

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

**Расчет электронной стабильности композита γ -Fe₂O₃/УНТ
– материала литий-ионных батарей нового поколения**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 242 группы
направления 03.04.03 – Радиофизика
физического факультета
Фадеева Александра Андреевича

Научный руководитель

Ст.преподаватель, к.ф.-м.н. _____ Шунаев В.В.
подпись, дата

Зав. кафедрой, проф., д.ф.-м.н. _____ Глухова О.Е.
подпись, дата

Саратов 2018

Из всего многообразия батарей, на сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы обладают неоспоримыми преимуществами, такими как высокая плотность энергии, большая емкость, компактность и высокая скорость полной перезарядки в течение нескольких часов. Ввиду этого данный вид батарей получил широкое применение в современной электронной технике, крайне востребованы в высокотехнологичных устройствах мультимедиа и связи: телефонах, планшетных компьютерах, ноутбуках, радиостанциях и т. д.

Принцип работы заключается в использовании ионов лития, которые связаны молекулами дополнительных металлов. Обычно, в дополнение к литию применяются литийкобальтоксид и графит. При разряде литий-ионного аккумулятора происходит переход ионов от отрицательного электрода (анода) к положительному (катоде) и наоборот при заряде.

Принцип действия литий-ионных батарей (ЛИБ)

Принцип работы заключается в использовании ионов лития, которые связаны молекулами дополнительных металлов. Обычно, в дополнение к литию применяются литийкобальтоксид и графит. При разряде литий-ионного аккумулятора происходит переход ионов от отрицательного электрода (анода) к положительному (катоде) и наоборот при заряде. Схема аккумулятора предполагает наличие разделительного сепаратора между двумя частями элемента, это необходимо для предотвращения самопроизвольного перемещения ионов лития. Когда цепь аккумулятора замкнута и происходит процесс заряда или разряда, ионы преодолевают разделительный сепаратор стремясь к противоположно заряженному электроду.

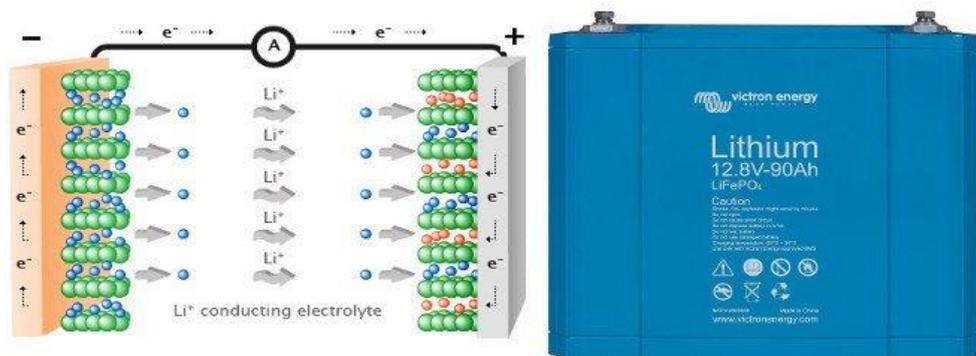


Рис. 2 Электрохимическая схема литий-ионного аккумулятора.

Благодаря своей высокой эффективности, литий-ионные аккумуляторы получили бурное развитие и множество подвидов, например, литий-железо фосфатные аккумуляторы (LiFePO_4). Ниже приведена графическая схема работы этого подтипа.

