

УДК 621.382

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ АТОМОВ ЛИТИЯ НА ДЕФЕКТНОМ ГРАФЕНЕ ДЛЯ Li-ИОННОЙ БАТАРЕИ

© 2023 г. М. М. Асадов^{1, 2, *}, С. О. Маммадова³,
С. С. Гусейнова³, С. Н. Мустафаева³, В. Ф. Лукичев^{4, **}

¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерство науки и образования Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

²Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти,
газа и химии АГУНП, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

³Институт физики Министерство науки и образования Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

⁴Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: mirasadov@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

На основе теории функционала плотности (DFT) с учетом спиновой поляризации (LSDA) нами рассчитаны адсорбционные и диффузионные свойства атома лития на монослое графена (GP) с моновакансией (GP_V) в качестве анодного материала для Li-ионной батареи. DFT LSDA расчеты проводили в релаксированных 5×5 и 6×6 суперъячейках $GP-Li_{ads}$ и на основе графена с комплексом “моновакансия + адатом лития” GP_V-Li_{ads} . Исходя из вычисленных значений энергии адсорбции атома лития E_{ads}^{Li} определено энергетически стабильное место расположения адатома лития Li_{ads} на монослое суперъячеек в $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} . Результаты расчетов показывают, что адатом Li_{ads} энергетически предпочитает адсорбироваться в ямочной позиции (H-сайт), а не адсорбироваться сверху (T-сайт) углеродного атома в монослое. DFT LSDA рассчитанные электронная зонная структура и локальный полный и парциальный магнитный момент атомов суперъячеек $GP-Li_{ads}$ согласуются с расчетами, проведенными GGA-PBE функционалом для H, V и T сайтов графена. С учетом опытно полученных коэффициентов диффузии лития в двухслойном графене в структурной упаковке АВ-пакетом и температурной (263–333 К) зависимости диффузии Li в двухслойном графене, которая описывается законом Аррениуса, вычислена энергия активации диффузии Li при концентрациях $x = 0.06-0.51$ в графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке.

Ключевые слова: DFT LSDA, графен с моновакансией, адсорбция атома лития, зонная структура, плотность состояний, магнитный момент, диффузия атома лития в графене

DOI: 10.31857/S0544126923700291, **EDN:** UDLJNX

1. ВВЕДЕНИЕ

В литий-ионных батареях (LIB), которые должны быть малогабаритными и легкими, в качестве анодного материала используется, в частности, графит. В структуре графита на шесть атомов углерода приходится один атом лития (LiC_6) с удельной емкостью 372 мА ч/г [1–3]. Однако, графитсодержащие материалы обладают недостатками, такими как высокое сопротивление графита, низкая рабочая плотность тока и удельная емкость, недлительная циклическая стабильность, невысокая производительность и безопасность.

Однослойный графен (600–1000 мА ч/г) и его композиты по сравнению с графитом расширили возможности использования других слоистых анодных материалов для LIB. Поэтому модифицирование состава графита и поиск альтернативных анодных материалов является актуальной задачей. В этом плане перспективными являются двумерные (2D) материалы, в том числе на основе графена (GP), которые позволили бы повышать мощность и плотность энергии в LIB.

GP имеет слоистую структуру, в которой атомы ковалентно связаны, образуя двумерные слои,

которые в свою очередь связаны вместе ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Такая слабая связь между прослойками позволяет посторонним ионам или молекулам проникать в прослойки посредством интеркаляции, не вызывая значительных изменений объема. Таким образом, GP может быть перспективным в качестве анодного материала для LIB с высокой плотностью энергии (~600 мА ч/г).

Графен, состоящий, как и графит из атомов углерода с сотовой структурой, имеет высокую электропроводность, большую площадь поверхности и выдерживает токи высокой плотности. Подвижность носителей заряда прочного материала графена также высокая. Кроме того, LIB должна работать стабильно в течение большого количества циклов. Поэтому наноструктурированный GP привлекает внимание в качестве анода LIB и предварительные результаты показали, что он имеет более высокую удельную емкость, чем объемный графен. Другими словами, использование графена в составе анодного материала в LIB является одним из путей устранения вышеуказанных недостатков материала [4–6].

2D монослой GP синтезируют различными методами. Во время синтеза и изготовления GP возникают дефекты, которые влияют на физические, химические и электрические свойства материала. Исследовано влияние различных примесных металлов, собственных точечных дефектов (в том числе различных вакансий и антиузельных дефектов) и границ зерен на электронные и магнитные свойства монослоя GP.

Производительность LIB зависит от электрохимических свойств материалов анода и катода. Химический состав материала электрода определяет емкость и рабочее напряжение при окислительно-восстановительных реакциях и максимальную концентрацию лития в материалах. Электронные свойства и высокая ионная подвижность материалов электродов определяют скорость работы и цикличность LIB. Изучены адсорбционные [4, 5] и диффузионные [6, 7] характеристики лития в анодном материале на основе GP–Li.

Диффузионный барьер иона Li в GP должен быть небольшим, чтобы обеспечить высокую скорость зарядки анодного материала LIB. В то же время GP должен иметь большую энергию экзотермической реакции с литием, чтобы материал анода имел большую емкость для накопления энергии. Теоретические исследования показали, что Li может стабильно адсорбироваться на монослое GP с низким диффузионным барьером. Однако, влияние собственных точечных дефектов и границ зерен монослоя GP на адсорбцию и диффузию Li изучено недостаточно.

Кроме того, существует противоречие между адсорбционными характеристиками в GP_v–Li полученными в разных работах [4–6]. Отличаются также между собой значения D_{Li} в GP–Li $4.4 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [5] и $7 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [6]. Эти противоречия и интерес к графеновым системам для электродных материалов [7] мотивируют систематическое изучение поглощения и диффузии лития в графене.

Целью настоящей работы является расчет на основе теории функционала плотности (DFT LSDA) адсорбции атомов лития (*адатом*Li_{ads}) на поверхности графена с моновакансией (GP_v), а также изучение электронных и диффузионных характеристик лития в суперъячейках GP–Li и GP_v–Li.

Если связывание лития с графеном слабое, то вероятность кластеризации атомов лития в GP–Li уменьшается. Это уменьшает диффузию Li в системе GP–Li. Для диффузии Li через графеновую плоскость вычисленный энергетический барьер согласно [4] составляет ~10 эВ. При диффузии Li в дефектном графене GP_v (V – моновакансия) повышается скорость диффузии и накопления лития. Энергетические барьеры для диффузии Li через моновакансии (8.18 эВ) GP_v и бивакансии (1.34 эВ) графена ниже, чем для чистого графена. Энергетический барьер поперечной (\perp *c*-оси кристалла GP) диффузии Li через дефектный графен выше, чем барьер сквозной (\parallel *c*-оси кристалла GP) диффузии.

