

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции атомов лития на борных поверхностях

Елисеева Н.С.

Научный руководитель – доцент Кузубов А.А.

Сибирский федеральный университет

В настоящее время одной из актуальных задач в области создания источников тока является развитие литий-ионных аккумуляторов в виду перспективности их применения. Основным материалом для анода в таких батареях служит графит, однако на данный момент продолжается поиск новых материалов с большей сорбционной емкостью ионов лития, что позволит сократить время заряда батареи и увеличить продолжительность ее работы. Среди легких элементов помимо углерода с подходящими свойствами и способностью к образованию структур с развитой поверхностью обладает бор. Он имеет множество разнообразных полиморфных структур, включая квазикристаллы и наноструктуры. Не так давно удалось синтезировать борные нанотрубки.

Среди различных двумерных кластеров, образуемых бором, наибольший интерес вызывает α -плоскость (рис. 1), из которой путем свертывания могут быть получены нанотрубки.

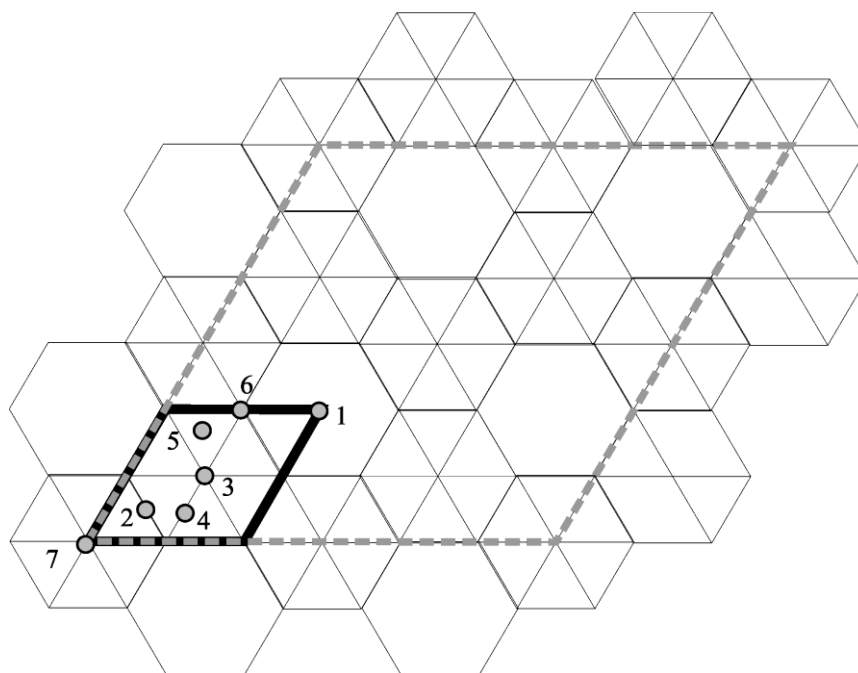


Рис. 1. α -плоскость бора. Жирной линией выделена элементарная ячейка, пунктирной – суперячейка. Цифрами указаны различные положения атомов лития

В работе нами проводилась оценка с помощью квантово-химических расчетов возможности использования α -плоскости и полученной из нее нанотрубки (6.6) (рис. 2), в качестве потенциального материала для анодов в литий-ионных батареях.

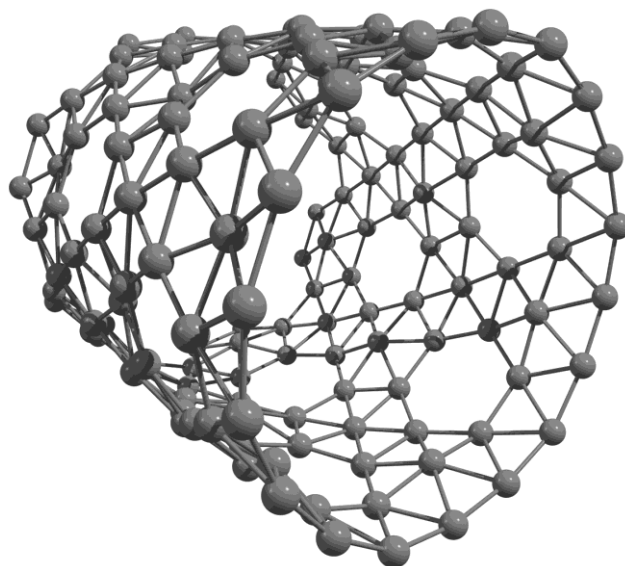


Рис. 2. Борная нанотрубка (6.6)

