

## بررسی نظری کاربرد نانوسبب دکابوران ( $B_{10}H_{14}$ ) و مشتق‌های فلئوردار آن به عنوان مواد آندی در باتری‌های لیتیم-یون: نظریه تابعی چگالی

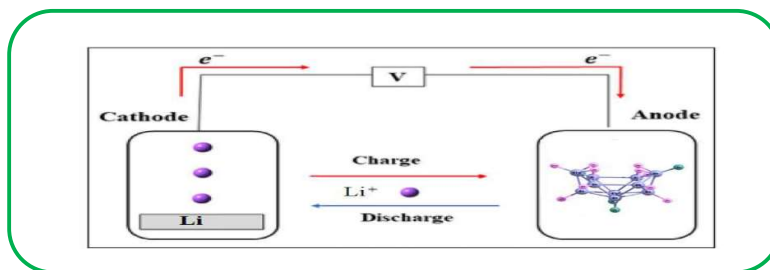
مریم یوسفی‌زاده، احسان شاکرزاده\* و مهرداد بامداد

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۲ فروردین، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۲۵ شهریور، ۱۴۰۱

**چکیده:** باتری‌های لیتیم-یون، جایگزین مناسبی برای منابع انرژی سنتی هستند، که به‌طور قابل توجهی در ابزارهای الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. باتری‌های لیتیم-یون چگالی انرژی زیاد و عمری طولانی دارند. بدین منظور تلاش می‌گردد باتری‌هایی بر پایه نانوساختارها طراحی شود که ولتاژ قابل توجهی داشته باشند. در این پژوهش با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT)، کاربرد دکابوران و مشتق‌های فلئوردار آن به عنوان آند در باتری‌های لیتیم-یون بررسی شده است. نتایج به‌دست آمده حاکی از آن است که ولتاژ سلول در دکابوران ( $B_{10}H_{14}$ ) منفی می‌باشد، که نامطلوب است. یک راهبرد جهت بهبود عملکرد دکابوران معرفی شده است، که بر اساس آن اتم‌های فلئور جانشین اتم‌های هیدروژن در موقعیت‌های مختلف شده و باعث بهبود عملکرد سلول و افزایش ولتاژ به طرز قابل توجهی تا  $+1/10$  ولت خواهد شد. نتایج بدست آمده می‌تواند در طراحی مواد آندی جدید معدنی برای باتری‌های لیتیم-یون استفاده شود.

**کلید واژه:** باتری لیتیم-یون، دکابوران، محاسبات نظریه تابعی چگالی، ولتاژ سلول



### ۱- مقدمه

کاهش می‌دهد و بازده و توان زیاد باتری‌های لیتیم-یون، کاربردهای گوناگونی را برای آنها از جمله در صنایع کشاورزی و حمل و نقل ممکن می‌سازد [۷].

از آنجا که عنصر لیتیم سبکترین فلز بوده، پایین‌ترین پتانسیل کاهش و کوچکترین شعاع یونی را دارد، باتری‌های لیتیم-یون چگالی انرژی بالایی خواهد داشت [۲ و ۷]. اما چگالی انرژی باتری‌های لیتیم-یون کنونی، برای کار در وسایل الکتریکی هیبریدی و وسایل کاملاً الکتریکی که نیاز به چگالی انرژی دو تا پنج برابر چگالی انرژی باتری‌های لیتیم-یون فعلی دارد، کافی نیست [۸ و ۹]. افزایش چگالی انرژی باتری‌های لیتیم-یون با استفاده از دو روش امکان‌پذیر است؛ می‌توان از مواد فعال کاتدی با ولتاژ زیاد استفاده کرد و یا مواد کاتدی و آندی با ظرفیت زیاد را توسعه داد. یکی از موانع اصلی که در طراحی مواد کاتدی با ولتاژ بالا وجود دارد، تجزیه الکترولیت است که در ولتاژهای بالاتر از  $4/2$  ولت اتفاق می‌افتد [۱۰ و ۱۱]. بنابراین توسعه

آلودگی روزافزون محیط زیست و کمبود منابع سوخت فسیلی باعث شده است که پژوهش‌های گسترده‌ای برای توسعه منابع انرژی سبز صورت گیرد [۱]. برای این منظور، تلاش‌هایی برای دستیابی به راهبردهای ذخیره انرژی صورت گرفته، که روش‌های موثری برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی با دیگر منابع انرژی به‌شمار می‌آید [۲]. به نظر می‌رسد باتری‌های لیتیم-یون، جایگزین مناسبی برای منابع انرژی سنتی باشد. این منابع، چگالی انرژی زیاد و عمری طولانی دارند [۳]. اعتقاد بر این است که نه تنها این منابع انرژی یکی از مناسب‌ترین روش‌های ذخیره انرژی، برای دامنه گسترده‌ای از وسایل قابل حمل الکتریکی می‌باشند [۴ و ۵]، بلکه یکی از بهترین منابع ذخیره انرژی الکتریکی تجدیدپذیر هستند [۶]. بررسی‌ها بیانگر این است که جایگزینی وسایط نقلیه الکتریکی به جای گازویلی، انتشار گازهای گلخانه‌ای را به‌طرز قابل توجهی

الکتروولیت با پایداری الکتروشیمیایی بالاتر ضروری می‌باشد. پژوهش‌های قابل توجهی برای بهبود بخشیدن عملکرد باتری‌های لیتیم-یون با استفاده از مواد آلی و معدنی صورت گرفته است [۳].