Структурная укладка атомов углерода (рис. 1а, б, в, г) в графене влияет на высоту потенциального барьера, в частности, внутри двухслойного графена (BLGP). Когда атомы Li интеркалируют внутрь BLGP, то в решетке углерода они передают электроны и становятся ионами Li. Коэффициент диффузии лития D_{Li} в АВ-упаковке BLGP с концентрацией лития $x < 0.7$ (Li_xC₁₂) изучен в интервале 263–333 К [7]. В частности, при 300 К значение D_{Li} составляет $(0.3–1.0) \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для BLGP с концентрацией Li $0.15 < x < 0.61$.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Монослойная структура графена GP, как известно, кристаллизуется в гексагональной структуре при комнатной температуре. В таком случае атомы углерода в решетке уложены в гексагоны (так называемые “пчелиные соты”). Расстояние между ближайшими атомами GP составляет $a_0 = 0.142 \text{ нм}$ (рис. 1). 2D кристаллическая решетка GP имеет следующие постоянные решетки: $a = \sqrt{3}a_0$, где $a = b = 0.246–0.261 \text{ нм}$, $c = 0.608 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Элементарная ячейка GP представляет собой ромб, содержащий в себе два атома углерода (А и В). При сдвиге

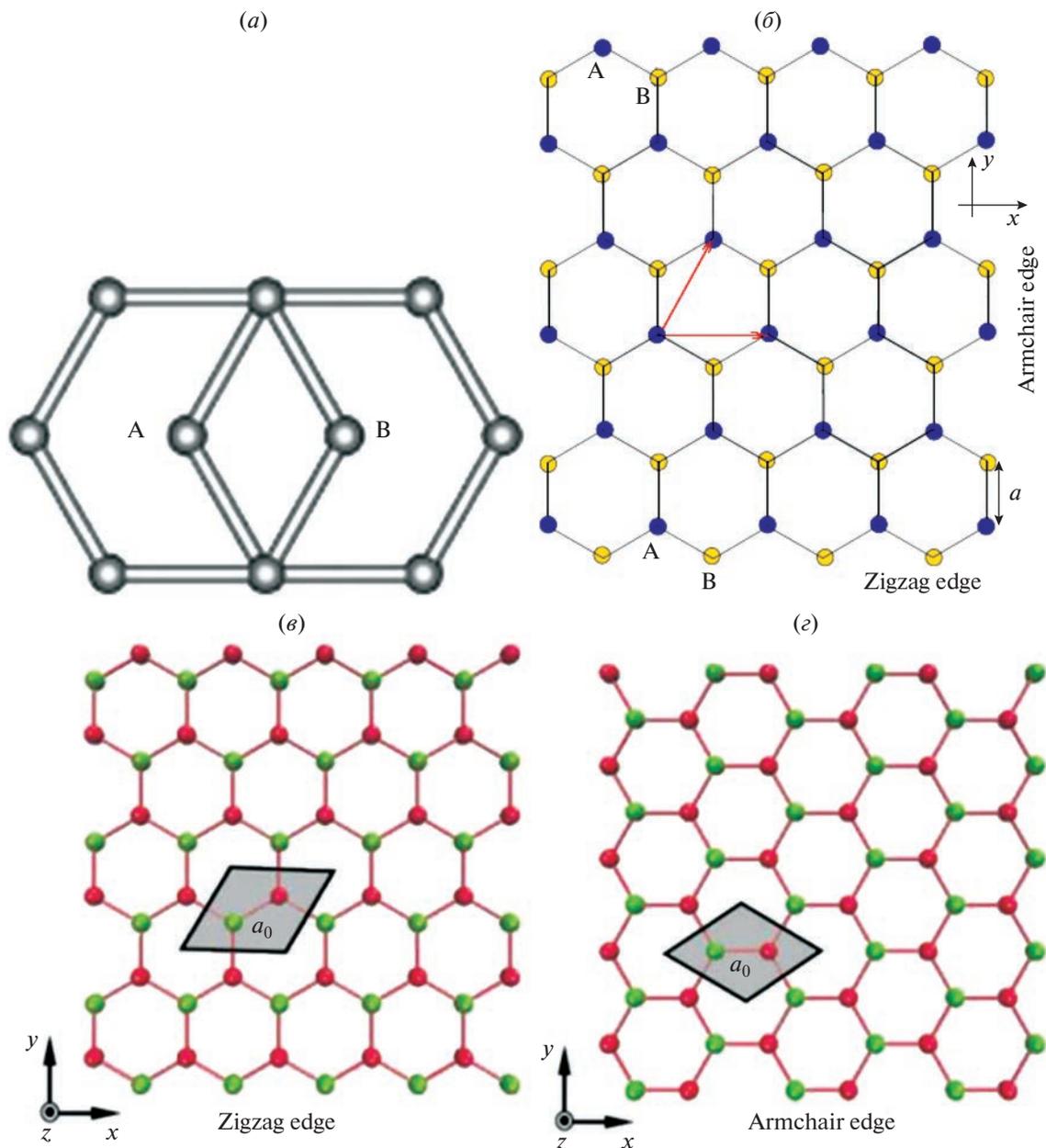


Рис. 1. Гексагональная АВ-упаковка атомов углерода в структуре графена (GP), a – АВ-упаковка в решетке GP с двумя эквивалентными подрешетками А и В, b – атомная структура GP с краями типа “зигзаг” (c) и с краями типа “кресло” (d).

на вектора элементарных трансляций каждый атом углерода С образует подрешетку А и В из эквивалентных ему атомов С (рис. 2).

Расчеты электронной структуры графеновых 5×5 и 6×6 суперъячеек $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} проводили на основе теории функционала плотности (DFT LSDA). Исследовали суперъячейки, состоящие из более 50 атомов углерода. Расчеты DFT реализовывали программным пакетом Atomistix ToolKit при $T = 0$ К [8–10]. Обменно-корреляционную энергию взаимодействующих

частиц аппроксимировали в приближении локальной спиновой плотности (LSDA) в параметризации Пердюю–Цунгера [11]. Величина атомного спин-орбитального взаимодействия в графене варьируется от 1 до 200 мэВ [12].

