными серебропроводящими ТЭЛ.

Для всех отобранных 87 соединений при наличии электрохимически активного переходного металла (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W) была определена теоретическая емкость, величина которой определяет использование данной структуры в качестве катодного материала. Так, например, AgNb_3S_4 , AgCrSnS_4 , AgVP_2Se_6 высокими значениями теоретической ёмкости (208, 198 и 116 мА×ч/г, соответственно).

Для ряда упорядоченных соединений, обладающих простыми картами миграции, рассчитаны энергии миграции Ag^+ -катиона методом теории функционала электронной плотности (ТФП) с помощью программного комплекса CP2K [4]. Величины барьеров энергии миграции были получены с применением метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB) [5]. В расчетах применялся обменно-корреляционный функционал GGA в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

Для трёх соединений $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$, AgCrS_2 и Ag_3PS_4 , которые ранее были описаны в литературе как ионпроводящие, были теоретически рассчитаны энергии миграции катионов для верификации данного подхода, который показал хорошее соответствие экспериментальных данных с результатами расчёта NEB. Далее для 10 соединений из

отобранного списка потенциальных ТЭЛ также рассчитаны энергии миграции. Среди исследованных соединений наименьшие энергии миграции наблюдается у $\text{AgLa}_3\text{SiS}_7$ и $\text{AgLa}_3\text{SiSe}_7$ (0.077 эВ/ион и 0.094 эВ/ион, соответственно), что позволяет рассматривать их как перспективные ТЭЛ.

Такое комбинирование быстрого кристаллохимического анализа и прецизионного ТФП-метода может служить эффективной схемой прогнозирования для поиска новых суперионных проводников среди соединений различного состава, что значительно ускоряет и удешевляет экспериментальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery // *Journal of power sources*. 2012. Vol. 208. P. 210-224.
2. Y. Wang, W. D. Richards, S. H. Bo, L. J. Miara, G. Ceder. Computational prediction and evaluation of solid-state sodium superionic conductors $\text{Na}_7\text{P}_3\text{X}_{11}$ (X= O, S, Se) // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29(17). P. 7475-7482.
3. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Crystal Growth & Design*. 2014. Vol. 14. N. 7. P. 3576-3586.
4. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. Vandevondele. Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2014. Vol. 4.
5. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol.113. P. 9901–9904.

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, ст. научн. сотр.
ГВУЗ УГХТУ, Днепр

ВАНДАТ КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ КАК ГЕЛЬ, В РЕДОКС-РЕАКЦИИ С ЛИТИЕМ

Способ гелеобразования представляется перспективным для получения тонкослойных ванадий-оксидных электродов и реализации их в миниатюрных литиевых аккумуляторах (ЛА). Об этом свидетельствуют электрохимические свойства пленок V_2O_5 толщиной