یک باتری لیتیم-یون از دو الکتروود کاتد و آند تشکیل شده است که به وسیله محلول الکتروولیت از یکدیگر جدا شده‌اند. در طول فرایند تخلیه‌شارژ، یون‌های لیتیم از طریق محلول الکتروولیت از آند به کاتد مهاجرت می‌کنند. در طول فرایند شارژ با اعمال یک پتانسیل الکتریکی خارجی، فرایند وارونه انجام می‌شود [۱۲]. در باتری‌های لیتیم-یون متداول، در کاتد معمولاً از اکسید یا فسفات فلزات واسطه مانند  $\text{LiCoO}_2$  یا  $\text{LiFePO}_4$ ،  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  استفاده می‌شود [۱۵-۱۳] و معمولاً گرافیت به عنوان ماده آندی استفاده می‌شود. کاتد و آند با یک غشای پروپیلنی/پلی‌اتیلنی پر شده با الکتروولیت از یکدیگر جدا شده‌اند. الکتروولیت شامل یک نمک لیتیم مانند  $\text{LiPF}_6$  در کربنات‌های آلی از قبیل اتیلن، پروپیلن و دی‌متیل‌کربنات می‌باشد. این جداسازی از تماس الکتریکی بین الکتروودها جلوگیری کرده و همزمان اجازه می‌دهد که در طول فرایند شارژ، یون‌های لیتیم از کاتد به آند و در طول فرایند تخلیه‌شارژ، یون‌های لیتیم از آند به سمت کاتد حرکت کنند. موادی می‌توانند به طور مؤثر در باتری‌های لیتیم-یون مورد استفاده قرار گیرند که ظرفیت برگشت‌پذیری، هدایت الکتریکی و یونی مناسب، طول عمر بالا، نسبت بالایی از انتشار لیتیم به ماده فعال و قیمت پایین داشته باشند [۲].

بر اساس آخرین پیشرفت‌های علمی جدید، مواد کاتدی متداول به طور کمینه دارای یک عنصر لیتیم، فلز واسطه و عنصر اکسیژن می‌باشند. بیشتر آندهای تجاری موادی بر پایه کربن بوده [۱۲] و گرافیت بیشترین استفاده را در آند دارد [۳ و ۶] که دلیل آن ماندگاری بالا و قیمت پایین گرافیت است. اما برهمکنش گرافیت با یون‌های لیتیم ضعیف می‌باشد [۱۶]. به علاوه سهم انتشار لیتیم در مواد کربنی بین  $10^{-2}$  تا  $10^{-6}$  سانتی‌متر مربع بر ثانیه می‌باشد و به‌طور ویژه برای گرافیت بین  $10^{-7}$  تا  $10^{-9}$  است و به همین دلیل، این باتری‌ها چگالی قدرت کم دارند [۱۷ و ۱۸]. بنابراین ضرورت دارد که آندهای گرافیتی با موادی با چگالی قدرت و انرژی و ظرفیت بالاتر جایگزین شوند. از سوی دیگر، تشکیل شاخه‌های متعدد بر روی سطح فلز لیتیم می‌تواند باعث کم شدن جریان لیتیم بین کاتد و آند شود [۱۹]. تلاش‌های زیادی در بررسی مواد کربنی و غیرکربنی برای دستیابی به آندهای با عملکرد و ظرفیت بالا در باتری‌های لیتیم-یون صورت گرفته است. یک فهرست کوتاه از این مواد شامل نانولوله‌های کربنی (۱۱۰۰ میلی‌آمپربرساعت‌برگرم)، گرافن نانوفیبرهای کربنی (۵۰ میلی‌آمپربرساعت‌برگرم)، گرافن (۹۶۰ میلی‌آمپربرساعت‌برگرم)، سیلیکون (۴۲۰۰ میلی‌آمپربرساعت‌برگرم)، ژرمانیوم (۱۶۰۰ میلی‌آمپربرساعت‌برگرم)، و اکسیدهای فلزی واسطه ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ تا

میلی‌آمپربرساعت‌برگرم) می‌باشد. سولفیدها، فسفیدها و نیتريد‌های فلزی نیز ممکن است در آند مورد استفاده قرار گیرند که ظرفیت ویژه بالاتر از ۵۰۰ میلی‌آمپربرساعت‌برگرم دارند. اگر چه انبساط زیاد حجمی، انتقال ضعیف الکترون و بازده کولونی کم، محدودیت‌های اصلی می‌باشند که قبل از استفاده از مواد به عنوان آند باید آنها را در نظر گرفت [۲]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از نانوساختارها در باتری‌های لیتیم-یون باعث برتری‌هایی مانند افزایش موقعیت‌های فعال برای ذخیره‌سازی، بهبود انتشار لیتیم، سرعت بیشتر انتقال الکترون و سهولت انجام برخی از واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود [۲۱ و ۲۲].