Изучали первую зону Бриллюэна графена в обратном пространстве, которая имеет вид правильного шестиугольника. Интегрирование по зоне Бриллюэна с точками высокой симметрии суперъячеек на основе GP (рис. 3а, б) размерами 5×5 и 6×6 проводилось по схеме k -точек Монхорста–Пака [13].

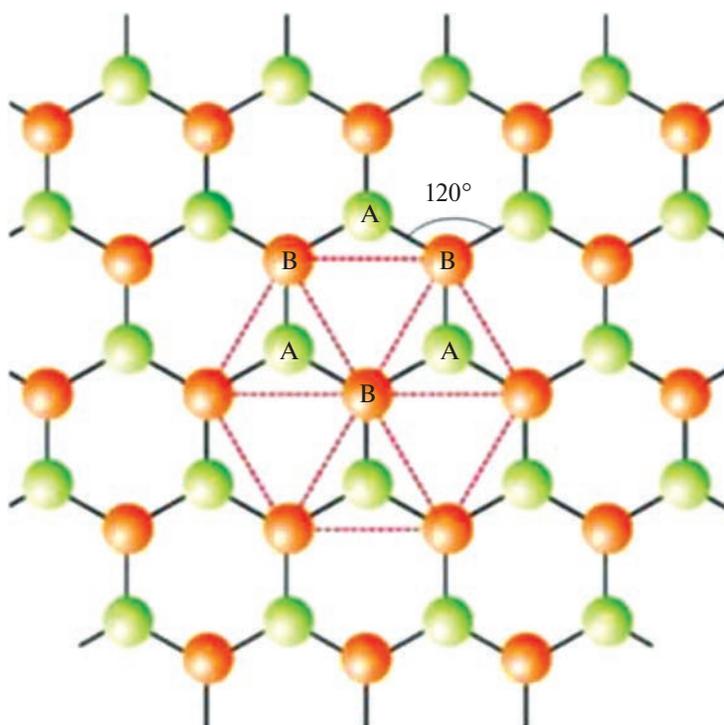


Рис. 2. Решетка графена с эквивалентными подрешетками А и В.

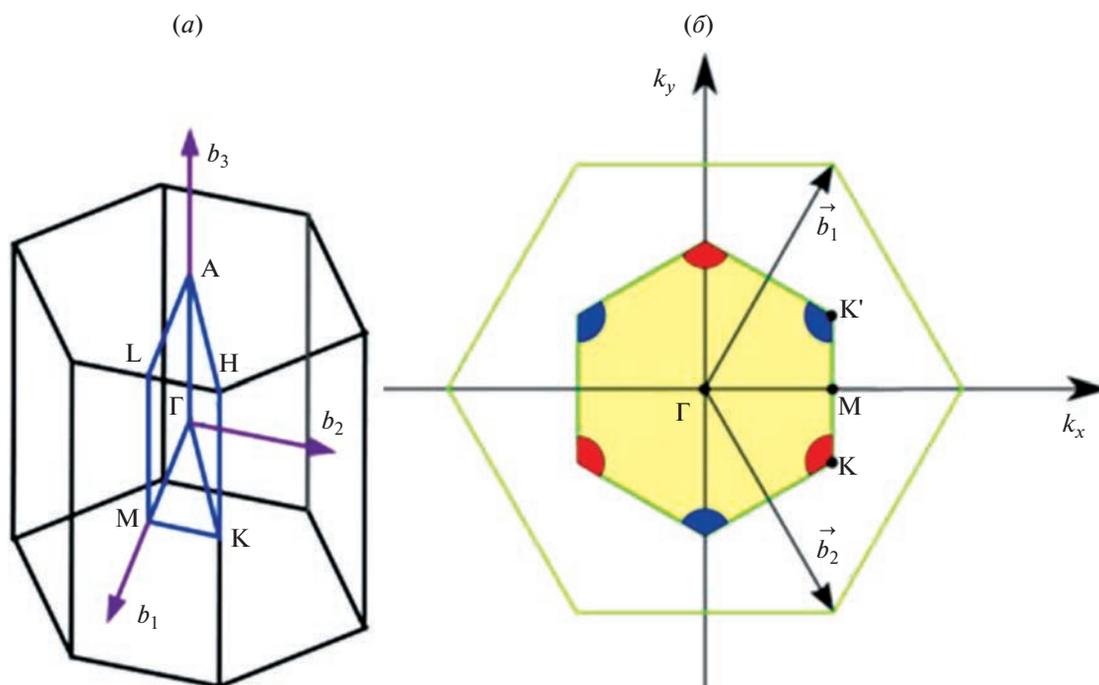


Рис. 3. Первая зона Бриллюэна с точками высокой симметрии гексагональной структуры. Здесь символы Γ – центр зоны Бриллюэна; A – центр шестиугольной грани; H – угловая точка; K – середина ребра, соединяющего две прямоугольные грани; L – середина ребра, соединяющая шестиугольную и прямоугольную грани; M – центр прямоугольной грани, b_1, b_2 – вектора обратной решетки графена (а). Области на краях шестиугольника (первая зона Бриллюэна), в которых закон дисперсии носителей линейен (б).

В табл. 1 приведены данные первой зоны Бриллюэна гексагональной решетки.

Кроме того, $\overline{\Gamma A} = \pi/c$, $\overline{\Gamma K} = 4\pi/3a$, $\overline{\Gamma M} = 2\pi/\sqrt{3}a$, $\overline{\Gamma K'} = 2\pi/3a$.

Связи в графеновых суперъячейках описывали с учетом электронных конфигураций свободных атомов: C – $[\text{He}]2s^22p^2$, Li – $1s^22s^1$. Для максимальной кинетической энергии плоских волн, включенных в базисный набор, порог составлял 500 эВ. Такой порог обеспечивает сходимость по полной энергии, когда отличие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало 10^{-4} эВ на элементарную ячейку.

Оптимизацию структур $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ проводили до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев 0.01 эВ/Å. Релаксация атомных позиций при оптимизации проводилась в планарном направлении к поверхности GP.

Расчеты энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ адатома Li_{ads} на поверхности проводили в оптимизированных графеновых суперъячейках. Энергию адсорбции в релаксированных суперъячейках $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ вычисляли по формуле

$$E_{\text{ads}}^{\text{Li}} = E_{\text{GP-Li}}^{\text{total}} - E_{\text{GP}} - E_{\text{Li}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{GP-Li}_{\text{ads}}}$ – полная энергия графена (подложка GP) с адатомом лития, E_{GP} – полная энергия подложки, E_{Li} – полная энергия адатома Li в пустой ячейке со сторонами $15 \times 15 \times 15$ Å.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Адсорбция

DFT LSDA методом вычислили характеристики релаксированных структур $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Адсорбцию атомов Li_{ads} рассматривали для трех различных позиций (адатом расположен в мостиковой связи – В-сайт, адатом расположен сверху атома углерода- Т-сайт, адатом расположен в полости шестиугольника – Н-сайт) (рис. 4).

