

П.В. Панченко*

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*e-mail: p_p_97@mail.ru

ГРАФЕНОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЛИТИЕМ, ДЛЯ ПЕРЕДОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Аннотация. В работе представлены результаты моделирования процесса адсорбции лития на поверхность графенового бездефектного/дефектного листа 4x4. Исследование осуществлялось посредством использования метода компьютерного моделирования в программном обеспечении Materials Studio. Вычисления произведены при разных степенях покрытия адатомами поверхности графена для выяснения влияния данных структурных изменений на энергетические и электрохимические характеристики представленных систем. В работе представлены модели исследуемых объектов, а также таблицы, характеризующие энергию адсорбции и величину переносимого заряда Li-C при наименьшем расстоянии между адсорбатом и атомом углерода. По результатам исследования максимальное значение теоретической удельной емкости составило 332,727 мАч/г.

Ключевые слова: Materials Studio, теория функционала плотности, графен, литий, энергия адсорбции, переносимый заряд.

Введение. Перезаряжаемые элементы питания, литий-ионные батареи (LIB), применяют в качестве накопителей энергии во всевозможных отраслях деятельности человека, таких как портативная электроника, гибридные и электрические транспортные средства [1-4]. Характеристики литий-ионных батарей обусловлены структурой и составом анодного и катодного электродов [5]. Графит применяется в качестве материала, используемого для изготовления электрода (анода) литий-ионных батарей [6], при этом теоретический предел емкости графита установлен на уровне 372 мАч/г (интеркаляционные соединения конфигурации LiC₆) [7]. Текущие, а также будущие потребности человечества в энергоресурсах, диктуют потребность в поиске материалов для литий-ионных батарей со значительно большей емкостью, чем у графита. В случае, когда применяются другие углеродные материалы, к примеру, графен [8,9], C₆₀, а также углеродные нанотрубки, происходит повышение емкостей LIB до 540 мАч/г, 730 мАч/г и 784 мАч/г соответственно [10].

Повышенная емкость LIB на основе графена по сравнению с литий-ионными батареями на основе графита, предположительно, указывало на то, что на графене адсорбируется повышенное количество атомов лития по сравнению с графитом. Однако, обратное было обнаружено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света *in situ* [11]. Адсорбция лития на дефектном графене описана с помощью расчетов на основе компьютерного моделирования [12]. Наличие двойных углеродных вакансий на подложке из графена, легированного азотом, также может улучшить характеристики литий-ионных батарей [13].

Основным недостатком LIB является стоимость лития, которая в последние годы неуклонно растет [14]. Литий – очень редкий элемент и поэтому есть опасения, что лития может быть недостаточно для удовлетворения будущих потребностей в энергии. LIB, так же как и ионно-натриевые батареи [14], испытывают явление кластеризации, что снижает их производительность [1,15]. Li образует кластеры из-за малого диффузионного барьера лития на графеновой подложке [19]. Формирование кластеров Li на бездефектном и дефектном графене было исследовано с помощью теории функционала плотности (DFT) [16].

Методы исследования. В данной работе расчеты выполнялись в программном обеспечении Materials Studio в рамках DFT метода в приближении обобщенного градиента GGA с

использованием функционала PBE, включая учет спиновой поляризации, геометрическую оптимизацию и применяя поправку DFT – D3. Базис плоских волн с максимальной энергией плоских волн 500 эВ использовался для волновых функций валентных электронов. Все параметры в расчете были выбраны так, чтобы полная энергия сводилась к 0,01 эВ

Графен моделировался листом размером 9.844x9.844 Å (направления x и y соответственно), содержащим 32 атома углерода, с периодическими граничными условиями. При этом предполагалось, что направление оси Oz перпендикулярно плоскости графена и составляет 15 Å. Ближайшее расстояние между атомами углерода задано величиной 1,42028 Å.

Осуществлено моделирование процесса адсорбции одного атома лития на поверхность графенового дефектного, а также бездефектного листа для трех положений: Т-, В- и Н-центров, а также рассмотрено адсорбирование 3 и 5 атомов лития на поверхность бездефектного и дефектного однослойного графена. Вычислены полные энергии данных структур, энергии адсорбции и оптимальные расстояния от атома лития до плоскости графена, а также рассчитан перенос заряда по анализу Mulliken.