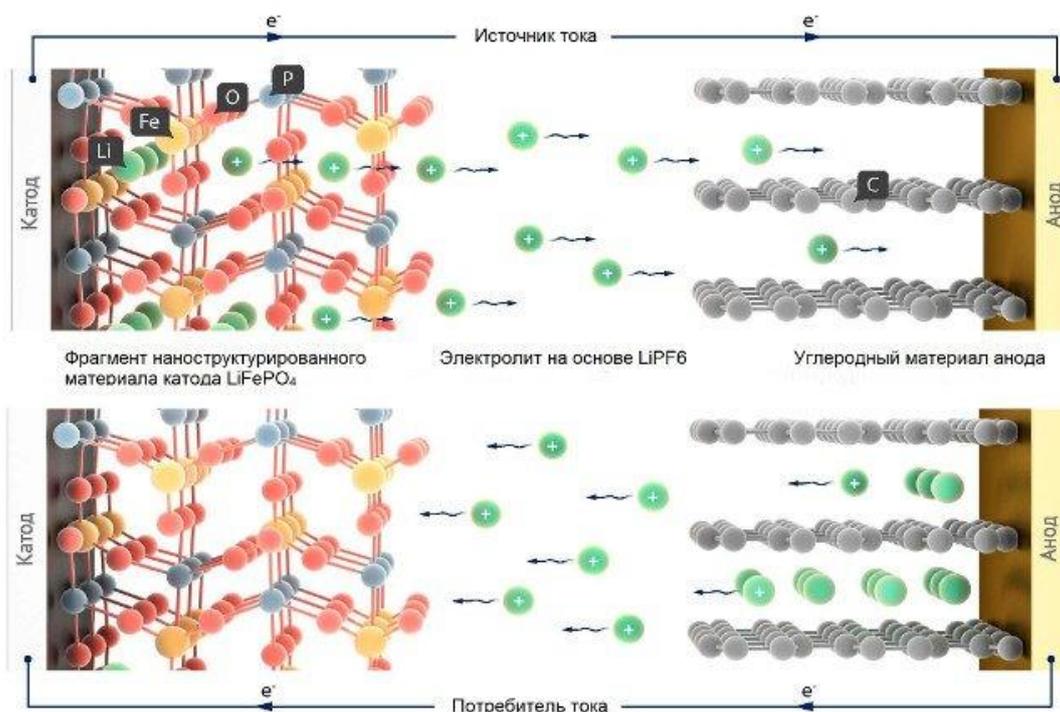


Рис. 3 Электрохимическая схема литий-ионного аккумулятора.

Литий-ионная батарея (ЛИБ) считается одной из самых перспективных систем для хранения энергии, ввиду высокой энергетической плотности, длительный срок службы, низкий уровень саморазряда и экологичность.

Использование композита γ -Fe₂O₃/УНТ в качестве анодного материала

К основным недостаткам Li-ion аккумуляторов следует отнести:

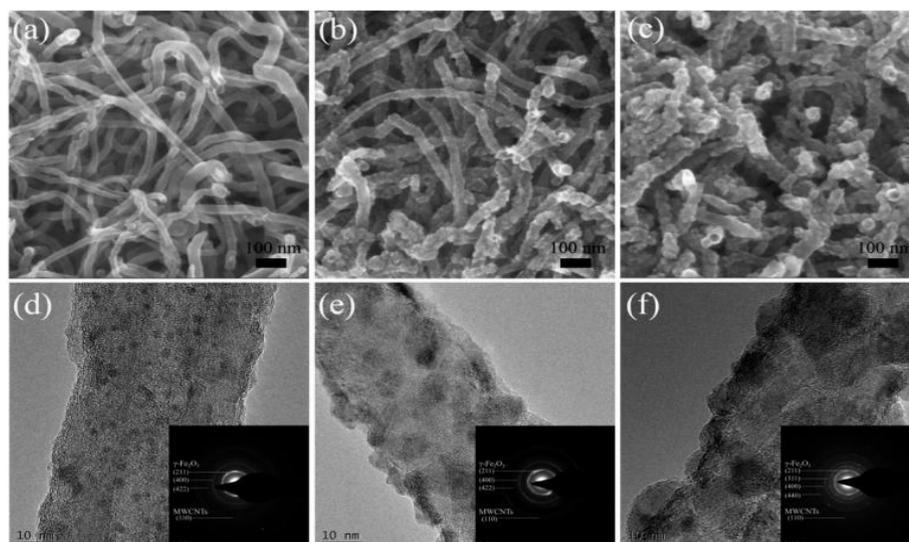
- 1) чувствительность к перезарядам и переразрядам, из-за этого они должны иметь ограничители заряда и разряда, необходимость применения схемы защиты по току и напряжению;
- 2) относительно быстрое старение;
- 3) умеренный ток разряда;
- 4) высокая стоимость (~ на 40% выше, чем НК).
- 5) в результате поисков наилучшего материала для катода современные Li-ion аккумуляторы превращаются в целое семейство химических источников тока, заметно различающихся друг от друга как энергоемкостью, так и параметрами режимов заряда/разряда. Это, в свою очередь, требует существенного увеличения интеллектуальности схем контроля, которые к настоящему времени стали неотъемлемой частью аккумуляторных батарей и питаемых устройств - в противном случае возможно повреждение как батарей, так и устройств.