دسته‌ای از نانو ساختارها که به طور مؤثری می‌توانند در آند باتری‌های لیتیم-یون مورد استفاده قرار گیرند، ترکیبات ساخته شده بر پایه بور می‌باشند. بوران‌ها و ترکیبات بر پایه‌ی بور به علت تشکیل کلاسترها و قفس‌های متعدد، ساختارهای جذاب و ویژگی‌های پیوندی منحصر به فردی دارند و به طور گسترده در علم شیمی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۳ و ۲۴]. بعنوان مثال مرادی و همکارانش برهمکنش لیتیم خنثی و کاتیونی را با سطح فولرن  $\text{B}_{40}$  با استفاده از محاسبات DFT مورد بررسی و مطالعه قرار دادند [۲۵]. نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که برهمکنش کاتیون لیتیم با فولرن  $\text{B}_{40}$  قوی‌تر از فلز خنثی می‌باشد. همچنین محاسبات حاکی از آن است که استفاده از فولرن  $\text{B}_{40}$  بعنوان آند باتری لیتیم-یون ولتاژی برابر با ۰/۵۳ ولت تولید می‌نماید. همچنین حسینی و همکارانش از طریق محاسبات DFT نشان دادند که نانو کلاستر  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  می‌تواند در آند باتری‌های لیتیم-یون استفاده شود و ولتاژی برابر با ۱/۰۹ ولت ایجاد نماید [۲۶]. بر اساس نتایج گزارش شده برهمکنش کاتیون لیتیم با نانو کلاستر  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  قویتر از اتم لیتیم خنثی با کلاستر می‌باشد. در مطالعه‌ی دیگری سلیمان نژاد و رحیمی قابلیت استفاده از بورازین ( $\text{B}_3\text{N}_3$ ) دوپه شده بر روی گرافن بعنوان آند باتری لیتیم-یون را بررسی نمودند [۲۷]. این مطالعه نیز در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است و ولتاژی برابر با ۰/۹۹ ولت گزارش گردیده است.

دکابوران ( $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ) نمونه‌ای از پایدارترین بوران‌های شناخته شده است [۲۸]. دکابوران ساختاری سید مانند دارد و چهار هیدروژن انتهایی در دکابوران کاملاً معادل بوده و با کمبود الکترون مواجه می‌باشند و به همین دلیل دکابوران طیف گسترده‌ای از خواص را به نمایش می‌گذارد [۲۹]. اوینگ و همکاران چندین استراتژی جهت سنتز دکابوران‌هایی به کار برده‌اند که اتم‌های هیدروژن در آنها با اتم‌های دیگر جانشین شده‌اند. سنتز مجموعه‌ای کامل از هالو بوران‌های 6-X- $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$  و 5-X- $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$  (X=F, Cl, Br, I) گزارش شده است [۳۰ و ۳۱]. در این پژوهش تاثیر وارد کردن اتم‌های فلزبور در ساختار نانوسب دکابوران بر روی ولتاژ سلول

$$\Delta G = \sum_{i \neq el} b_i \mu_{int,i} - (-2e)\Delta\varphi = 0 \quad (4)$$

معادله (۴) شامل یون‌ها و اتم‌های خنثی است و الکترون‌ها در نظر گرفته نشده‌اند. با حل کردن معادله (۴)، اختلاف پتانسیل از معادله (۵) به‌دست می‌آید [۲۰]:

$$\Delta\varphi = \frac{-1}{q_{ch}} \times \sum_{\text{ions and neutrals}} b_i \mu_{int,i} \quad (5)$$

که  $q_{ch}$  بزرگی بار الکترون است. این معادله‌ی مهم در الکتروشیمی اساس محاسبه‌ی اختلاف پتانسیل الکترونیکی در سلول‌های الکترونیکی است.

### ۳- روش انجام محاسبات

در این پژوهش در گام نخست ساختار هندسه‌ی ترکیبات مورد بررسی  $Li@B_{10}H_{14}$ ،  $Li^+@B_{10}H_{14}$  و مشتقات فلئوردار آنها با استفاده از نرم‌افزار کاربردی شیمی محاسباتی گوسین ۰۹، با روش TPSSh و مجموعه پایه 6-311+G(d) بهینه شدند. روش TPSSh یک روش هیبریدی DFT است. گزارش‌هایی مبنی بر اینکه این روش نتایج بهتری برای انرژی‌های نسبی ترکیبات بور در مقایسه با سایر روش‌های هیبریدی DFT بر مبنای نتایج حاصل از روش بسیار دقیق CCSD(T) فراهم نمی‌نماید، ارایه شده است [۳۲]. بدین جهت در پژوهش پیشرو برای مطالعه ترکیبات دکابوران از این روش استفاده گردیده است. برای همه‌ی ساختارهای مورد بررسی محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی با سطح محاسباتی ذکر شده صورت پذیرفت. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که ساختارهای مورد بررسی فاقد فرکانس مجازی بوده که می‌تواند نشان دهنده‌ی مینیمم بودن هندسه این ساختارها در سطح انرژی پتانسیل باشد. انرژی جذب سطحی اتم لیتیم و یون لیتیم با استفاده از معادله‌های (۶) و (۷) به‌دست می‌آیند.

$$E_{ad}(Li) = E(Li@F_nB_{10}H_{14-n}) - E(F_nB_{10}H_{14-n}) - E(Li) \quad (6)$$

که  $E(Li@F_nB_{10}H_{14-n})$ ، انرژی نانوسید  $F_nB_{10}H_{14-n}$  است که اتم لیتیم بر روی آن جذب سطحی شده است و  $E(Li)$  و  $E(F_nB_{10}H_{14-n})$  به ترتیب انرژی نانوسید ایزوله  $F_nB_{10}H_{14-n}$  و انرژی اتم لیتیم می‌باشند.

$$E_{ad}(Li^+) = E(Li^+@F_nB_{10}H_{14-n}) - E(F_nB_{10}H_{14-n}) - E(Li^+) \quad (7)$$

استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی می‌گردد.

