УДК 544.18

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И ОЛОВА*

Н. С. Елисеева, З. И. Попов, А. С. Федоров, А. А. Кузубов, М. А. Высотин

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: zipcool@bk.ru

Методом формализма функционала плотности DFT проведено исследование геометрической структуры пластин нанометровой толщины составов SnO_2 и TiO_2, а также свойств диффузии атомов лития в них. Рассчитано оптимальное положение атомов лития на поверхности и в приповерхностных слоях нанопластин. Показано, что атомы лития эффективно адсорбируются на поверхности оксидов, причем наиболее выгодным положением атома лития при сорбции на поверхности является положение над атомом металла. Рассчитаны высоты потенциальных барьеров перехода атомов лития между оптимальными положениями и показано, что атомы лития могут проникать внутрь пластин только путем близлежащей трансформации структуры оксида.

Ключевые слова: оксид олова, оксид титана, литий, первопринципные расчеты, диффузия.

THEORETICAL INVESTIGATION OF LITHIUM DIFFUSION ON THE SURFACE AND SUBSURFACE LAYERS OF TITANIUM DIOXIDE AND TIN DIOXIDE

N. S. Eliseeva, Z. I. Popov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, M. A. Visotin

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation
E-mail: zipcool@bk.ru

The geometric structure of the plates of nanometer thickness compositions SnO_2 and TiO_2, as well as the properties of the diffusion of lithium atoms in them were investigated by using the method of the density functional theory (DFT). The optimal position of the lithium atoms on the surface and subsurface layers of nanoplates was calculated. It is shown that lithium atoms effectively adsorbed on the surface of the oxide, and the most advantageous location of the lithium atom in the sorption on the surface of a position is above the metal atom. The height of the potential barriers of the transition of lithium atoms between the optimal positions is calculated and it is shown that lithium atoms can penetrate the plate only by the transformation of the nearby structure of the oxide.

Keywords: tin oxide, titanium oxide, lithium ab initio calculations, diffusion.

В настоящее время в связи с удорожанием углеводородов, уменьшением их запасов и ростом экологических проблем в энергетике все чаще используются подходы так называемой альтернативной энергетики. Наиболее часто используемый способ получения альтернативной энергии основан на расщеплении ядер тяжелых атомов в атомных электростанциях. Полученная таким способом электроэнергия составляла 34 % от общего количества произведенной энергии в Европе в 2002 г. [1]. Несмотря на то, что выбросы углекислого газа при таком способе производства энергии пренебрежимо малы по сравнению с теплоэлектростанциями, вокруг атомной энергетики не утихают споры из-за высокой радиоактивности образующихся отходов, многие из которых обладают огромным периодом полураспада. Другой широко используемый метод получения альтернативной электрической энергии – гидроэлектростанции. К сожалению, их использование зависит от наличия значительных гидроресурсов. При этом электроэнергия является наиболее удобным видом энергии, экологически чистым и очень эффективно передаваемым на большие расстояния.

К сожалению, данный вид энергии тяжело поддается аккумулированию, хотя при этом есть огромное количество мобильных потребителей, в которых необходимо запасать эту энергию. Прежде всего, это потенциально огромная армия электромобилей, при переводе на которые экологическая обстановка, особенно в крупных городах, кардинально улучшится. Второе бурно растущее направление – это рынок мобильных устройств, в которые постоянно включаются все новые и новые устройства (портативные компьютеры, мобильный электроинструмент и др.). И здесь одними из самых перспективных типов аккумуляторов являются литий-ионные аккумуляторы.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0163, и грантов РФФИ № 12-02-00640, № 12-03-31323, № 14-02-31309.

Развитие данного типа аккумуляторов в настоящее время является одной из самых актуальных задач в области источников тока ввиду их перспективности, широкого использования в электронных устройствах и даже в автомобилестроении ближайшего будущего. По сравнению с другими перезаряжаемыми батареями, такими как кислотно-свинцовые, никель-кадмиевые и никель-металл-гидридные, литий-ионные батареи обладают большим удельным зарядом, рабочим напряжением и меньшим током саморазряда. К тому же они не имеют эффекта памяти.