Вычисленная нами энергия образования дефектов (E_f^V) имела отрицательные значения для разных расположений адатома лития в $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Отрицательные значения E_f^V указывают на то, что дефектная структура $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ стабильнее, чем $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$. Определение критической концентрации лития, необходимого для стабилизации фазы $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$, является отдельной задачей. Ниже рассмотрим, как расположение адатома и

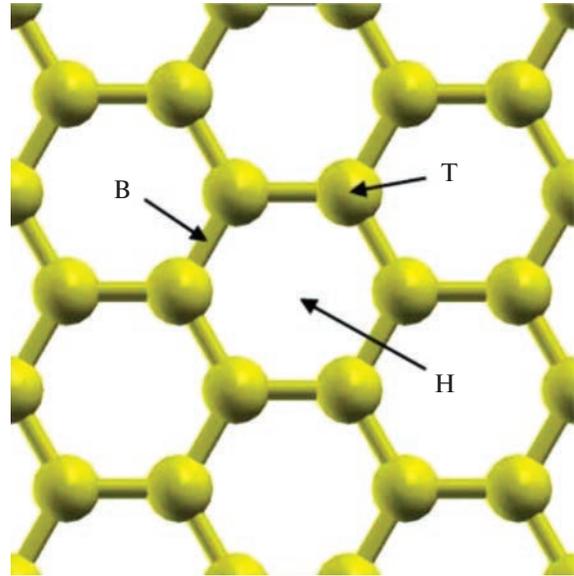


Рис. 4. Три различные позиции для расположения адатома в гексагональном монослое: В-сайт (или расположение, позиция), когда адатом расположен в мостиковой связи, Т-сайт, когда адатом расположен сверху атома углерода, Н-сайт, когда адатом расположен в полости шестиугольника.

внедрение моновакансии влияют на адсорбцию и диффузию атомов Li на GP_V .

Вычисленные нами отрицательные значения энергии $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ в $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ соответствовали стабильным структурам. Более стабильными оказались конфигурации связывания атомов C– Li_{ads} в полую (или “ямочной”) позиции (сайт) (Н-сайт). Длина связи C–C для бездефектного GP составляла 1.42 Å.

Параметры 2D кристаллической структуры и свойства графена меняются из-за контакта с различными атомами и молекулами. Свойства поверхности определяются, в частности, адсорбцией атомов и молекул. Если принять, что монослой поверхности 2D материала состоит из 10^{15} ат/см²,

Таблица 1. Данные первой зоны Бриллюэна гексагональной решетки

Точки симметрии	$[k_x, k_y, k_z]$	Точечная группа
$\Gamma: (0, 0, 0)$	$[0, 0, 0]$	6/mmm
A: $(0, 0, 1/2)$	$[0, 0, \pi/c]$	6/mmm
K: $(2/3, 1/3, 0)$	$[4\pi/3a, 0, 0]$	$\bar{6}2m$
H: $(2/3, 1/3, 1/2)$	$[4\pi/3a, 0, \pi/c]$	$\bar{6}2m$
M: $(1/2, 0, 0)$	$[\pi/a, -\pi/\sqrt{3}a, 0]$	mmm
L: $(1/2, 0, 1/2)$	$[\pi/a, -\pi/\sqrt{3}a, \pi/c]$	mmm