Для анализа адсорбции n -атомов лития на поверхность графенового листа использовались следующие формулы для энергий E_{ads} и E_c :

$$\begin{aligned} E_{ads} &= (E_{Li-graphene} - nE_{Li} - E_{graphene}) / n, \\ E_c &= (E_{Li-graphene} - E_{n-Li} - E_{graphene}) / n. \end{aligned} \quad (1)$$

где n – общее количество адсорбированных атомов лития на поверхность графенового листа, $E_{Li-graphene}$ – полная энергия системы «бездефектный/дефектный графен + n адсорбированных атомов лития», $E_{graphene}$ – полная энергия дефектного/бездефектного графена, E_{Li} – энергия одного атома лития, E_{n-Li} – энергия кластера, образованного n атомами лития. Энергии $E_{Li-graphene}$ и $E_{graphene}$ используются из системы с оптимизированной структурой DFT – методом.

Для расчета накопительной способности легированного литием графена использовалось следующее выражение:

$$C = \frac{nF}{M} \times \frac{1000}{3600} \quad (2)$$

где n показывает количество адсорбированных зарядов (ионов лития), F – постоянная Фарадея, M – молярная масса графена с примесью / примесями (графен, легированный литием), а отношение 1000/3600 используется для преобразования Кл в мАч.

Осуществляя данное исследование по изучению процесса адсорбции атомов лития на поверхность графенового листа 4x4, ставилась цель выяснить, как повлияет степень покрытия атомами и наличие дефектов на энергетические и электрохимические характеристики исследуемых объектов. Расчеты проводились с учетом поправки DFT-D (DFT-D3) для эффективного учета слабых дисперсионных взаимодействий. Этот метод является вполне надежным, в силу того, что был проверен и удачно применен на данный момент. Усовершенствование метода DFT-D3 относительно DFT-D2 состоит том, что употребляются значения, обусловленные величиной координационных чисел, и характеризуются не только сортом имеющихся атомов. Таким образом, этот метод принимает во внимание химическое окружение выбранного атома.

Результаты. На рис. 1 изображены модели исследуемых структур, полученные с помощью программного обеспечения Materials Studio с учетом геометрической оптимизации структур.

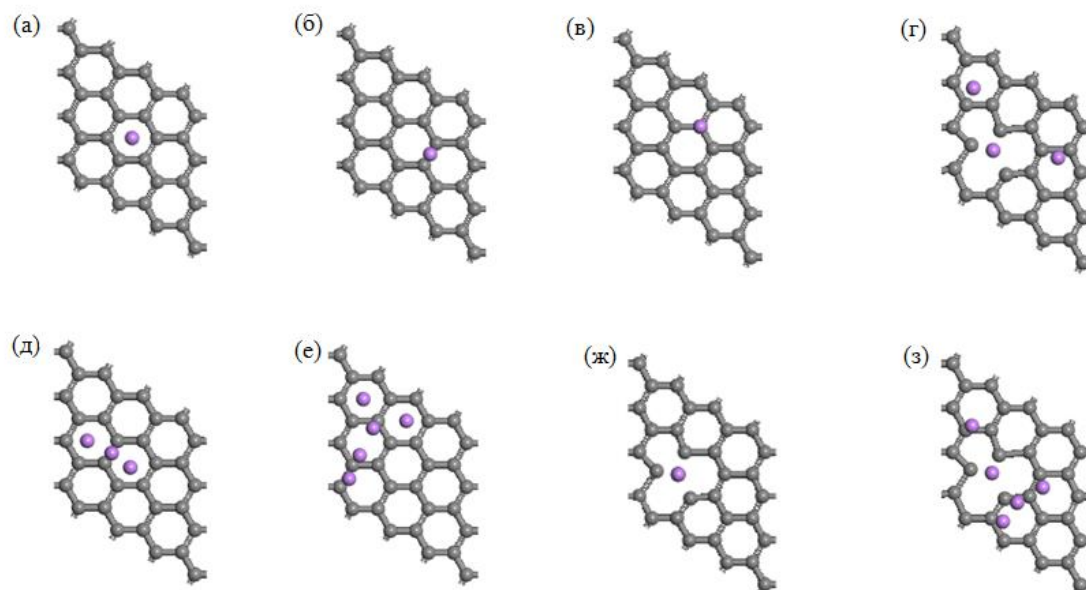


Рисунок 1. Структуры с адсорбированными атомами лития на поверхность бездефектного/дефектного графена. (а) LiC_{32} Н-центр, (б) LiC_{32} В-центр, (в) LiC_{32} Т-центр, (г) 3 адатома лития на графене 4x4 с одной вакансией, (д) Li_3C_{32} , (е) Li_5C_{32} , (ж) 1 адатом лития на графене 4x4 с одной вакансией, (з) 5 адатомов лития на графене 4x4 с одной вакансией. Серые сферы – атомы углерода, фиолетовые – атомы лития.