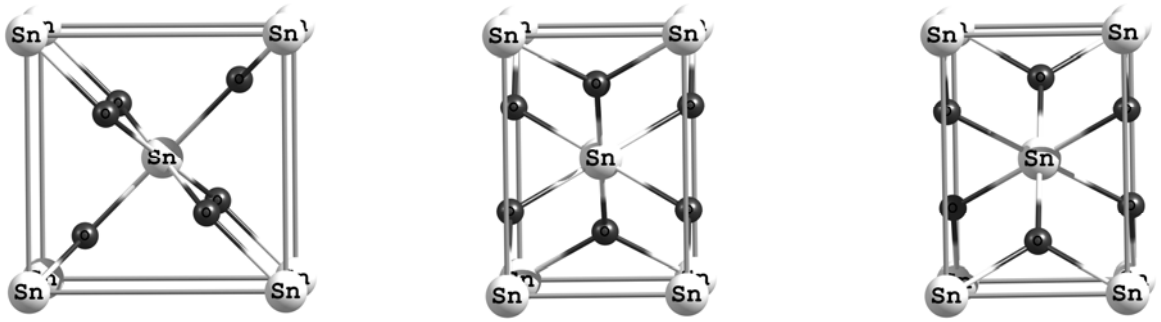
На сегодняшний день основным материалом анодов современных литий-ионных батарей является графит, который обладает адсорбционной емкостью по литию 372 мА*ч/г, а также материалы на его основе, например кокс. При внедрении ионы лития слегка раздвигают слои углеродной матрицы (графеновых листов) и располагаются между ними, образуя интеркалаты. Ввиду достаточно большого расстояния между слоями sp^2-гибридизированного углерода, удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития меняется незначительно, что является положительной чертой данных материалов. К сожалению, в таких материалах происходит значительный перенос электрического заряда с атомов лития на слои графита, что ведет к существенному отталкиванию ионов лития. Это приводит к тому, что максимальное содержание лития в графите соответствует фазе LiC_6. Поэтому сейчас широко изучаются материал для следующего поколения литий-йонных батарей [2; 3]. Перспективными материалами для анодов в литий-ионных аккумуляторах могут выступить диоксиды титана и олова TiO_2 и SnO_2 [4] в структуре рутила. Теоретическое исследование диффузии лития в приповерхностных слоях этих материалов представлено в нашей работе.

Все расчеты в работе проводились с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [5–7] в рамках метода функционала плотности (DFT) [8; 9] с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [10; 11]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционого функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) с коррекцией Grimme, учитывающей вандерваальсово взаимодействие [12].

На начальном этапе работы была смоделирована структура объемных материалов TiO_2 и SnO_2 типа рутила. Элементарные ячейки этих материалов показаны на рис. 1. Элементарная ячейка типа рутила SnO_2 и TiO_2 содержит 2 атома металла и 4 атома кислорода и принадлежит к пространственной группе P 42/mnm.

При оптимизации геометрии элементарной ячейки первая зона Брюллюэна (1BZ) обратного пространства автоматически разбивалась на сетку 12×12×12, выбранную по схеме Монхорста–Пака [13]. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах была равна 400 эВ. При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0,01 эВ/Å.

Полученные в ходе расчета параметры решеток TiO_2 и SnO_2 хорошо согласуются с экспериментальными [14–16] и теоретически полученными ранее данными [17] (табл. 1).



а *б* *в*

Рис. 1. Элементарная ячейка SnO_2, вид: *а* – 001; *б* – 010; *в* – 001

Таблица 1

Экспериментально определенные и рассчитанные параметры решеток TiO_2 и SnO_2

Параметры решетки			*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å
TiO_2	Экспериментальные [14]		4,5936	4,5936	2,9587
	Рассчитанные	Данная работа	4,5680	4,5680	2,9633
		Работа [17]	4,5936	4,5936	3,0040
SnO_2	Экспериментальные [15; 16]		4,7250	4,7250	3,1657
	Рассчитанные	Данная работа	4,7274	4,7274	3,2280
		Работа [17]	4,7370	4,7370	2,9683