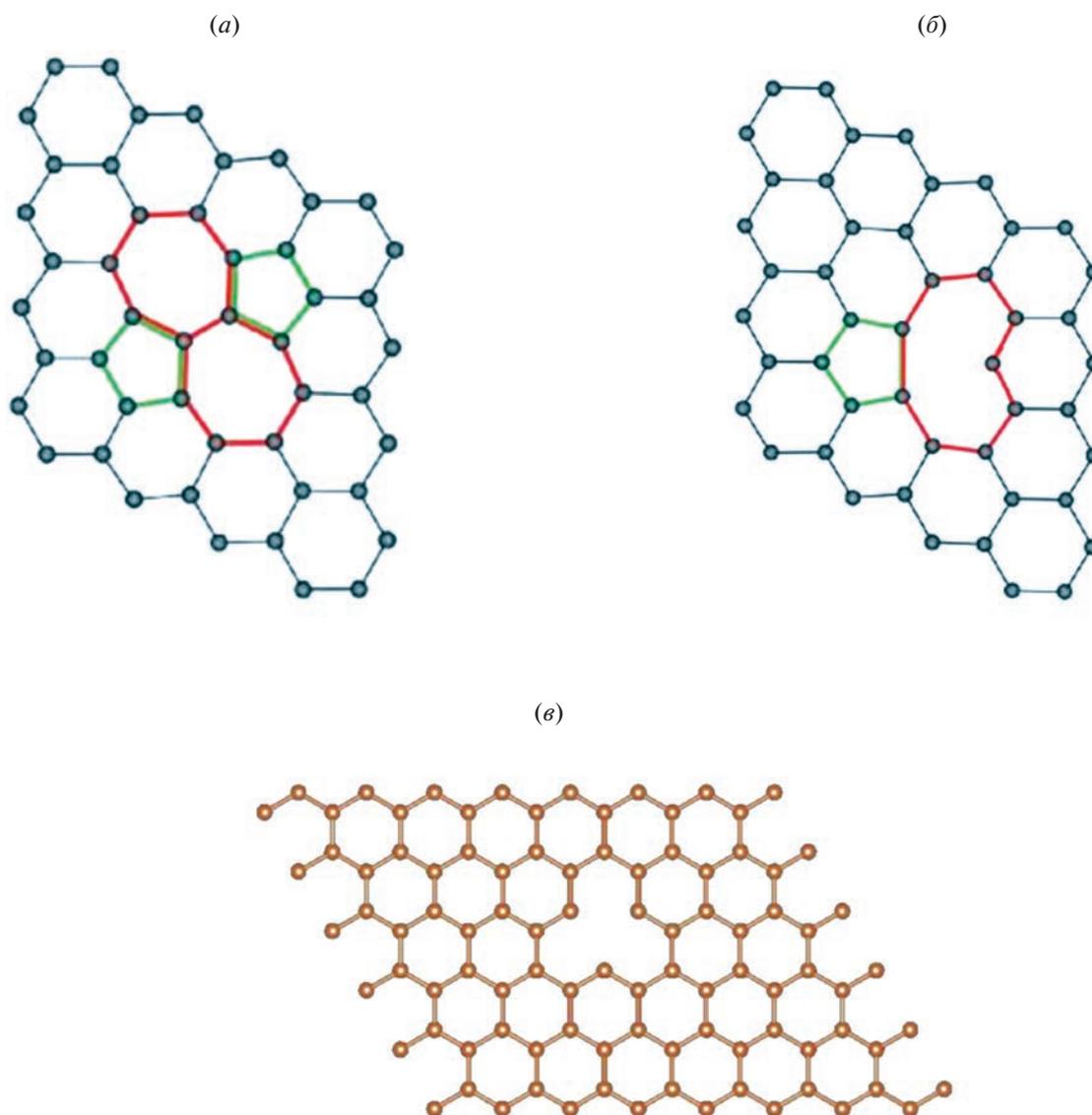


Рис. 5. Схема графеновых структур. *a* – дефект Стоуна-Уэльса, где сохраняется число атомов углерода, *б* – схема изменения силы химической связи вблизи одиночной вакансии в графене, *в* – графен с одной вакансией.

то такой слой адатомов должен создаваться мгновенно. Формирование такого монослоя адатомов и поверхностей раздела ведет к увеличению энергии 2D системы. Тогда для химического потенциала адатома (*i*) добавленного к 2D системе имеем $\mu_i = (dG/dn_i)_{P,T}$ или $\mu_i = (dF/dn_i)_{V,T}$. Если принять, что адсорбция, например, лития на поверхности графена GP идет в конденсированной фазе и постоянном объеме, то $\Delta G = \Delta F$. Здесь *G* и *F* – свободная энергия Гиббса и энергия Гельмгольца, соответственно.

Наличие дефектов структуры GP, также влияет на свойства графена. Дефекты структуры GP, в частности, влияют на адсорбцию и диффузию примесных атомов. В графене важными дефекта-

ми являются точечные (собственные) дефекты (рис. 5).

3.1.1. 5 × 5 суперъчейки GP–Li_{ads} и GP_V–Li_{ads}. Рассмотрим результаты DFT LSDA расчетов адсорбции лития на исходных монослоях 5 × 5 суперъчеек GP–Li_{ads} и GP_V–Li_{ads}. Такие поверхности графена имеют электронодефицитную природу. Это происходит за счет некомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз (рис. 6). В случае адсорбции Li_{ads} на подложке GP_V усиливается связь C–Li за счет увеличения адсорбционного силового поля и ван-дер-ваальсового взаимодействия вблизи поверхности. Вследствие некомпенсированности

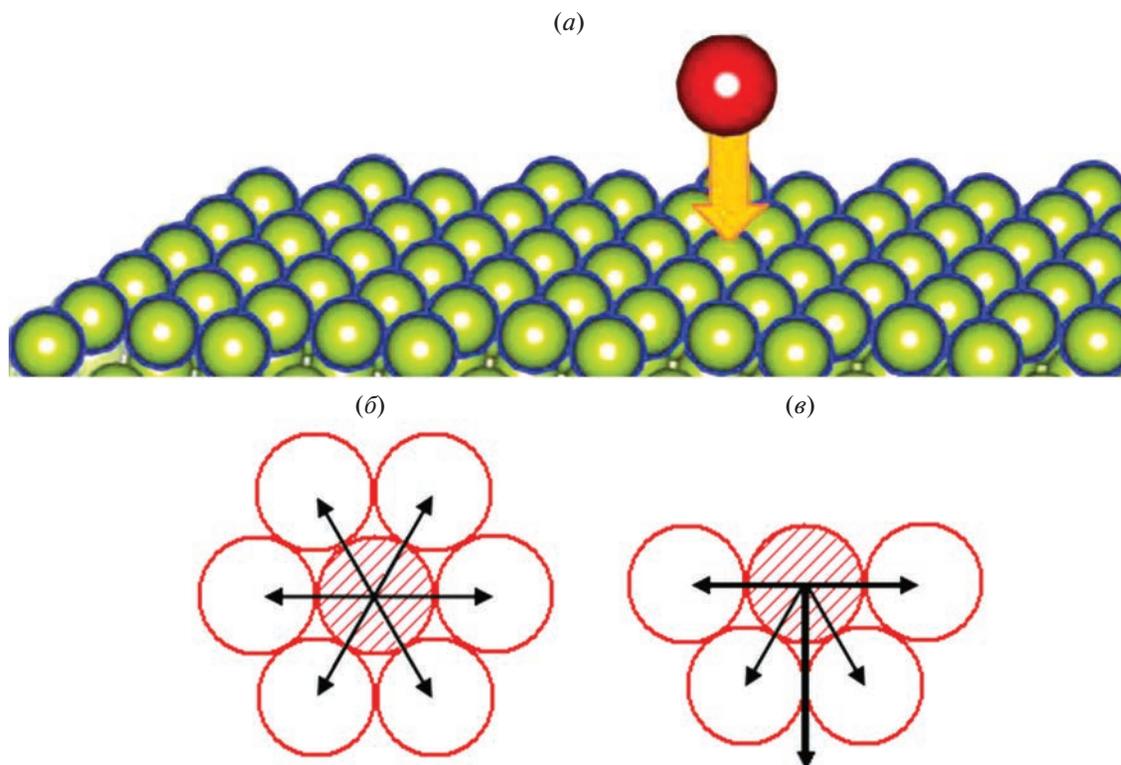


Рис. 6. Схема сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз системы графен–литий: *a* – система адсорбат (Li)-адсорбент (GP); *b* – компенсированные силы, *c* – некомпенсированные силы.

межмолекулярных сил вблизи поверхности раздела C/Li энергия Гиббса уменьшается.

Результаты DFT расчетов по уравнению (1) E_{ads}^{Li} адатома Li_{ads} на поверхности суперъячеек $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} сравнивали для разных расположений (Н-, В- и Т-сайт) адатома лития.

Расчетные энергии адсорбции E_{ads}^{Li} атомов Li_{ads} на графене показали, что расположение Li_{ads} в Н-сайте GP имеет наибольшее отрицательное значение. Т.е. такое расположение Li_{ads} дает более стабильную конфигурацию, чем Li_{ads} в В- и Т-сайтах GP. Аналогично для GP_V-Li_{ads} также расположение Li_{ads} в центре шестичленного кольца C–C, дает более стабильную конфигурацию.