Еще одним из технических недостатков является графит, который используется в качестве материала для анода в ЛИБ. Этот материал обладает низкой теоретической емкостью (372 мАч / г), которая ограничивает плотность энергии батареи. В статье [1] предлагают разработать новый анод из прочных, недорогих и экологически безопасных материалов с высокой плотностью энергии для удовлетворения современных требований для ЛИБ. В последние несколько десятилетий оксиды переходных металлов, такие как Fe₃O₄, CuO, Fe₂O₃ и Co₃O₄, были исследованы как анодные материалы для ЛИБ из-за их высокой теоретической емкости. Среди этих оксидов переходных металлов Fe₂O₃ считается одним из наиболее перспективных анодным материалом для ЛИБ, поскольку он является экологически чистым, широко распространенным,

недорогим и имеет относительно высокую теоретическую емкость (1007 мАч / г). Механизм реакции Fe_2O_3 с литием представляет собой процесс электрохимического превращения ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{Li}_2\text{O}$), в котором Fe_2O_3 вступает в реакцию с шестью атомами лития с образованием материала, содержащего кластеры железа, включенные в аморфную матрицу Li_2O , которая может преобразовываться обратно в Fe_2O_3 во время процесса зарядки. Большое изменение объема, вызванное процессом электрохимического преобразования, приводит к распылению(измельчению) электрода, что приводит к плохой стабильности зарядки/разрядки. Другой основной проблемой для Fe_2O_3 является низкая проводимость, которая вызывает постепенную потерю емкости во время длительного цикла. Было разработано много стратегий для решения этих проблем. Вместе с тем введение углеродных материалов с Fe_2O_3 для образования композитов является популярным решением для этих проблем. Например, Lee et al. синтезировали пористые микрочастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с углеродным покрытием, которое обеспечивали высокую обратимую емкость >900 мАч/г после 40 циклов при плотности тока 2000 мА/г. Lou et al. получили покрытые углеродом полые нанокompозиты $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на основе УНТ, которые демонстрировали очень стабильное удерживание емкости 800 мАч / г в течение 100 циклов при плотности тока 500 мА / г. Из-за уникальной структуры и высокой электропроводности УНТ широко используются для образования гибридов с электродными материалами для улучшения их электрохимических характеристик, в частности, для повышения проводимости и улучшения буферизации объемного расширения электродных материалов во время циклирования.

В этом исследовании ученые выбрали УНТ в качестве основы для получения композитов (маггемита) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$ путем осаждения наночастиц маггемита на УНТ (ALD). На рисунке 6 (a, b, c) представлены изображения напыления маггемита на УНТ с растрового электронного микроскопа. Как мы видим, плотность $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на углеродных нанотрубках увеличивается с числом

циклов ALD. После подготовки этого композита в качестве анода для ЛИБ ученые получили следующие результаты. Данный материал получил высокую обратимую емкость 859,7 мАч/г даже после 400 циклов при плотности тока 500 мА/г. Даже при высокой плотности тока 10000 мА/г может быть достигнута



удельная циклическая емкость 464,4 мАч/г.