Далее, исходя из параметров элементарной ячейки, проводилось моделирование тонких периодических пластин TiO_2 и SnO_2 с поверхностью (110), которые представляли собой суперячейки, содержащие 1×1×2, 1×1×3, 1×1×4 ячейки с данным типом поверхности (110), покрытой атомами кислорода. Из-за использования программы с периодическими граничными условиями в процессе моделирования пластин между ними задавался вакуумный промежуток 20 Å вдоль нормали к поверхности пластины. Его величина подбиралась исходя из предположения, что при таком расстоянии соседние поверхности не будут взаимодействовать друг с другом. При нахождении оптимальной геометрии пластин количество *k*-точек вдоль каждого из направлений составляло 6×10×1. Минимальная толщина пластинки подбиралась исходя из значений поверхностной энергии. Согласно полученным результатам толщины пластин 1×1×3 TiO_2 (110) (19,72 Å) и SnO_2 (110) (20,22 Å) были достаточны для корректного описания поверхностной энергии. Полученные значения поверхностной энергии равнялись 0,67 Дж/м^2 (TiO_2 (110)) и 1,47 Дж/м^2 (SnO_2 (110)), что хорошо согласуется с рассчитанными другими авторами значениями 0,67 Дж/м^2 [17] и 1,56 Дж/м^2 [17].

Для изучения сорбции и диффузии атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях TiO_2 (110) и SnO_2 (110) была смоделирована пластина в виде суперячейки 2×4×3 ячейки. При этом для нахождения оптимальной геометрии пластин, ввиду достаточно больших размеров суперячейки, количество *k*-точек вдоль каждого из направлений составляло 2×2×1. Для определения наиболее выгодных позиций одиночного атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях TiO_2 (110) и SnO_2 (110) были рассчитаны структуры с различным его расположением (рис. 2).

Расчет энергии связи E_{bind} атома лития с поверхностью SnO2 (110) (табл. 2) рассчитывался по формуле

$$E_{bind} = E_{LiMO2} - E_{MO2} - E_{Li}, \qquad (1)$$

где E_{LiMO2} – полная энергия системы TiO_2 (110) (SnO_2 (110)) с адсорбированным атомом лития; EMO_2 – полная энергия суперячейки TiO_2 (110) (SnO_2 (110)); E_{Li} – полная энергия в расчете на один атом лития в его кристаллической решетке (BCC).

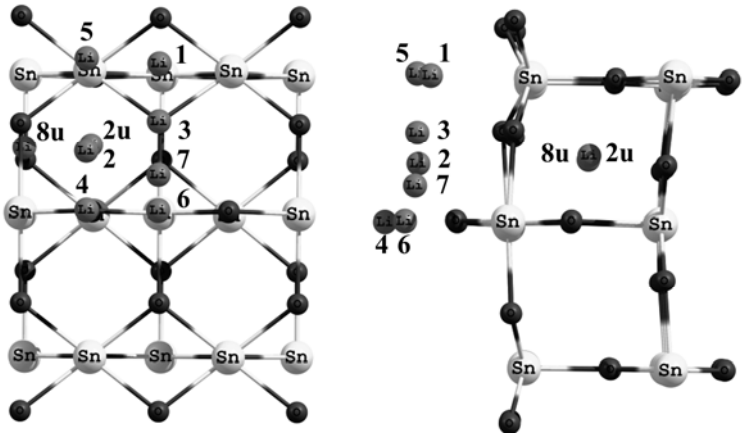
Как видно из табл. 2, атомы лития эффективно адсорбируются на поверхности оксидов, причем наиболее выгодным положением атома лития при сорбции на поверхности является положение 5 (над атомом металла).

Следующим шагом были рассчитаны величины потенциальных барьеров для перехода атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях пластины. Данные расчетов представлены в табл. 3 для переходов в структуре SnO_2 и TiO_2.