Расчетная энергия адсорбции Li на исходном монослое GP в В-сайте больше, чем в Т-сайте, когда адатом расположен сверху атома углерода, при длине связи Li–C 2.40 Å. Рассчитанные E_{ads}^{Li} для адсорбции Li вокруг вакансии и энергии адсорбции Li на различных участках вокруг этой вакансии также показали наименьшую энергию E_{ads}^{Li} в ямочной Н-позиции лития. Значения энергии ад-

сорбции Li на дефектном GP_V меньше по сравнению с энергиями E_{ads}^{Li} на исходном монослое GP.

Таким образом, сравнения расчетных данных адсорбции Li_{ads} в различных положениях (Н-, В- и Т-позиция) систем $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} показали, что энергия адсорбции во всех случаях имеет отрицательное значение. Расположение адатома Li_{ads} в Н-позиции приводит к более отрицательному значению E_{ads}^{Li} , после которой следует В-позиция, а затем – Т-позиция. Другими словами, в Н-позиции конфигурации $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} более стабильны.

Поверхностную энергию определяли как $E^{sur} = 0.5 \frac{(E_{slab} - N E_{unit\ cell})}{area}$. В указанном случае более стабильным местом для адсорбции Li является Н-позиция, и Li имеет более выгодную энергию адсорбции на дефектном монослое GP_V , чем на исходном GP. Сильная энергия связи приводит к повышенной емкости GP_V-Li_{ads} .

Энергия адсорбции лития в ямочной Н-позиции на поверхности $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} приведена в табл. 2. Отрицательное значение энергии адсорбции E_{ads}^{Li} на поверхности GP и GP_V показы-

Таблица 2. Длина связи, высота адатома лития Li_{ads} на графеновой подложке и энергия адсорбции лития ($E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$) на один атом Li в 5×5 суперъчейках на основе GP–Li и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$. Адатом лития расположен в ямочном H-сайте в центре шестичленного кольца C–C вблизи нумерованного атома углерода. Атомы C₁₅ и C₂₄ находятся на границе с вакансией в суперъчейках

Конфигурация 5×5	$d(\text{C–C}), \text{Å}$	$d(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{Å}$	$h_0(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{Å}$	$E_{\text{ads}}^{\text{Li}}, \text{эВ}$
GP–Li _{ads}	1.43	1.81 (C14–Li _{ads})	1.75	–0.72
$\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$	1.42	2.25 (C24–Li _{ads})	1.76	–1.46
GP–Li _{ads}	1.43	2.16 (C35–Li _{ads})	1.73	–0.73
$\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$	1.42	2.26 (C15–Li _{ads})	1.73	–1.47

Таблица 3. Энергия адсорбции полых H-сайта, мостиковых B-сайта и вершинных T-сайта для адатома лития, рассчитанная для 5×5 суперъчейки GP–Li_{ads}

Конфигурация 5×5 GP–Li _{ads}	Положение Li _{ads} на сайте	$d(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{Å}$	$h_0(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{Å}$	$E_{\text{ads}}^{\text{Li}}, \text{эВ}$
Настоящая работа DFT LSDA	H	1.81	1.75	–0.72
	B	1.79	1.71	–0.70
	T	1.77	1.74	–0.67
[14] DFT GGA-PBE	H	2.23	1.71	–1.096
	B	2.09	1.88	–0.773
	T	2.02	1.89	–0.754

вает, что процесс адсорбции носит экзотермический характер и ближе к физической абсорбции. Как следует из табл. 2 предпочтительной позицией адатома Li_{ads} является ямочная H-позиция в центре углеродного шестиугольника, образованного атомами поверхностного слоя GP.

Отрицательные значения $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ на равномерной GP–Li_{ads} и равномерно-неоднородной $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ поверхности свидетельствуют о том, что высока вероятность самопроизвольного адсорбционного накопления лития на поверхности. В этом случае атомы лития адсорбируются на поверхности графеновых структур, образуя мономолекулярный слой. Таким образом, сравнение $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ структур GP–Li_{ads} и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ свидетельствует о меньшей энергии связи “адсорбат–адсорбент” в $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$.

В суперъчейке GP–Li_{ads} длина связи $d_{\text{C–Li}}$ (1.81 Å) больше, чем длина связи $d_{\text{C–C}}$ (1.42 Å) исходного графена. Таким образом, из вышеуказанных следует, что изученные конфигурации суперъчеек GP–Li_{ads} и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$, где Li_{ads} адсорбирован в полую H-позиции углеродного шестиугольника графена, более стабильные.

Адсорбция адатома Li_{ads} в полую H-позиции в дефектной (V – моновакансия) 5×5 суперъчейке $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ уменьшает длины связи $d_{\text{C–Li}_{\text{ads}}}$. Это

связано с переносом заряда адатома Li_{ads} на углеродные атомы суперъчейки. Таким образом, за счет смещения электронной плотности Li_{ads} к атомам углерода происходит искажение дефектной подложки GP_V . Атом лития, адсорбированный в центре вакансии суперъчейки $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$, имеет энергию адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$, равную –1.49 эВ для H-сайта, –1.43 эВ для B-сайта и –1.40 эВ для T-сайта, соответственно.

Оценили также адсорбционную способность атома лития в GP–Li_{ads} и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ при заполнении B- и T-позиции графенового слоя (табл. 3). Для сравнения мы привели значения $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ для GP–Li_{ads} рассчитанные с применением DFT GGA-PBE функционала [14].

Адсорбция атома Li_{ads} на поверхности графена в B-позиции, расположенного на мостике C–C в $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ дает более стабильную конфигурацию по сравнению с T-расположением Li_{ads}. Причем по сравнению с бездефектным графеном значение $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ конфигурации $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ чуть меньше и как указано выше для H-сайта составляет –1.49 эВ. Отдаление расположения адатома Li_{ads} на графене от центра вакансии увеличивает длину связи C–Li_{ads}. Это можно связать с уменьшением силы отталкивания между атомами графена вблизи ва-