### ۲- شیمی باتری

واکنش‌های شیمیایی که در الکترودها انجام می‌شوند منبع تولید یون‌ها و الکترون‌ها می‌باشند. انجام واکنش‌های شیمیایی منجر به جدایی بارها می‌شود و در نتیجه یک میدان الکترونیکی تولید می‌کند که منجر به تولید پتانسیل الکترونیکی می‌شود. پتانسیل شیمیایی هر یون می‌تواند به دو جمله تفکیک شود: (الف) پتانسیل شیمیایی که یون در غیاب یک پتانسیل الکترونیکی خواهد داشت و (ب) انرژی پتانسیل الکترونیکی یون به دلیل پتانسیل الکترونیکی ماکروسکوپی  $\varphi(x)$  که ناشی از میدان الکترونیکی است. جمله اول به وسیله ج. دبلویو. گیبس به عنوان پتانسیل ذاتی ( $\mu_{int}$ ) معرفی شده است. به این ترتیب پتانسیل شیمیایی یون به صورت معادله‌ی (۱) نوشته می‌شود:

$$\mu = \mu_{int} + q_{ion}\varphi \quad (1)$$

که  $q_{ion}$  بار یون است. پتانسیل شیمیایی ذاتی را می‌توان با تغییر در محیط شیمیایی الکتروود تغییر داد. برای یک یون دارای بار مثبت با افزایش پتانسیل الکترونیکی، غلظت کاهش پیدا خواهد کرد. برای یک یون دارای بار منفی عکس این حالت اتفاق می‌افتد. پتانسیل شیمیایی ذاتی برای یک یون خاص صرفاً به غلظت آن یون بستگی دارد [۲۰]. در تعادل شیمیایی در دما و فشار ثابت انرژی آزاد گیبس حداقل می‌شود.

$$\Delta G = \sum_i b_i \mu_i = 0 \quad (2)$$

معادله‌ی (۲) نشان می‌دهد که مجموع ضرایب استوکیومتری ضرب در پتانسیل شیمیایی برابر صفر می‌شود. با محاسبه سهم جمله‌های پتانسیل الکترونیکی در معادله (۲)، معادله (۳) به‌دست می‌آید:

$$-(-2e)\varphi_{pos} + (-2e)\varphi_{neg} = -(-2e)\Delta\varphi \quad (3)$$

که  $\Delta\varphi = \varphi_{pos} - \varphi_{neg}$  اختلاف پتانسیل بین الکترودها بوده و  $e$  بزرگی بار الکترون را مشخص می‌کند. پتانسیل شیمیایی ذاتی الکترون، در کاتد و آنود مقدار عددی مشابه دارد و بنابراین در معادله (۳) همدیگر را خنثی می‌کنند. با جایگذاری معادله (۳) در معادله (۲)، معادله (۴) حاصل می‌شود:

جایگزین شده اند. در ساختار ۸ شش اتم هیدروژن با فلئور جایگزین شده اند به گونه ای که چهار اتم هیدروژن کف سبد و دو اتم هیدروژن میانه سبد (اتم های هیدروژن شماره ۶ و ۹ نشان داده شده در شکل ۱) با فلئور جایگزین شده اند. در ساختار ۹ نیز تمام شش اتم هیدروژن میانه سبد با اتم های فلئور جایگزین شده اند.

مقادیر انرژی جذب سطحی در جدول (۱) آورده شده است. برهمکنش بین کاتیون لیتیم و سطوح این ترکیبات عمدتاً از نوع برهمکنش های الکتروستاتیک می باشد، که می تواند به وسیله ی تبادل بار بین کاتیون لیتیم و سطوح جاذب تایید شود. انرژی جذب سطحی اتم لیتیم منفی می باشد که نشان دهنده ی برهمکنش ضعیف تر اتم لیتیم با این سطوح می باشد. مقادیر شکاف HOMO-LUMO در جدول (۱) نمایش داده شده است. نتایج نشان می دهد که با جذب سطحی اتم لیتیم بر نانوسبد، شکاف HOMO-LUMO به طرز قابل توجهی کاهش می یابد. از آنجا که رسانایی الکتریکی به صورت معکوس با شکاف HOMO-LUMO در ارتباط است [۳۴]، بنابراین افزایش رسانایی الکتریکی می تواند ملاک و معیاری از جذب لیتیم بر روی نانو سبد باشد.