Известно, что в случае, когда энергия адсорбции отрицательна, исследуемая система характеризуется стабильностью. Таким образом, в связи с этим утверждением, следует, что все рассмотренные конфигурации адсорбции адатомов лития на поверхность графенового бездефектного и дефектного листа являются устойчивыми при любой степени покрытия. Согласно расчетам следует, при повышении плотности накопления адсорбата, эти адсорбированные атомы, в данном случае лития, расположены, если смотреть относительно друг друга, на более меньшем расстоянии. В этом случае можно заключить, что при наступлении некоторого момента, когда степень покрытия достигает примерно 15% (в данных расчетах) начинает играть большую роль взаимотталкивание адатомов лития, что приводит к повышению энергии системы графен-адсорбат.

Вероятно, энергия адсорбции на поверхности графенового листа включает в себя следующие составляющие: изменение энергии, возникающее в силу происходящего перехода от sp^2 -гибридизации электронных оболочек, присущих адсорбенту, к sp^3 -гибридизации, возникающих отталкивающих взаимодействий атомов адсорбата между собой, а также за счет возникновения деформационных явлений в углеродном каркасе графена. Предположительно, повышение литиевого покрытия приводит к следующему. Опираясь на данные расчеты видно, что не происходит роста количества sp^3 -гибридизированных орбиталей, уменьшающего энергию адсорбции. Не рассматривая полного покрытия, видно, что увеличение количества адсорбированных атомов ведет к деформациям графенового листа, что ведет к повышению энергии адсорбции. Во – вторых, расстояния между адатомами лития становятся меньше, а их отталкивание друг от друга сильнее, что также, вероятно, ведет к увеличению энергии адсорбции. Таким образом, при увеличении количества адсорбированных атомов лития главными факторами, влияющими на величину энергии адсорбции, становятся отталкивания между атомами лития и деформация

графена, в результате чего энергия адсорбции увеличивается с -0,673 до -0,26 эВ. Вероятно существуют покрытия, при которых будет происходить увеличение количества sp^3 -гибридизаций орбиталей адсорбента, приводящих к уменьшению энергии гибридизации.

Сравнив энергии адсорбции из таблицы 1 для покрытия в один адатом для бездефектного и в случае присоединения одного атома лития в районе дефекта – вакансии на плоском листе графена можно заметить, что наблюдается существенное различие в энергиях адсорбции: -1,3948 эВ и -3,28 эВ соответственно, из этого можно сделать следующее заключение, что дефектная структура более стабильна, чем бездефектная. Таким образом, наличие дефекта (одна вакансия) значительно повышает адсорбцию лития по сравнению с адсорбцией данных адатомов на бездефектном графене.

Таблица 1. Энергетические и структурные свойства систем «графен – *n* адатомов лития». Значения энергии указаны с учетом поправки DFT – D.

Структура	Позиция адатома	$E_{Li-graphene}$, (эВ)	E_c , (эВ)	h , Å	d_{Li-C} , Å	d_{Li-Li} , Å
Li – бездефектный графен	H	-5452,6939	-1,3948	1,67	2,19228	-
	B	-5452,1442	-0,8450	1,88	2,00965	-
	T	-5452,0597	-0,7606	1,89	1,89000	-
3Li – бездефектный графен	-	-5858,9813	-0,6737	1,83	-	2,9409
3Li – дефектный графен	-	-5691,1298	-1,6734	1,62	-	3,5675
5Li – бездефектный графен	-	-6264,6509	-0,2606	1,93	-	2,7081
5Li – дефектный графен	-	-6095,9178	-1,2361	1,68	-	2,8541
Li – дефектный графен	-	-5285,3882	-3,2884	1,67	-	-

В таблице 2 показаны расчеты, полученные методом анализа Mulliken, для определения величины перенесенного заряда и характера переноса, то есть определялось происходит ли перенос заряда от адсорбируемых атомов к графену или же наоборот.

Таблица 2. Электронные заряды для лития, полученные с помощью анализа по Малликену (средние значения на металл), и для металла-С для минимального расстояния между металлом и атомом углерода в случае лития, поглощенного графеном. Значения включают поправку DFT-D3.