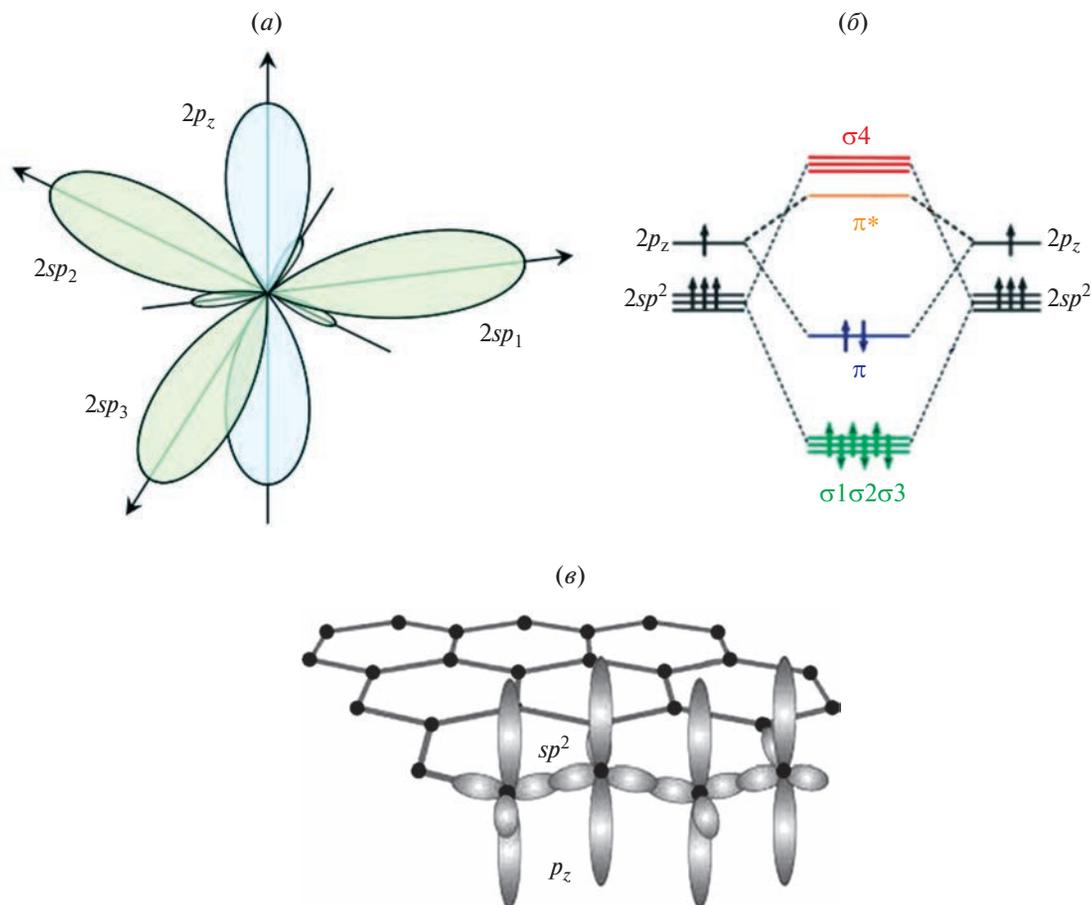


Рис. 7. Схема гибридизации атомов углерода в графене. *a* – sp^2 -гибридизация атома углерода, *b* – направленность ковалентной связи: σ - и π -связи при образовании молекулярных орбиталей, *c* – типы C–C связей (σ - и π -связи) в плоскости графена.

кансии и адатомом Li_{ads} при смещении расположения Li_{ads} .

3.1.2. 6×6 суперъчейки $GP-Li$ и GP_V-Li_{ads} . Аналогично вышеуказанным 5×5 суперъчейкам $GP-Li$ и GP_V-Li_{ads} , DFT LSDA расчеты 6×6 суперъчеек показывают, что по сравнению с чистым графеном адсорбционная способность Li_{ads} в дефектном графене GP_V выше. Вакансии структуры GP_V препятствуют образованию кластеров Li_{ads} на поверхности. GP_V имеет большую емкость поглощения Li_{ads} , что важно для анодного материала LIB.

Расчеты E_{ads}^{Li} 6×6 суперъчеек GP_V-Li_{ads} также дают отрицательные значения: -1.49 эВ для ямочной H-позиции, -1.43 эВ для мостиковой B-позиции и -1.40 эВ для вершинной T-позиции, соответственно. Эти значения E_{ads}^{Li} свидетельствуют о том, что внедрение вакансии в поверхностный слой графена улучшает адсорбционные свойства GP_V по сравнению с чистым GP.

3.2. Электронная структура

Химическую связь атомов углерода в монослое графена в рамках модели гибридизации атомных орбиталей можно представить с использованием σ - и π -связей. В этом случае в бесконечной графеновой сетке атомы углерода будут связаны друг с другом σ -связями с участием p_x и p_y -орбиталей. Другими словами, в решетке графена σ -связи между атомами углерода образуются за счет перекрытия sp^2 -орбиталей в плоскости. С другой стороны, p_z -орбитали образуют π -систему (рис. 7а).

Если разрушить или исказить π -систему на поверхности графена, то возможна адсорбция примесных атомов. Разрыхляющая молекулярная π^* -орбиталь (рис. 7б) способствует адсорбции, например, щелочных металлов на поверхность графена. В указанной модели σ -связи будут образованы sp^2 -гибридными орбитальями (рис. 7а), а π -связь обеспечивается негибридной $2p_z$ -орбиталью, которая направлена перпендикулярно слою GP. Каждый атом углерода графена отдает в π -зону один электрон, поэтому уровень Ферми графена нахо-

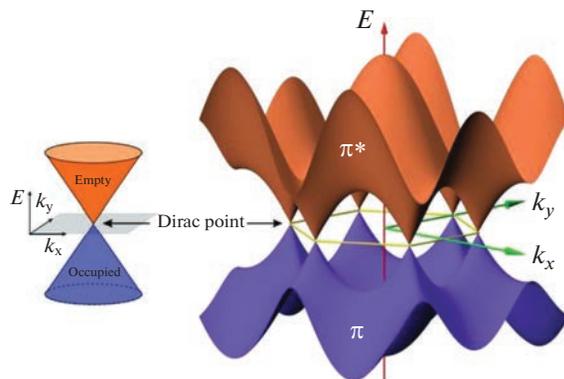


Рис. 8. Дисперсионная зависимость π -состояний графена в модели сильной связи.

дится у верхнего края π -зоны. На рис. 7б показана схема гибридизации атомов углерода, формирующей электронную структуру графена.

Графен, как и графит является полупроводником с нулевой запрещенной зоной. Т.е. при нулевой температуре в ГР свободных электронов нет. Они создаются при высоких температурах за счет возбуждения заполненной верхней зоны энергетической структуры. Длина свободного пробега

электронов проводимости в ГР вдоль кристаллических плоскостей больше, чем поперек слоев.