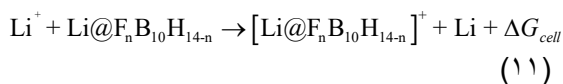
اکنون با در نظر گرفتن نانو سبد  $F_nB_{10}H_{14-n}$  به عنوان آند، در یک باتری لیتیم-یون و واکنش های انجام گرفته در کاتد و آند، واکنش کلی سلول چنین خواهد بود:



نیم واکنش آند



نیم واکنش کاتد



ولتاژ سلول با استفاده از معادله ی نرنست، معادله (۱۲) محاسبه می شود:

$$V_{cell} = \frac{-\Delta G_{cell}}{zF} \quad (12)$$

که در این معادله  $F$  ثابت فارادی ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )،  $z$  تعداد مول های الکترون مبادله شده (در اینجا یک مول) و  $\Delta G_{cell}$ ، تغییر انرژی آزاد گیبس سلول می باشد. مقدار  $\Delta G_{cell}$  یک باتری را می توان به دو روش محاسبه کرد، در یک روش می توان از محاسبات فرکانس در دمای ثابت استفاده

که  $E(Li^+@F_nB_{10}H_{14-n})$ ، انرژی نانوسبد  $F_nB_{10}H_{14-n}$  است که یون لیتیم بر روی آن جذب سطحی شده است و  $E(Li^+)$  انرژی کاتیون لیتیم می باشد. شکاف HOMO-LUMO (HLG) به صورت معادله (۸) تعریف می شود:

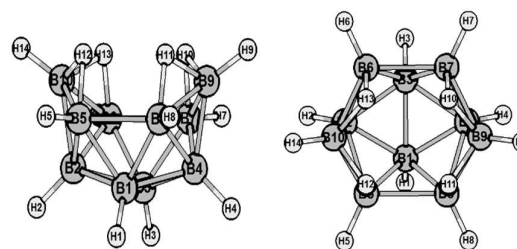
$$HLG = \varepsilon_L - \varepsilon_H \quad (8)$$

که در آن  $\varepsilon_L$  و  $\varepsilon_H$  به ترتیب بیانگر انرژی های بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) است.

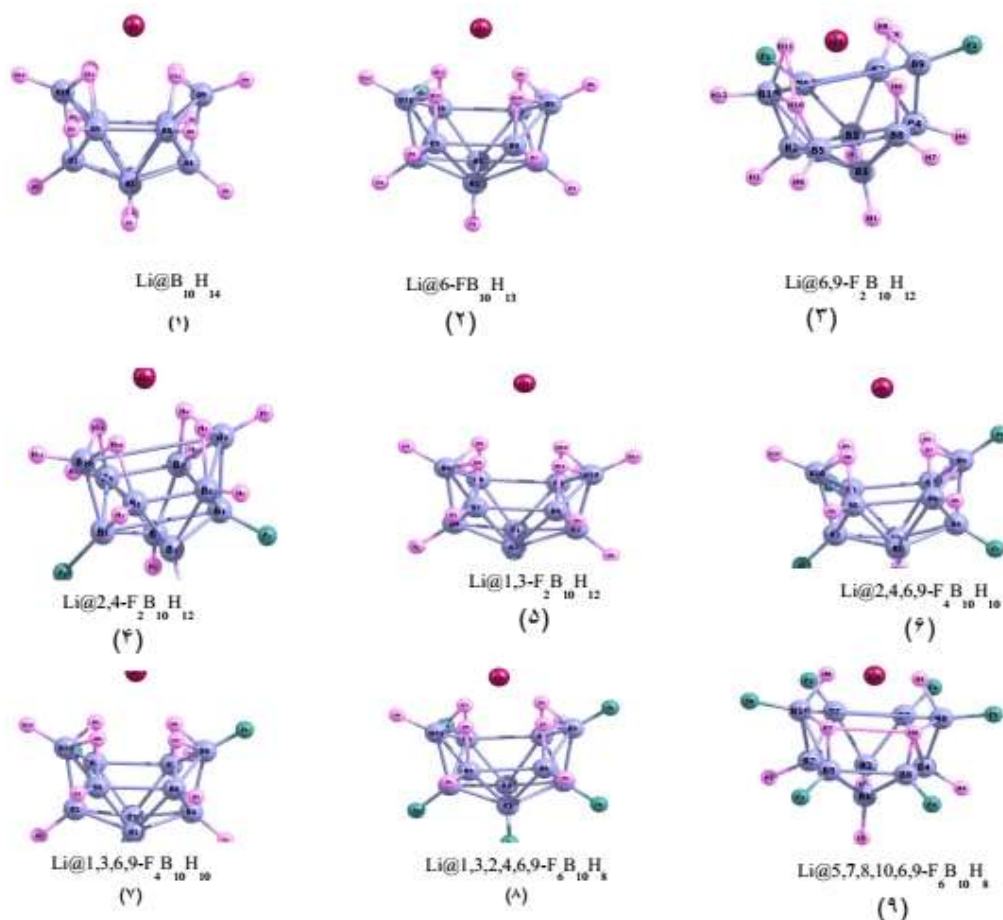
### ۳- شرح و بحث

ساختار هندسی بهینه شده نانوسبد دکابوران در شکل (۱) نمایش داده شده است. هیدروژن های شماره ۱، ۲، ۳ و ۴ به اتم های بور کف سبد متصل هستند. چهار اتم هیدروژن با شماره های ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ در دهانه سبد قرار دارند. شش اتم هیدروژن باقی مانده با شماره های ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۴ به اتم های بور میانه سبد دکابوران متصل هستند.