Рис. 6. SEM-изображения композитов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CNTs}$ (a) ALD-100, (b) ALD-300 и (c) ALD-500 и TEM-изображения с высоким разрешением (d) ALD-100, (e) ALD-300, и (f) ALD-500.

Таким образом, целью данной работы является оценка электронной стабильности композитов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/УНТ}$ в зависимости от концентрации частиц маггемита методами математического моделирования. Следовательно, задачи которые перед нами стоят таковы:

- 1) Построение суперячеек композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/УНТ}$ с различной концентрацией железных частиц;
- 2) Расчет потенциала ионизации и энергии электронного сродства для построенных суперячеек.

Методы расчета

Теории функционала плотности как базис для метода сильной связи

В рамках метода DFT [61] полная энергия системы может быть записана в виде:

$$E = T + E_{ext} + E_{ee} + E_{ii}, \quad (1.17)$$

где T – кинетическая энергия, E_{ext} – энергия внешнего взаимодействия (включающее электрон-ионное), E_{ee} – энергия электрон-электронного взаимодействия, E_{ii} – энергия ион-ионного взаимодействия. В рамках теории DFT полная энергия является функционалом электронной плотности $n(r)$, и для системы Кона-Шэма можно записать следующее выражение:

$$E[n(r)] = T_s + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{ii}, \quad (1.18)$$

где T_s – кинетическая энергия, E_H – энергия Хартри, E_{xc} – обменно-корреляционная энергия, учитывающая все сложные многочастичные эффекты. Тогда полная энергия системы из M электронов, находящихся в поле из N ядер с радиус-векторами, может быть описана как функционал плотности заряда:

$$E = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i\rangle + E_{xc}[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (1.19)$$

где первый терм представляет собой сумму занятых собственных состояний Кона-Шэма ψ_i , второй – обменно-корреляционное взаимодействие, а последний терм учитывает ион-ионное ядерное отталкивание. Согласно Фоулксу и Хайдоку [61] перепишем выражение для полной энергии (1.19) таким образом, чтобы преобразовать главные матричные элементы. Сперва заменим плотность заряда в (1.19) относительной, или входящей плотностью $n'_0 = n_0(\vec{r}')$ и малой флуктуацией $\delta n' = \delta n(\vec{r}')$, $\int' d\vec{r}'$ запишем как \int' :

$$E = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext} + \int' \frac{n'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[n_0] |\psi_i\rangle - \frac{1}{2} \iint' \frac{n'_0(n_0 + \delta n)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int V_{xc}[n_0](n_0 + \delta n) + \frac{1}{2} \iint' \frac{\delta n'_0(n_0 + \delta n)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n_0 + \delta n] + E_{ii} \quad (1.20)$$

Второй терм в этом уравнении корректирует процедуру двойного учета новой энергии Хартри, третий терм – новый терм обменно-корреляционного взаимодействия в главных матричных элементах, четвертый терм появляется в результате разложения полной энергии Хартри в (1.20) на слагаемые, связанные с n_0 и δn .

Наконец, введем в E_{XC} относительную плотность и получим полную энергию, скорректированную до второго порядка флуктуации заряда простым преобразованием. Отметим, что слагаемые, линейные относительно δn , компенсируют друг друга при любой относительной плотности n_0 :

$$E = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint' \frac{n'_0 n_0}{|r^2 - r'^2|} + E_{XC}[n_0] - \int V_{XC}[n_0] n_0 + E_{ii} + \frac{1}{2} \iint' \left(\frac{1}{|r^2 - r'^2|} + \left. \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n \delta n'} \right|_{n_0} \right) \delta n \delta n' \quad (1.21)$$

Слагаемые со второго по пятое в уравнении (1.21) представляют собой энергию E_{rep} в методе сильной связи.

