**Первопринципное исследование реконструкции поверхности в катодном материале LiVPO4F**

***Буров А.С.***

*Студент, 1 курс аспирантуры*

*Сколковский институт науки и технологий, факультет материаловедения,*

*Москва, Россия*

*E-mail: arseniy.burov*[*@skoltech.ru*](mailto:ivanov@yandex.ru)

K*x*VPO4F со структурным типом KTP (пространственная группа *Pna21*) недавно был обнаружен и рассматривается в качестве многообещающего катодного материала для калий-ионных аккумуляторов [1]. Металлический ванадий более распространен и менее ядовит, чем кобальт, обычно присутствующий в катодах современных аккумуляторов. Другим ожидаемым преимуществом кристаллической структуры типа KTP является высокая стабильность поверхности. На данный момент современные методы катионообмена позволяют почти полностью заменять K+ на Li+, что позволяет синтезировать новый материал типа KTP для литий-ионных аккумуляторов с составом LiVPO4F. Однако на текущий момент измеряемая удельная емкость образцов в зависимости от метода синтеза в 1.5-2 раза ниже теоретической.

Поскольку катионы Li+ имеют существенно меньший ионный радиус, чем катионы K+, ожидается, что положения Li+в структуре LiVPO4F могут сильно отличаться от положений K+ в KVPO4F. Низкая измеряемая емкость может быть обусловлена этими новыми положениями катионов Li+ и высокими барьерами миграции из данных позиций. Между тем экспериментальная идентификация положений катионов Li+ с помощью рентгенографии является затрудненной. Изучение миграционных путей и барьеров с умеренными затратами денежных и временных ресурсов может быть выполнено только в рамках вычислительных методов [2]. Кроме того, данные методы позволяют исследовать стабильность соединения LiVPO4F, которая необходима для долговременной работы аккумулятора. Если в материале происходит восстановление поверхности, катионная проницаемость может быстро снижаться при циклировании. Следовательно, катодный материал LiVPO4F потребует дальнейших модификаций структуры.

В данной работе мы изучаем реконструкцию поверхности катодного материала LiVPO4F (пространственная группа *Pna21*) с использованием метода функционала плотности и учетом реальных условий синтеза. Во-первых, мы находим равновесные положения проводящих ионов Li+ в пространственных междоузлиях, когда в структуре присутствует 0% и 12.5% атомов Na, остающихся в структуре Na*x*Li1-*x*VPO4F после катионообмена. Далее мы строим фазовую диаграмму для системы Li-V-P-O-F и находим диапазоны химических потенциалов Li, V, P, O и F, а также соответствующие области стабильности фазы LiVPO4F. Затем, мы моделируем структуры LiVPO4F со свободными поверхностями для нескольких наиболее важных ориентаций и терминаций. Затем для изучения спонтанных изменений, которые могут произойти на поверхности структур, мы исследуем стабильность полученных поверхностей и их реконструкцию путем восстановления оборванных связей атомов во внешних слоях. На последнем этапе мы находим миграционные пути и соответствующие барьеры миграции Li+ в структуре LiVPO4F и потенциальное влияние оставшихся атомов Na на них.

*Работа была выполнена при поддержке грантовой программы Skoltech NGP.*

**Литература**

1. Fedotov S.S., Khasanova N.R., Samarin A.Sh., Drozhzhin O.A., Batuk D., Karakulina O.M., Hadermann J., Abakumov A.M., Antipov E.V. AVPO4F (A = Li, K): A 4 V Cathode Material for High-Power Rechargeable Batteries // Chem. Mater. 2016. Vol. 28(2). P. 411–415.

2. Kim H., Ishado Y., Tian Y., Ceder G. Investigation of Alkali-Ion (Li, Na, and K) Intercalation in KxVPO4F (x ∼ 0) Cathode // Adv. Funct. Mater. 2019. Vol. 29(34). P. 1902392.