در ادامه جذب سطحی اتم لیتیم و کاتیون لیتیم بر روی نانو سبد دکابوران ( $B_{10}H_{14}$ ) و مشتقات فلئوردار آن مورد بررسی قرار گرفته است. ساختارهای هندسی بهینه شده دکابوران و مشتقات فلئوردار دکابوران که اتم لیتیم بر روی آنها جذب سطحی شده است در شکل (۲) نمایش داده شده است. از آنجایی که سنتر ۶-فلئورودکابوران به صورت تجربی گزارش شده است [۳۳]، در ابتدا اتم هیدروژن شماره ۶ با اتم فلئور جانشین شده است. در ترکیبات دی فلئورودکابوران دو نوع جانشینی صورت گرفته است، در ساختارهای ۲ و ۳، اتم های هیدروژن انتهایی توسط اتم های فلئور جانشین شده اند و در ساختارهای ۴ و ۵، اتم های هیدروژن در قسمت پایین سبد توسط اتم های فلئور جانشین شده اند. در ساختارهای ۶ و ۷، جانشینی چهار اتم فلئور با چهار اتم هیدروژن در موقعیت های مختلف نمایش داده شده است، بطوریکه دو اتم هیدروژن کف سبد و دو اتم هیدروژن میانه سبد با فلئور



شکل ۱. ساختار بهینه شده دکابوران ( $B_{10}H_{14}$ ) از دو نمای متفاوت.



شکل ۲. ساختارهای بهینه شده نانوسبد دکابوران و مشتقات فلونوردار آن.

جدول ۱. مقادیر انرژی‌های HOMO، LUMO، شکاف HOMO-LUMO ساختارهای خالص (HLG) و لیتیم دار شده خنثی (HLG-Li) و کاتیونی (HLG-Li<sup>+</sup>)، انرژی جذب سطحی لیتیم ( $E_{\text{ads}}(\text{Li})$ )، انرژی جذب سطحی کاتیون لیتیم ( $E_{\text{ads}}(\text{Li}^+)$ )، تغییر انرژی درونی ( $\Delta E$ ) و ولتاژ سلول ( $V_{\text{cell}}$ ) و ظرفیت ذخیره‌سازی (C)

Compound	$\epsilon_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\epsilon_{\text{L}}^{\text{a}}$	HLG <sup>a</sup>	HLG-Li <sup>a</sup>	HLG-Li <sup>+</sup> a	$E_{\text{ads}}(\text{Li})^{\text{b}}$	$E_{\text{ads}}(\text{Li}^+)^{\text{b}}$	$\Delta E^{\text{b}}$	$V_{\text{cell}}^{\text{c}}$	C <sup>d</sup>
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	-7.99	-3.07	4.92	1.19	3.74	-15.04	2.90	17.94	-0.66	-
6-FB <sub>10</sub> H <sub>13</sub>	-7.83	-3.16	4.67	1.35	3.48	-17.63	-41.90	-24.28	0.89	191
6,9-F <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-7.92	-3.12	4.80	1.63	3.65	-16.44	-39.74	-23.30	0.86	169
2,4-F <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-7.89	-3.43	4.46	1.19	3.49	-18.14	-43.81	-25.68	0.94	169
1,3-F <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-8.22	-3.36	4.86	1.14	3.22	-14.88	-39.55	-24.67	0.91	169
2,4,6,9-F <sub>4</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	-7.87	-3.45	4.42	1.24	3.38	-19.59	-44.52	-24.93	0.92	138
1,3,6,9-F <sub>4</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	-8.20	-3.40	4.80	1.57	3.47	-16.95	-47.02	-30.07	1.10	138
1,3,2,4,6,9-F <sub>6</sub> B <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	-8.12	-3.74	4.39	1.53	3.56	-21.73	-48.22	-26.49	0.97	116
5,7,8,10,6,9-F <sub>6</sub> B <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	-7.76	-3.26	4.50	1.64	3.75	-20.25	-40.20	-19.95	0.73	116

a: مقادیر بر حسب eV    b: مقادیر بر حسب kcal mol<sup>-1</sup>    c: مقادیر بر حسب Volt    d: مقادیر بر حسب میلی آمپر بر گرم (mAhg<sup>-1</sup>).



در این معادله به ترتیب تعداد فلز جذبی بر روی نانوسبد و جرم مولی نانوسبد مورد بررسی است. همچنین  $F$  نشاندهنده ثابت فارادی است که برابر با  $26.81 \text{ Ahmol}^{-1}$  می باشد. در واقع  $C$  بیانگر میزان جریان عبوری برحسب میلی آمپر به ازای یک گرم از مادهی آندی می باشد. مقادیر  $C$  نیز در جدول (۱) آورده شده است. مقادیر ظرفیت ذخیره سازی در محدودهی ۱۹۱ تا ۱۱۶ میلی آمپر برگرم می باشند.