<i>n</i> Li - графен	Вакансии	Заряд металла, (\bar{e})	Металл-С, (\bar{e})
n=1 (H-site)	0	2,637	0,0390
n=1	1	2,731	0,0451
n=3	0	2,982	0,0236
n=3	1	2,827	0,0248
n=5	0	3,020	0,0218
n=5	1	2,906	0,0224

Вычисления по определению значения переноса металл-С для минимального расстояния между металлом, в данном случае литий, и атомом углерода, в случае поглощения адатома поверхностью графенового листа проводились с учетом дисперсионной поправки DFT-D3. В работе [17] показали, что использование поправки DFT-D2 дает следующие значения для величины переноса металл-С при минимальном расстоянии между литием и атомом углерода, при поглощении адатомов графеном: $0,040 \bar{e}$, $0,024 \bar{e}$ и $0,022 \bar{e}$ для LiC_{32} , Li_3C_{32} и Li_5C_{32} соответственно. В указанной работе рассчитана данная величина с учетом поправки DFT-D2 для дефектной структуры графена 4x4 при наличии одной вакансии, которая составляет 0,138, однако количество значений металл-С, включенных в расчет, равно трем.

Согласно исследованиям, проведенным по сравнению электронных свойств бездефектного графена и графена, содержащего одну вакансию, известно, что при наличии вакансии появляются локальные электронные состояния близ уровня Ферми, что приводит к возникновению неадиабатического гетерогенного переноса электронов. Принимая это во внимание, а также учитывая результаты, заключенные в таблицу 2, полученные в результате адсорбции одного адатома на бездефектный/дефектный графен, видно, что значение величины переноса металл-С при минимальном расстоянии между данными атомами больше в случае наличия одной вакансии. Также можно заметить, что данный перенос заряда уменьшается вместе с увеличением степени покрытия адатомами, что согласуется с уменьшением $|E_c|$ и, таким образом, происходит ослабление взаимодействия Li-графен. Полученные результаты показывают, что во всех рассмотренных случаях заряд переносится от адатома лития, поглощенного графеновым листом, к атому углерода, так как данные величины положительны. Известно, что, если данная величина принимает положительное значение, то перенос заряда происходит от адатома к графену, если отрицательное, то перенос осуществляется в обратном направлении. Используя выражение (2), возможно оценить теоретические удельные емкости систем, так для LiC_{32} (бездефектная структура и система с одной вакансией) составляет 69,428 мАч/г и 71,978 мАч/г, для Li_3C_{32} (бездефектная структура и система с одной вакансией) составляет 208,574 мАч/г и 218,173 мАч/г, а для Li_5C_{32} (бездефектная структура и система с одной вакансией) принимает значение 325,293 мАч/г и 332,727 мАч/г, что значительно больше, чем недавно сообщенное значение (212,6 мАч /г), оцененное для $Li_{6.84}V_2C_{70}$. В то время, как у графита (~ 372 мАч/г для LiC_6) и у графена (~ 93 мАч/г для LiC_{24}).

Заключение. Потребность в создании наиболее эффективных элементов питания приводит к увеличению количества проводимых исследований в области процесса адсорбции атомов химических элементов на поверхность графенового листа.

Компьютерное моделирование приведенных структур в программном обеспечении Materials Studio в рамках DFT метода в приближении обобщенного градиента GGA с использованием функционала PBE, включая учет спиновой поляризации, геометрическую оптимизацию и применяя поправку DFT – D3 привело к следующим результатам:

1) Присоединение адсорбированных атомов лития на поверхность графенового листа 4x4 в районе одной вакансии по результатам исследования наиболее энергетически выгодно в силу присутствия оборванных углеродных связей близ дефекта.

2) Максимальное значение теоретической удельной емкости, полученное в рамках данной работы, составляет 332,727 мАч/г.

REFERENCES

- [1] Taracson J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature,– 2001. – p. 359-367
[2] Goodenough J.B., Park K.S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective // J. Am. Chem. Soc.,– 2013. – p.1167-1176