Вычисления были проведены с помощью квантово-химического пакета VASP в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT), с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке атома лития по поверхности был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

На начальном этапе исследования проводилась предварительная оптимизация α -плоскости и нанотрубки, заключающаяся в поэтапной оптимизации векторов трансляции элементарной ячейки и последующей процедуры поиска оптимального положения атомов.

Далее определялось наиболее выгодное геометрическое положение одиночного атома лития на α -плоскости с использованием выше описанной суперячейки, включающей 9 элементарных ячеек по три вдоль каждого из векторов трансляции (рис. 1), и на нанотрубке (6.6). Рассматривались следующие положения атома лития (рис. 1): над различными атомами бора (3 и 6), над серединой связи В-В (2 и 4), над центром треугольника (5) и пустого шестиугольника (1). Кроме того, для нанотрубки дополнительно были рассмотрены положения 1, 3, 6 (рис. 1) с внутренней ее стороны. Результаты расчетов показали, что наиболее выгодным оказалось положение лития над пустым шестиугольником (положение 1 рис. 1). Энергия связи в данном случае равна 2,35 эВ (с внешней стороны нанотрубки 6.6) и 2,2 эВ (α -плоскость).

С учетом полученных результатов о выгодности геометрических положений одиночного атома лития на борных поверхностях, были исследованы различные взаимоположения двух атомов лития, как и в предыдущем случае с использованием суперячейки и нанотрубки. Все рассмотренные положения оказались достаточно выгодными.

Согласно полученным данным, наибольший интерес представляют различные комбинации 1 и 3 положения атома лития на борных поверхностях. Поэтому дальнейшие действия были сведены к изучению структур различного состава с более высокой концентрацией лития, в которых атомы лития находятся именно в этих положениях.

С использованием элементарной ячейки α -плоскости и нанотрубки были смоделированы структуры следующих составов: LiB_8 , LiB_4 , Li_3B_8 , LiB_2 , Li_3B_4 . Рассчитанные удельные энергии связи Li-B свидетельствуют о том, что с увеличением числа атомов лития на борной поверхности наблюдается уменьшение энергии связи Li-B. В данном случае это объясняется электростатическим отталкиванием между атомами Li. Это

происходит вследствие того, что электронная плотность перетекает с них на поверхность бора, и литий приобретают частичный положительный заряд.

Однако, несмотря на уменьшение энергии связи при больших степенях заполнения α -плоскости структуры (в соединении Li_3B_4 энергия связи равна 1,6 эВ) по-прежнему остаются выгодными. Это позволяет говорить о возможности эффективной сорбции лития на исследуемых борных поверхностях. При этом максимальная массовая доля лития получается на α -плоскости и составляет 24% в соединении LiB_2 и 32% в соединении Li_3B_4 .

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае с нанотрубкой. Для наиболее заполненной нанотрубки (соединение LiB_4 с массовой долей лития 14%) энергия связи Li-B равна 2,2 эВ.

В ходе исследования был рассмотрен процесс диффузии одиночного атома лития из одного стационарного состояния в другое. Полученные величины энергетических барьеров процесса диффузии (табл. 1) свидетельствуют о возможности свободного перемещения атома лития по поверхности бора.

Табл. 1. Величина энергетического барьера процесса диффузии атома лития по поверхности бора

Переход	Величина энергетического барьера реакции, эВ		
	α -плоскость	внешняя сторона нанотрубки 6.6	внутри нанотрубки 6.6
из положения 3 в 6	0,23	0,38	
из положения 1 в 6	0,49	0,66	
из положения 1 в 3	0,49	0,55	0,39

Согласно результатам квантово-химического исследования, α -плоскость бора и полученная из нее нанотрубка (6.6) обладают большой сорбционной емкостью ионов лития, свободно перемещающихся по поверхности сорбента, и, следовательно, могут быть использована в качестве потенциального материала для анодов в литий-ионных батареях.