در ادامه است فاصله قرارگیری یون یا اتم لیتیم نسبت به ناحیه جذب و اتم های نانوسبد در نزدیکترین فاصله ها مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است در هر دو حالت خنثی و کاتیونی اتم یا یون لیتیم نزدیک به دهانه سید قرار می گیرد و نزدیکترین فاصله را با چهار اتم هیدروژن دهانه سید دارد. برای هر ترکیب متوسط فاصله های اتم  $(R_{Li-H}^{av})$  یا یون  $(R_{Li^+-H}^{av})$  لیتیم با اتم های هیدروژن

دهانه سید در جدول (۲) آورده شده است. نتایج این جدول در تطابق خوبی با انرژی های جذب بدست آمده می باشند. بطوریکه در مورد ترکیبات فلئوردار کاتیونی که انرژی جذب بیشتری دارند، متوسط فاصله  $(R_{Li^+-H}^{av})$  کمتر از

حالت خنثی  $(R_{Li-H}^{av})$  است که بیانگر برهمکنش قوی تر می باشد. اما در مورد نانوسبد بدون استخلاف می باشد.  $R_{Li^+-H}^{av} > R_{Li-H}^{av}$  می باشد که در تطابق با انرژی جذب مثبت حالت کاتیونی ( $E_{ads} = 2.09 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) نسبت به حالت خنثی ( $E_{ads} = -15.04 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) است. همچنین تطابق خطی میان  $R_{Li^+-H}^{av}$  و  $E_{ads}(\text{Li})$  با  $R^2 = 0.95$

وجود دارد و مقدار  $R^2$  برای تطابق خطی میان  $R_{Li^+-H}^{av}$  و  $E_{ads}(\text{Li}^+)$  برابر با ۰.۹۷ است.

کرد. در روش دیگر از معادلهی (۱۳) می توان جهت محاسبهی تفاوت در انرژی آزاد گیبس استفاده کرد.

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \quad (13)$$

از آنجا که تغییرات حجم و تغییرات آنتروپی در دمای ثابت، بسیار ناچیز می باشد و اثر چندانی بر روی ولتاژ سلول ندارند (کمتر از ۰/۰۱ ولت) [۳۴ و ۳۵]، در نتیجه تغییر انرژی آزاد گیبس و انرژی درونی ( $\Delta E$ ) با تقریب خوبی برابر می باشد. اکنون تغییر انرژی درونی سیستم با استفاده از معادله (۱۴) محاسبه می شود.

$$\Delta E = E[\text{Li}@F_n\text{B}_{10}\text{H}_{14+n}]^+ - E(\text{Li}^+) - E(\text{Li}@F_n\text{B}_{10}\text{H}_{14+n}) + E(\text{Li}) \quad (14)$$

بر اساس معادله (۱۴) برهمکنش قویتر کاتیون لیتیم با سیستم منجر به تغییر انرژی درونی منفی تر و در نتیجه افزایش ولتاژ سلول می شود. مقادیر تغییر انرژی درونی و ولتاژ سلول در جدول (۱) آورده شده اند. با استفاده از محاسبات فرکانس در دمای ثابت ۲۹۸ کلوین و فشار ۱ اتمسفر نیز می توان ولتاژ سلول را محاسبه کرد. مقادیر محاسبه شده تغییر انرژی آزاد گیبس تقریباً معادل با اختلاف مقادیر انرژی جذب سطحی کاتیون لیتیم و اتم لیتیم می باشد. ظرفیت ذخیره سازی ( $C$ ) فاکتور کلیدی دیگر در مطالعهی عملکرد باتری های لیتیم-یون می باشد، که بر اساس معادلهی زیر قابل محاسبه است [۳۶].

$$C(\text{mAhg}^{-1}) = \frac{(n_{\max} \times F \times 10^3)}{M_{\text{anode}}} \quad (15)$$

**جدول ۲.** فاصله های متوسط اتم  $(R_{Li-H}^{av})$  و یون  $(R_{Li^+-H}^{av})$  لیتیم با اتم های هیدروژن دهانه سید بر حسب آنگستروم به همراه بار NBO فلز لیتیم در کمپلکس های خنثی  $(q_{Li})$  و کاتیونی  $(q_{Li^+})$  بر حسب واحد اتمی

	$R_{Li-H}^{av}$	$R_{Li^+-H}^{av}$	$q_{Li}$	$q_{Li^+}$
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	1.89	2.08	0.887	0.975
6-F $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$	1.83	1.65	0.883	0.932
6,9-F $_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$	1.88	1.7	0.877	0.933
2,4-F $_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$	1.82	1.62	0.875	0.970
1,3-F $_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$	1.9	1.71	0.865	0.937
2,4,6,9-F $_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	1.8	1.58	0.857	0.945
1,3,6,9-F $_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	1.84	1.56	0.880	0.924
1,3,2,4,6,9-F $_6\text{B}_{10}\text{H}_8$	1.77	1.54	0.875	0.946
5,7,8,10,6,9-F $_6\text{B}_{10}\text{H}_8$	1.79	1.66	0.880	0.957