Из табл. 3 видно, что переход с поверхности в объем материала сопровождается высоким потенциальным барьером, что свидетельствует о невозможности такого процесса. Экспериментально наблюдаемая диффузия лития внутрь данных структур рутила очевидно связана с глубокой перестройкой кристаллической решетки, содержащей атомы лития в порах, о чем убедительно свидетельствуют экспериментальные данные из [18].

В ходе выполнения работы с помощью проведения первопринципных DFT-расчетов были получены значения высот потенциальных барьеров для переходов атомов лития между оптимальными положениями в поверхностных и приповерхностных слоях оксидов титана и олова. Атомы лития эффективно адсорбируются на поверхности оксидов, причем наиболее выгодным положением атома лития при сорбции на поверхности является положение над атомом металла. При этом диффузия лития внутрь данных структур рутила, очевидно, связана с глубокой перестройкой кристаллической решетки материала.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), суперкомпьютерному центру МГУ (Москва), а также Информационно-вычислительному центру НГУ (Новосибирск) за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были произведены все расчеты.



а *б*

Рис. 2. Различные положения атома лития на поверхности и в приповерхностных слоях SnO_2 (110): *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

Таблица 2

Величины энергии связи E_{bind} атома лития с поверхностью TiO_2 (110) и SnO_2 (110) в зависимости от его расположения

Положения атома лития	Энергия связи, эВ	
	TiO_2	SnO_2
1	–0,997	–1,585
2	–1,831	–2,604
3 (переход в положение 7)	–1,999	–2,997
4	–1,413	–2,632
5	–2,018	–3,096
6	–0,433	–0,941
7	–2,014	–3,002
2u	–1,747	–2,526
8u	–2,008	–2,240

Таблица 3

Величины потенциальных барьеров перехода атома лития по поверхности и в приповерхностных слоях TiO_2 (110) и SnO_2 (110) в зависимости от пути миграции

Путь миграции атома лития	Потенциальный барьер перехода, эВ			
	В прямом направлении		В обратном направлении	
	TiO_2	SnO_2	TiO_2	SnO_2
1-6	0,60	0,64	0,03	0,00
1-7	0,06	0,01	1,09	1,43
2-4	0.48	0,05	0,05	0,08
2-6	1,43	1,70	0,01	3,36
2-7	0,12	0,01	0,30	0,41
5-4	0,65	0,47	0,04	0,00
5-7	0,07	0,09	0,07	0,00
2u-8u	0,07	0,02	0,31	0,30
2u_2u (продвижение вглубь)	2,50	2,55	2,77	2,65
8u-8u (движение вдоль одного слоя)	2,68	2,91	2,67	2,91
2-2u	2,24	2,31	2,17	1,95

References

1. Nuclear power: Europe report. Atw-International Journal for Nuclear Power. 2003, vol. 48, p. 624.
2. Winter M., Besenhard J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta*. 1999, vol. 45, p. 31.
3. Huggins R. A. Lithium alloy negative electrodes. *J. Power Sources.* 1999, vol. 81–82, p. 13.
4. Ortiz G. F., Hanzu I., Lavela P., Knauth P., Tirado J. L., Djenizian T. Nanoarchitectured TiO2/SnO: A Future Negative Electrode for High Power Density Li-Ion Microbatteries? *Chem. Mater*. 2010, vol. 22 (5), p. 1926–1932.
5. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* 1993, vol. 47, p. 558–561.
6. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*. 1994, vol. 49, p. 14251–14269.
7. Kresse G., Furthműller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996, vol. 54, p. 11169–11186.
8. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964, vol. 136, № 3B, p. 864–871.
9. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965, vol. 140, № 4A, p. 1133–1138.
10. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1994, vol. 50, 17953 p.
11. Kresse G., Joubert G. D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1999, vol. 59, 1758 p.
12. Grimme S. Semiempirical GGA-type density

functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006, vol. 27, 1778 p.

13. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976, vol. 13, p. 5188–5192.

14. Bates S. P., Kresse G., Gillan M. J. A systematic study of the surface energetics and structure of TiO_2(110) by first-principles calculations. *Surf. Sci.* 1997, vol. 385, 386 p.