Объекты исследования

На первом этапе объектом исследования выступила элементарная ячейка наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, состоящая из 56 атомов. Эта структура была оптимизирована методом SCC DFTB 2 в периодическом ящике с векторами трансляции 8.33 Å и без граничных условий (Рис. 7). Уровень Ферми для кристалла маггемита составил 2.3 эВ, для элементарной ячейки без трансляции -2.18 эВ, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом DFT в базисе b3lyp (погрешность не превышает 10%). Разница в длинах связей для элементарной ячейки маггемита не превышает 7%. Это говорит о том, что метод SCC DFTB 2 в базисе trans 3d-1 хорошо подходит для изучения физических явлений в железной частице гамма-Fe₂O₃.

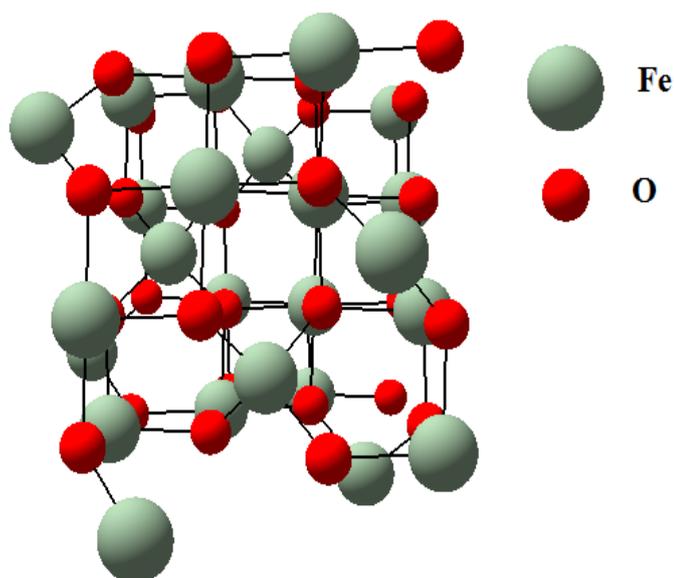


Рис. 7. Элементарная ячейка гамма-фазы наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (серый цвет – Fe, красный – O).

На втором этапе оптимизированная элементарная ячейка маггемита присоединялась к углеродным нанотрубкам, размеры которых были выбраны согласно экспериментальным данным. При этом УНТ (22.0) с радиусом 17.42 \AA соответствовала полупроводниковому типу проводимости (энергетическая щель в зонной структуре равна 0.5 эВ), что соответствует среднему радиусу УНТ, синтезируемых в ходе эксперимента. Согласно экспериментальным данным, масса маггемита в композите $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$, используемого для отрицательного электрода литий-ионных батарей, должна быть не меньше 25% от массы УНТ. При этом концентрация маггемита может меняться в зависимости от способа синтеза композита. Для варьирования массовой доли железных частиц в композите $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$ мы меняли количество элементарных ячеек на поверхности УНТ, а также длину УНТ. Нами были рассмотрены случаи, когда отношение массы Fe_2O_3 к массе УНТ равнялось 25, 35, 50, 70, 105 и 140%. При этом длина элементарной ячейки УНТ равнялась либо 19.98 либо 24.72 \AA , а количество элементарных ячеек маггемита варьировалось от 1 до 4. После присоединения частицы Fe_2O_3 к поверхности УНТ полученный композит помещался в периодический ящик и оптимизировался методом SCC DFTB 2. На

рис. 2 показан вид элементарной ячейки композита γ -Fe₂O₃/УНТ (Fe₂O₃:УНТ=1:2) с учетом векторов трансляции.