- [3] Bruce P.G., Scrosati B., Taracson J.M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.*,– 2008. – p.2930-2946
- [4] Dahn J.R., Zheng T., Liu Y.H., Xue J.S. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials // *Science*,– 1995. – p. 590-593
- [5] Kheiradabi N., Shafiekhani A. Graphene/Li-ion battery // *J. Appl. Phys.*,– 2012. – p.124323-124325
- [6] Yang S., Li S., Tang S., Dong W., Sun W., Shen D., Wang M. Sodium adsorption and intercalation in bilayer graphene from density functional theory calculations // *Theor. Chem. Acc.*,– 2016. – p. 164
- [7] Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *Adv. Matter*,–1998. – p.725-763
- [8] Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nat. Mater*,– 2007. – p. 183-191
- [9] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in anatomically thin carbon films // *Science*,– 2004. – p. 666-669
- [10] Wu M., Cao C., Jiang J.Z. Light non-metallic atom (B, N, O and F)-doped graphene: A first-principles study // *Nanotechnology*,– 2010. – p. 505202-505206
- [11] Pollak E., Geng B., Jeon K., Lucas I.T., Richardson T.J., Wang F., Kosteckii R. The Interaction of Li⁺ with Single-Layer and Few-Layer Graphene // *Nano Lett.*,– 2010. – №10 – p. 3386-3388
- [12] Okamoto Y. Density Functional Theory Calculations of Lithium Adsorption and Insertion to Defect-Free and Defective Graphene // *J. Phys. Chem.*,– 2016. – №120. – p. 14009-14014
- [13] Yu Y. Can all nitrogen-doped defects improve the performance of graphene anode materials for lithium-ion batteries? // *Phys. Chem.*,– 2013. – №15. – p. 16819-16827
- [14] Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S. Sodium-ion batteries // *Adv. Funct. Mater.*,– 2013. – №23. – p. 947-958
- [15] Harris S.J., Timmons A., Baker D.R., Monroe C. Direct in situ Measurements of Li Transport in Li-Ion Battery Negative Electrodes // *Chem. Phys. Lett.*,– 2010. – p.265-274
- [16] Zhou J., Sun Q., Wang Q., Jena P. Tailoring Li adsorption on graphene // *Phys. Rev.*,– 2014. – p.205
- [17] Dimakis N., Salas i., Gonzalez L., Vadodaria O., Ruiz K., Bhatti M. Li and Na Adsorption on Graphene and Graphene Oxide Examined by Density functional Theory, Quantum Theory of Atoms in Molecules, and electron localization Function // *Molecules*,– 2019.

П.В. Панченко*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*e-mail: p_p_97@mail.ru

ЭНЕРГЕТИКАДА ҚОЛДАНЫЛУҒА АРНАЛҒАН LI ЛЕГИРЛЕНГЕН ГРАФЕН НЕГІЗІНДЕГІ НАНОҚҰРЫЛЫМДАР

Андатпа. Мақалада литий адсорбциясы процесін графеннің ақаусыз / ақаулы 4x4 парағының бетінде модельдеу нәтижелері келтірілген. Зерттеулер Materials Studio бағдарламалық жасақтамасында компьютерлік модельдеу әдісін қолдану арқылы жүргізілді. Осы құрылымдық өзгерістердің ұсынылған жүйелердің энергетикалық және электрохимиялық сипаттамаларына әсерін анықтау үшін графеннің беткі қабатын әр түрлі дәрежеде атоммен жабу кезінде есептеулер жүргізілді. Жұмыста зерттелген объектілердің модельдері, сонымен қатар адсорбция энергиясы мен адсорбат пен көміртек атомы арасындағы ең аз арақашықтықтағы Li-C зарядының мәнін сипаттайтын кестелер келтірілген. Зерттеу нәтижелері бойынша теориялық меншікті қуаттың максималды мәні 332,727 мАч / г құрады.

Негізгі сөздер: Materials Studio, тығыздықтың функционалдық теориясы, графен, литий, адсорбция энергиясы, зарядтың берілуі.

P. Panchenko*

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: p_p_97@mail.ru

LITHIUM DOPED GRAPHENE NANOSTRUCTURES FOR ADVANCED ENERGETIC APPLICATIONS

Abstract. This work presents the results of modeling the process of lithium adsorption on the surface of a pristine/defective grapheme sheet 4x4. The study was carried out using the method of computer simulation in the Materials Studio software. The calculations were performed at different degrees of adatom coverage of the graphene surface to determine the effect of these structural changes on the energy and electrochemical characteristics of the presented systems. The work presents models of the studied objects, as well as tables characterizing the energy of adsorption and the magnitude of the transferred charge of Li-C at the smallest distance between the adsorbate and the carbon atom. According to the results of the study, the maximum value of the theoretical specific capacity was 332,727 mAh/g.

Keywords: Materials Studio, density functional theory, graphene, lithium, energy of adsorption, transferred charge.