پیش بینی یک مکسین دوبعدی به عنوان آند در باتری های یون–فلزی: مطالعه ی اصول اولیه

باقری، سارا[۱]؛ رضائی ثانی، سید مجتبی[۲،۳]

[۱]دانشکده ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران ۱۶۳–۱۶۷۶۵، ایران
[۲]دانشکده ی فیزیک، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران ۱۶۵۱۱۵۳۳۱۱، ایران
[۳]پژوهشکده ی علوم نانو، پژوهشگاه دانشهای بنیادی، تهران ۱۹۳۹۵–۵۵۳۱، ایران

مقدمه

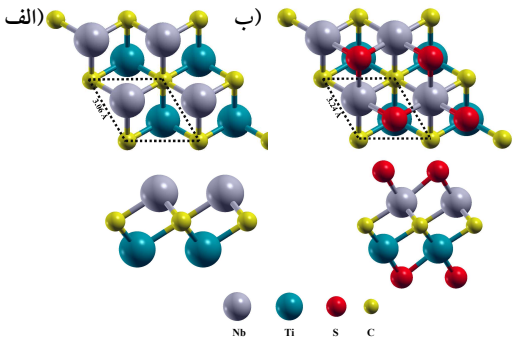
گروهی ازپرکاربردترین باتری های حالت جامد، باتری های یون لیتیوم هستند. باتری های یون لیتیوم دارای چگالی انرژی بالا، طراحی انعطاف پذیر، وزن سبک و طول عمر بالا هستند [۱]. با این حال، محدود بودن منابع طبیعی لیتیوم، هزینه های بالای تولید و موارد ایمنی باعث شده محققان به یون Na^+ به دلیل فراوانی در طبیعت، ظرفیت نظری بالا، ایمنی عملیاتی و زیست سازگاری از نظر محیطی روی آورند [۲]. مکسین ها یک خانواده ی بزرگ از کاربیدهای فلزی دوبعدی یا کربنیتریدها با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی عالی مانند هدایت الکتریکی بالا، خصلت آبگرائی، سطح ویژه بالا، مقاومت مکانیکی بالا و قابلیت جای دادن یون در سطح برای استفاده در باتری های یون فلزی هستند [٤]. جایگزینی گروه های *OH*، *O* و *F* در مکسین ها توسط گروه *S* عملکرد جذابی را به عنوان مواد آند برای یون لیتیوم و سایر باتری های یون فلزی از خود نشان می دهد [٦،٥]. با بررسی *TiNbC* و $TiNbCT_2$ *(T = O, OH, F)* به عنوان آند در باتری های یون لیتیوم، لی و همکارانش [۷] گزارش دادند که تک لایه های *TiNbC* و $TiNbCO_2$ می توانند مواد آند مناسبی برای *Li* باشند. در کار حاضر، *TiNbC* عاملدار شده با *S* در نظر گرفته شده تا خصوصیات الکترونی و الکتروشیمیایی این ماده به عنوان ماده ی آند برای باتری های یون فلزی به کمک شبیه سازی های مبتنی بر روش نظریه ی تابعی چگالی بررسی شوند.

روش

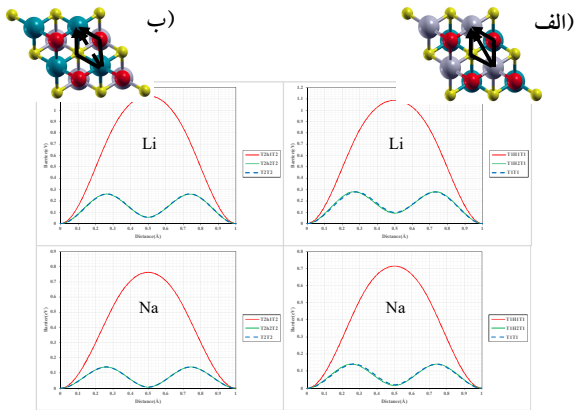
ما محاسبات اصول اولیه را در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از روش(PAW) و با نرم افزار QUANTUM ESPRESSO انجام داده ایم. یک سوپرسل به ابعاد ۲×۲ و ارتفاع خلا ۲۰ آنگستروم درنظر گرفتیم. برهم کنش های تبادلی و همبستگی در قالب تقریب شیب تعمیم یافته (PBE) در نظر گرفته شده اند. انرژی های قطع ٦٥ Ry و ۳۲۵ به ترتیب برای توابع موج الکترون های ظرفیت و چگالی بار حالت های کن–شم انتخاب شده اند. انتگرال گیری روی ناحیه اول بریلوئن با شبکه ۱ × ٦ × ٦ از نقاط *k* انجام شده است.