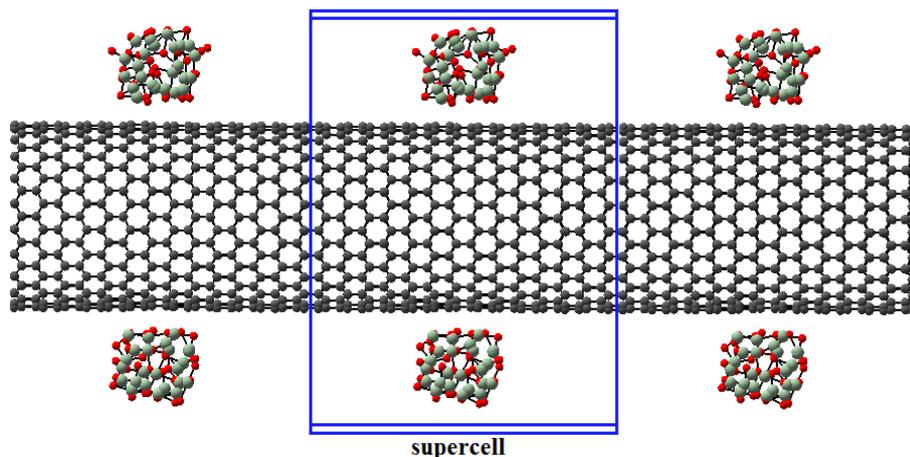


Рис.8. Вид элементарной ячейки композита γ -Fe₂O₃/УНТ (Fe₂O₃:УНТ=1:2) с учетом векторов трансляции.

Такая конфигурация композита получается, когда длин УНТ равна 24.72 Å, а количество элементарных ячеек маггемита равно 2. Периодический ящик выделен синим цветом. Известно, что количество полупроводниковых УНТ, полученных в результате синтеза, превышает количество металлических на 2/3.

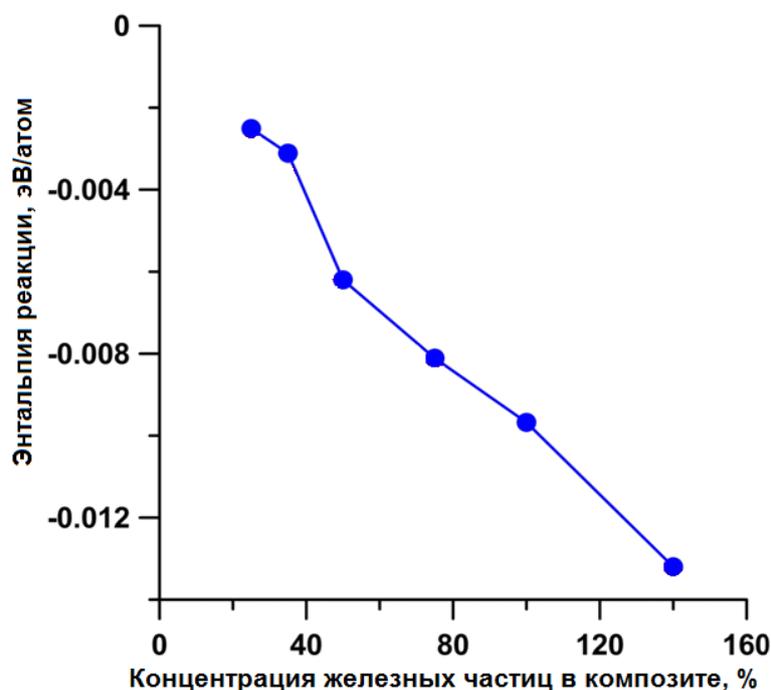
3.2 Расчеты

Для расчета энергии электронного сродства и вертикально потенциала ионизации использовались следующие формулы:

$$VEA = E(0) - E(-1e)$$

$$VIP = E(+1e) - E(0)$$

Энергия электронного сродства – разница между равновесными энергиями кластера при нейтральном и отрицательном заряде, а вертикальный потенциал ионизации – разница между равновесными энергиями кластера при нейтральном и положительном заряде, соответственно.