15. Baur W. H. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2, SnO_2, GeO_2 und MgF_2. *Acta Cryst.* 1956, vol. 9, 515 p.

16. Haines J., Leeger J. M. X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure:ffRelationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides. *Phys. Rev. B.* 1997, vol. 55, 11144 p.

17. Beltra´n A., Andre´s J., Sambrano J. R., Longo E. Density Functional Theory Study on the Structural and Electronic Properties of Low Index Rutile Surfaces for $TiO_2/SnO_2/TiO_2$ and $SnO_2/TiO_2/SnO_2$ Composite Systems. *J. Phys. Chem. A.* 2008, vol. 112, 8943 p.

18. Huang J. Y., Zhong Li, Wang C. Min, Sullivan J. P. et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO_2 nanowire Electrode. *SCIENCE.* 2010, vol. 330, № 10, p. 1515–1520.

© Елисеева Н. С., Попов З. И., Федоров А. С., Кузубов А. А., Высотин М. А., 2013

УДК 544.1, 544.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЛИГАНДОВ НА СВЯЗЫВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА С ПОЛОВИННОЙ МОДЕЛЬЮ АКТИВНОГО ЦЕНТРА [NiFe]-ГИДРОГЕНАЗЫ*

А. Д. Еремина[1,2], А. А. Кузубов[1,2], С. А. Варганов[1], А. О. Лыхин[1,2], М. В. Сержантова[1]

[1]Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
[2]Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79
E-mail: wollen07@yandex.ru, alexandr_lykhin@mail.ru

Для описания половинной модели активного центра [NiFe]-гидрогеназы подобран функционал плотности. Методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных, а также трехкратных возбуждений по теории возмущения определены энергии связывания молекулярного водорода с двухвалентным атомом железа комплекса $[FeCO(SCH_3)_2(CN)_2H_2]^{2-}$. Показано, что атом железа в комплексах $[Fe(SCH_3)_2(CO)_3H_2]$, $[Fe(SCH_3)_2(CN)_3H_2]^{3-}$, $[FeCN(SCH_3)_2(CO)_2H_2]^{1-}$, $[FeCO(SCH_3)_2(CN)_2H_2]^{2-}$ находится в октаэдрическом поле лигандов. Исследовано связывание H_2 с атомом железа в зависимости от природы лигандов. Определено, что все смоделированные структуры являются комплексами Кубаса.

Ключевые слова: [NiFe]-гидрогеназа, CCSD(T), теория функционала плотности (DFT).

INFLUENCE OF THE LIGANDS ON THE MOLECULAR HYDROGEN BINDING WITH A HALF-MODEL OF THE [NiFe]-HYDROGENASE ACTIVE SITE

A. D. Eremina[1,2], A. A. Kuzubov[1,2], S. A. Varganov[1], A. O. Lykhin[1,2], M. V. Serzhantova[1]

[1] Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation
[2]Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
E-mail: dskalyakin@mail.ru, alexandr_lykhin@mail.ru

The density functional for the characterization of the half-model [NiFe]-hydrogenase active site is defined. The binding energy of the molecular hydrogen with ferrous iron in $[FeCO(SCH_3)_2(CN)_2H_2]^{2-}$ complex is determined by the coupled cluster with the full treatment singles and doubles and estimate to the connected triples contribution using many-body perturbation theory. The results show that ligands in $[Fe(SCH_3)_2(CO)_3H_2]$, $[Fe(SCH_3)_2(CN)_3H_2]^{3-}$, $[FeCN(SCH_3)_2(CO)_2H_2]^{1}$, $[FeCO(SCH_3)_2(CN)_2H_2]^{2-}$ complexes form a distorted octahedral coordination with ferrous iron. The substitution of the CO by CN^- ligand in complex $[FeCO(SCH_3)_2(CN)_2H_2]^{2-}$ leads to the stabilization of molecular hydrogen in the vertex of octahedron and elongation H-H bond. It is determined that all modeled structures are Cubas complexes.

Keywords: [NiFe]-hydrogenase, CCSD, CCSD(T), density functional theory (DFT).

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0916.