جدول۱: انرژی جذب، ارتفاع نشست یون و بار منتقل شده به سطح

	Li		Na	
	Nb-surface	Ti-surface	Nb-surface	Ti-surface
Adsorption energy	-1.56	-2.11	-1.36	-1.87
M-S bond length	1.36	1.38	1.91	1.89
Charge transfered	0.87	0.88	0.86	0.87



شکل۱: تصویر نمای بالا و جانبی الف) TiNbC ب) $TiNbCS_2$



شکل۲: مسیر حرکت یون ها روی الف) سطح Nb، ب) Ti

جدول۲: انرژی جذب در غلظت های متفاوت یون ها در لایه ی اول

Materials		Average adsorption energy (eV)				
	n	0.25	0.50	0.75	1.00	2.00
$TiNbCS_2Li_n$	Nb-surface	-1/56	-1/22	-0/97	-0/86	-1/08
	Ti-surface	-2/11	-1/74	-1/46	0/22	
$TiNbCS_2Na_n$	Nb-surface	-1/36	-0/79	-0/68	-0/64	-0/76
	Ti-surface	-1/87	-1/22	-1/001	-0/90	

نتایج

سد انرژی پخش برای یون های لیتیوم و سدیم در هردو سطح مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۲، نتایج نشان می دهد که این انرژی برای یون های لیتیوم و سدیم زمانی که از مسیر فاقد گروه عاملی عبور می کنند کمتر است. همچنین یون های سدیم سد انرژی نفوذ کمتری نسبت به لیتیوم دارند. بر اساس جدول۱، نتایج نشان می دهد که مکسین مورد بررسی در هر دو سطح خود یون های لیتیوم و سدیم را جذب می کند. یون سدیم با انرژی جذب بیشتری نسبت به لیتیوم جذب سطح می شود. همچنین ارتفاع نشست یون سدیم بیشتر است که می تواند به دلیل شعاع بزرگتر آن نسبت به لیتیوم باشد. محاسبات غلظت بالای یون ها نشان می دهد که لایه دوم یون های لیتیوم روی سطح جذب نمی شوند درحالی که درغلظت های بالا یون سدیم جذب بهتری از خود نشان می دهد.

تحلیل نتایج

با توجه به خاصیت ذاتی فلزی سطح مورد بررسی، این ماده می تواند گزینه ی مناسبی برای آند باشد. نتایج حاصل از این محاسبات نشان می دهد که *TiNbC* پوشش داده شده با *S* می تواند هر دو یون لیتیوم و سدیم را به صورت شیمیایی در هر دو سطح خود جذب کند. سدهای انرژی پخش کوتاه حاکی از قابلیت این سطح در شارژ و تخلیه سریع است. ظرفیت محاسبه شده برای باتری لیتیومی درحالتی که تنها یک سطح از ماده پوشش داده شود برابر ٤٧٨ mAh/g و برای باتری سدیمی ٤٤٦ mAh/g به دست آمده که در مقایسه با گرافین قابل ملاحظه است. در غلظت های بالا و برای حالتی که هردوسطح با یون پوشش داده شود، باتری سدیمی ظرفیت بیشتری از خود نشان می دهد زیرا در غلظت های بالا یون لیتیوم روی سطح جذب کاملی ندارد. می توان گفت ظرفیت آند مورد بررسی در این مطالعه درمقایسه با ظرفیت مکسین بدون گروه عاملی با ظرفیت ۳۵۱ mAh/g، افزایش داشته است.

مراجع

[1] Taracson, J. M., and M. Armand. "Issues and challenges facing lithium ion batteries." *Nature* **414.799** (2001): 359-367.

[2] Xie, Yu, et al. "Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries." *ACS nano* **8.9** (2014): 9606-9615.

[3] Naguib, Michael, et al. "Two-dimensional transition metal carbides." *ACS nano* **6.2** (2012): 1322-1331.

[4] Naguib, Michael, et al. "MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries." *Electrochemistry Communications* **16.1** (2012): 61-64.

[5] Yu, Hong, et al. "Surface modified MXene-based nanocomposites for electrochemical energy conversion and storage." *Small* **15.25** (2019): 1901503.

[6] Xie, Yu, et al. "Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides." *Journal of the American Chemical Society* **136.17** (2014): 6385-6394.

[7] Mehta, Veenu, et al. "S-Functionalized Mo2C Monolayer as a Novel Electrode Material in Li-Ion Batteries." *The Journal of Physical Chemistry C* **123.41**(2019): 25052-25060.