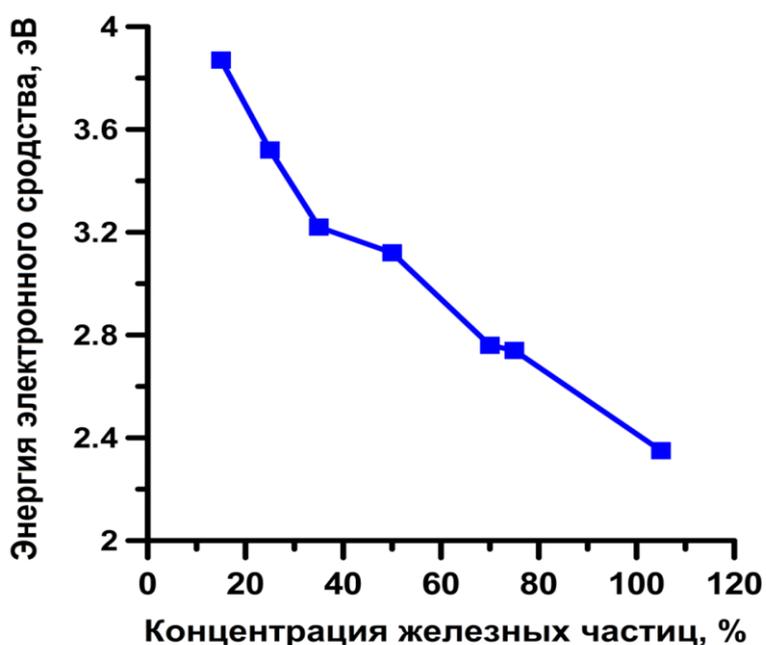


На графике показана зависимости энтальпии реакции от концентрации частиц маггемита. Видно, что процесс образования композитов вне зависимости от концентрации является экзотермическим. Однако с ростом концентрации, энтальпия реакции образования композита уменьшается, а значит синтезировать его становится более выгодно с энергетической точки зрения.

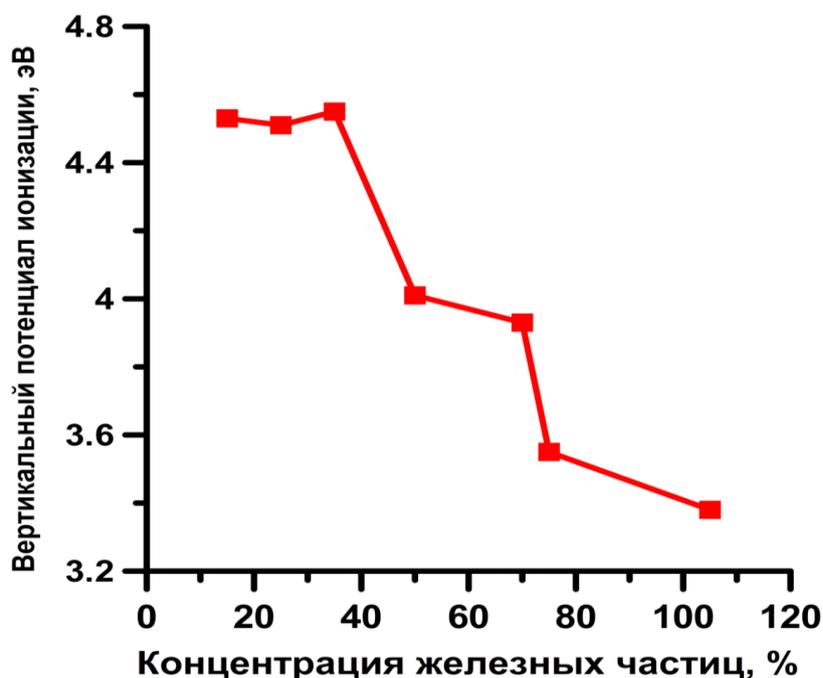
В таблице далее представлены полные энергии суперячеек композитов γ -Fe₂O₃/УНТ электронейтральных, с зарядом -1, с зарядом +1, а также рассчитанные на их основе потенциал ионизации и энергия электронного сродства.