- [5] J. Li, J. Klee Barillas, C. Guenther, M.A. Danzer, Power Sources 230 (2013) 244-250.
- [6] M. Miroschnikov, K.P. Divya, G. Babu, A. Meiyazhagan, L.M.R. Arava, P.M. Ajayan, G. John, Mater. Chem. 4 (2016) 12370-12386.
- [7] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Materials Today 18 (2015) 252-264.
- [8] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359-367.
- [9] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7854-7863.
- [10] A. Manthiram, Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 176-184.
- [11] K.T. Lee, S. Jeong, J. Cho, Acc. Chem. Res. 5 (2012) 1161-1170.
- [12] G. Ceder, G. Hautier, A. Jain, S.P.Ong, Materials Research Society, 36 (2011) 185-191.
- [13] Y. Liang, Z. Tao, J. Chen, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 742-769.
- [14] S. Goriparti, M.N.K. Harish, S. Sampath, Chem. Commun. 49 (2013) 7234.
- [15] Z. Gong, Y. Yang, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3223-3242.
- [16] H. Wang, L.-F. Cui, Y. Yang, H. Sanchez Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 13978-13980.
- [17] K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. Ceder, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 1176-1180.
- [18] N.A. Kaskhedikar, J. Maier, Adv. Mater. 21 (2009) 2664-2680.
- [19] J. Liu, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 924-928.
- [20] R. Baierlein, Am. J. Phys. 69 (2001) 423.
- [21] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 2930-2946.
- [22] F. Jiao, P.G. Bruce, Adv. Mater. 19 (2007) 657-660.
- [23] J. Hosseini, A. Rastgou, R. Moradi, Molecular Liquids, 225 (2017) 913-918.
- [24] D. Hnyk, J. Holub, S.A. Hayes, M.F. Robinson, D. A. Wann, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, Inorg. Chem. 45 (2006) 8442-8446.
- [25] M. Moradi, Z. Bagheri, A. Bodaghi, Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. 89 (2017) 148-154
- [26] J. Hosseini, A. Rastgou, R. Moradi, 225 (2017) 913-918.
- [27] R. Rahimi, M. Solimannejad, J. Mol. Model. 26 (2020) 157.
- [28] I. Sioutis, R.M. Pitzer, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 12528-12534.
- [29] D.F. Gaines, H. Beal, Inorg. Chem. 39 (2000) 1812-1813 .
- [30] W.C. Ewing, P.J. Carroll, L.G. Sneddon, Inorg. Chem. 49 (2010) 1983.
- [31] S. Muhammad, H. Xu, Z. Su, J. Phys. Chem. 115 (2011) 923-931.
- [32] F. Li, P. Jin, D. Jiang, L. Wang, S. B. Zhang, J. Zhao, Z. Chen, J. Chem. Phys. 136 (2012) 074302.

آنالیز بار NBO نیز بروی ساختارهای مورد بررسی انجام پذیرفت و میزان بار بر روی فلز لیتیم نیز در جدول (۲) گردآوری شده است. نتایج بدست آمده شاهدهی بر تبادل بار میان نانو سب و فلز لیتیم می‌باشد. بار فلز لیتیم در کمپلکس-های تشکیل شده همواره مثبت است که بیانگر انتقال بار از فلز لیتیم به نانوسب است. قابل توجه است که در کمپلکس های کاتیونی بار فلز لیتیم مقادیر مثبت بیشتری نسبت حالت خنثی و نزدیک به واحد است که حاکی از برهمکنش کاتیون لیتیم با نانو سب می‌باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

همانگونه که گفته شد تلاش می‌گردد باتری‌هایی بر پایه نانوساختارها طراحی شود که ولتاژ قابل توجهی داشته باشند. بر اساس معادله‌ی (۱۱) برهمکنش قوی‌تر کاتیون لیتیم و اتم لیتیم با مشتقات فلونورداد دکابوران به ترتیب ولتاژ سلول را افزایش و کاهش می‌دهند. مقادیر ولتاژ سلول به‌دست آمده نشان می‌دهد  $3\text{O}6\text{O}9$ -تترافلونوردادکابوران برای ذخیره‌ی انرژی در باتری‌های لیتیم-یون مناسب‌تر می‌باشد. عملکرد نانوساختارهای دکابوران و مشتقات فلونورداد دکابوران در آند باتری‌های لیتیم-یون با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است. محاسبات نشان می‌دهد که با قرار دادن دکابوران به عنوان آند در باتری مورد نظر ولتاژ سلول مقداری منفی خواهد بود که نامطلوب می‌باشد. با جانشین کردن اتم‌های فلونور به جای برخی از اتم‌های هیدروژن در دکابوران، ولتاژ سلول به طرز قابل توجهی از  $0.66\text{V}$  به  $1.10\text{V}+$  افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی عملکرد بهتر باتری است. در بین نانوساختارهای مورد بررسی،  $3\text{O}6\text{O}9$ -تترافلورودکابوران مثبت‌ترین ولتاژ سلول را دارد، که مقدار ولتاژ آن از برخی ساختارهای دیگر بر پایه بور نظیر  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ، فولرن  $\text{B}_{40}$  و بورازین ( $\text{B}_3\text{N}_3$ ) دوپه شده بر روی گرافن بیشتر است [۲۷-۲۵].

#### \*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان اهواز، شهر اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی

#### مراجع

- [1] R. Lu, D. Rao, Zh. Meng, X. Zhang, G. Xu, Y. Liu, E. Kan, C. Xiao, K. Deng, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 16120-16126.
- [2] S. Goripati, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Power Sources, 257 (2014) 421-443.
- [3] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, Mater. Chem. 21 (2011) 9938-9954.
- [4] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z. D. Deng, J. Xiao, A review, Power Sources, 286 (2015) 330-345.

- 
- [33] M.J. Pender, P.J. Carroll, g. Sneddon, L.G. Inorg. Chem. 32 (1993) 1963-1969.
- [34] S. Gao, G. Shi, H. Fang, Nanoscale 8 (2016) 1451-1455.
- [35] K. Nejati, A. Hosseinian, L. Edjlali, E. Vessaly, Molecular Liquids 229 (2017) 167-171.
- [36] S. Ullah, P.A. Denis, F. Sato, Appl. Mater. Today, 9 (2017) 333-340.