%	$E(0)$, эВ	$E(-1)$, эВ	$E(+1)$, эВ	VEA, эВ	VIP, эВ
15	-47590,6	-47594,5	-47586,1	3,87	4,53
25	-31737,2	-31740,7	-31732,64	3,52	4,51
35	-23811	-23814,2	-23806,46	3,22	4,55
50	-35732,3	-35735,4	-35728,29	3,12	4,01
70	-27806,1	-27808,8	-27802,12	2,76	3,93
75	-39726,8	-39729,5	-39723,22	2,74	3,55
105	-31800,4	-31802,8	-31797,01	2,35	3,38

Найденные значения энергии электронного средства и вертикальный потенциал ионизации при разной концентрации частиц маггемита перенесем на графики представленные далее.



Как видно из графика, представленного далее, с ростом концентрации железных частиц энергия электронного средства уменьшается.



Как видно из графика, представленного на слайде, максимальное значение потенциала ионизации, равное 4.55 эВ, достигается при концентрации 35%, далее с ростом концентрация железных частиц энергия электронного средства уменьшается. Следовательно, синтез частиц с концентрации более 35% является более выгодным для работы ЛИБ в процессе зарядки, поскольку чтобы зарядить ЛИБ с такой концентрацией будет требоваться меньшая энергия.

Выводы

В ходе данной дипломной работы была впервые построена атомистическая модель суперячеек композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$ с разной концентрацией частиц маггемита в программном комплексе Kvazar. Данный композит был оптимизирован методом SCC DFTB и найдена его полная энергия.

Для каждой из построенных моделей были рассчитаны вертикальный потенциал ионизации и энергия электронного средства.

Установлено, что с ростом концентрации маггемита вертикальный потенциал ионизации и энергия электронного средства композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$ уменьшаются.

Синтез частиц с концентрации более 35% является более выгодным для работы ЛИБ в процессе зарядки, поскольку чтобы зарядить ЛИБ с такой концентрацией будет требоваться меньшая энергия.

Список использованной литературы

- [1] Ma, Y.; Ji, G.; Lee, J. Y. Synthesis of mixed-conducting carbon coated porous γ -Fe₂O₃ microparticles and their properties for reversible lithium ion storage. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 13009–13014
- [2] Wang, J.; Liu, Y.; Wang, S.; Guo, X.; Liu, Y. Facile fabrication of pompon-like hierarchical CuO hollow microspheres for high-performance lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 1224–1229.
- [3] Xiaoxin Lv, Jiujun Deng, Biqiong Wang, Jun Zhong, Tsun-Kong. γ -Fe₂O₃@CNTs Anode Materials for Lithium Ion Batteries Investigated by Electron Energy Loss Spectroscopy. *J. Chem. Mater.* 2017, 29, 3499–3506
- [4] Интернет-ресурс best-energy.com.ua
- [5] Pecharroman C, Gonzalez-Carreno T, Iglesias J E, *Physics and Chemistry of Minerals* 22 (1995) 21-294
- [6] *Angew.Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 1–5; *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 5216
- [7] *J. of Power Sources*, 279, 2015, 495-501/208, 2012, 74–85; *NanoLett.*, V. 9, No. 3, 2009; *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1400054; *Nanomaterials* 2015, 5, 2279-2301
- [8] *Environ. Sci.: Nano*, 2015, 2, 463-476; *Environ. Sci.: Nano*, 2016, 3, 1447-1459; *Nanomaterials* 2015, 5, 2279-2301
- [9] *T. J. Chem. Theory and Comput.*, 3(4), 1349-136 (2007)