Энергетический спектр электронов в графене, в рамках модели жесткой связи описывается набором волновых функций изолированных атомов, расположенных в атомных позициях кристаллической структуры. В модели жесткой связи для графена дисперсионное соотношение химической связи имеет вид:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \pm t\sqrt{3 + F(\mathbf{k})} - t'F(\mathbf{k}), \quad (2)$$

$$F(\mathbf{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos(\sqrt{3}k_y a/2)\cos(3k_x a/2), \quad (3)$$

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \pm t\sqrt{1 + 4\cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4\cos\left(k_y \frac{a}{2}\right)\cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)}, \quad (4)$$

где $E(\mathbf{k})$ – энергия системы, зависящая от \mathbf{k} -векторов, $\varepsilon(\mathbf{k})$ – энергия ионизации атома элементарной ячейки углерода, t – интеграл перекрытия электронных орбиталей между двумя ближайшими неэквивалентными атомами в решетке графена, a – постоянная решетки, k_x и k_y – \mathbf{k} -векторы в направлении x и y . Для $\varepsilon(\mathbf{k}) = E_F = 0$ эВ, $t = 2.8$ эВ и $a = 1.421$ Å. Знаки плюс и минус перед энергией t относятся к зоне проводимости (связывающей π -зоны) и валентной зоне (антисвязывающей зоны π^*), соответственно.

При нулевой температуре и при отсутствии внешних полей валентная зона в графене будет заполненной, а зона проводимости – пустой. Дисперсия электронных состояний является линейной вплоть до энергий ~ 1 эВ. В электронной структуре ГР, где зона Бриллюэна содержит две точки К, имеются два независимых “конуса” электронных состояний. В рамках такой модели электронная структура ГР показана на рис. 8.

Электронная структура бесщелевого полупроводника графена при его взаимодействии с дефек-

тами, другими веществами или примесями приводит к изменению свойств. При внедрении атомов-примесей в ГР электронные уровни примесей попадают в область разрешенных состояний. Основными факторами, влияющими на изменение свойств графена вследствие внедрения примесей, являются тип и концентрация примесей, структура примесных центров и пространственное распределение примесей в кристаллической решетке ГР.

Управление процессами адсорбции, диффузии и внедрения примесных атомов в дефектном графене (в частности, как материал для анодов литиевых батарей) важно для модифицирования его свойств. Вычисленная нами энергия образования одной вакансии в графене составляет $E_f^V = 7.46$ эВ [10]. Адсорбция атомов различных металлов на дефектном графене приводит к переносу заряда от металла к графену. Это повышает концентрацию электронов (до 3×10^{14} см $^{-2}$) в зоне проводимости, что усиливает электрон-фононное взаимодействие.

Полная энергия квантовой системы, как известно, равна

$$E^{\text{tot}} [n(r)] \equiv T_S [n(r)] + E_{ne} [n(r)] + J [n(r)] + K + E_{nn} [n(r)], \quad (5)$$

где T_S – кинетическая энергия системы, E_{ne} – энергия притяжения электронов к ядрам, J – кулоновская энергия отталкивания электронов, K – обменная энергия системы электронов, E_{nn} – энергия межъядерного отталкивания.

В модели DFT энергия притяжения электронов к ядрам E_{ne} и кулоновская энергия отталкивания электронов J выражаются через электронную плотность. Поэтому в DFT энергия основного состояния ($E_{\text{DFT}}^{\text{tot}}$) молекулы является функционалом электронной плотности $E_{\text{DFT}}^{\text{tot}} [n(r)]$. Если n является точной электронной плотностью основного состояния, то энергия минимальна. Т.е. имеется

$$E_{\text{DFT}} [n(r)] \equiv T_S [n(r)] + E_{ne} [n(r)] + J [n(r)] + E_{\text{XC}} [n(r)]. \quad (6)$$

Здесь обменно-корреляционная энергия $E_{\text{XC}} [n(r)]$ разделяется на обменный E_X и корреляционный E_C потенциалы:

$$E_{\text{XC}} [n(r)] = E_X [n(r)] + E_C [n(r)] = \int \epsilon_X [n(r)] [n(r)] dr + \int \epsilon_C [n(r)] [n(r)] dr. \quad (7)$$

В $E_{\text{XC}} [n(r)]$ – обменно-корреляционном функционале обменный член дает больший вклад в полную энергию $E_{\text{DFT}} [n(r)]$. Решением многоэлектронной задачи находят обменно-корреляционную энергию, включающую в себе также энергию электронной корреляции (корреляционная энергия). Однако, форма обменно-корреляционного функционала $E_{\text{XC}} [n(r)]$ заранее неизвестна, и потому используют приближенное описание функционала, включающего различный набор подгоночных параметров.

Для определения E_X и E_C потенциалов или функционалов в общем случае используется приближение локальной спиновой плотности (Local Density Approximation, LSDA). В этом случае предполагается, что локально электронная плотность является однородным электронным газом, где функции плотности меняются медленно.

Обменную энергию при учете общей электронной плотности (n) и спиновой поляризации (ζ) можно вычислить по известной формуле Дирака:

$$\begin{aligned} \epsilon_X^{\text{LSDA}} [n(r)] &= -2^{1/3} C_X (n_\alpha^{1/3} + n_\beta^{1/3}) \\ \text{или } \epsilon_X^{\text{LSDA}} [n(r)] &= \\ &= -2^{1/3} C_X \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \zeta = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta}. \end{aligned}$$

взаимосвязь (функционал) между $E_{\text{DFT}}^{\text{tot}}$ и $[n(r)]$. В DFT функционал кинетической энергии делится на две части, первая вычисляется с использованием построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов T_S , вторая часть является поправочным членом (T_C – correction) к кинетической энергии: $T [n(r)] = T_S [n(r)] + T_C [n(r)]$, $T_S [n(r)] = \sum_i^M \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle$.

Коррекция к кинетической энергии T_C в методе DFT включается в обменную энергию системы K . Поэтому, при $E_{nn} [n(r)] = \text{const}$ полная электронная энергия имеет вид:

Корреляционную энергию однородного электронного газа $\epsilon_C^{\text{VWN}} (r_s, \zeta)$ можно рассчитывать по известной интерполяционной формуле VWN, содержащей неполяризованную ($\zeta = 0$) и поляризованную ($\zeta = 1$) составляющие.

Можно использовать также несколько известных функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA функционалам. Метод градиентной коррекции (Generalize Gradient Approximation, GGA) связывает E_X и E_C потенциалы как с плотностью n , так и с ее первой (∇_n) и второй (∇_n^2) производными.

Ниже рассмотрим результаты DFT расчетов электронной структуры GP–Li_{ads} (рис. 9а) и GP_V–Li_{ads} (рис. 9б), выполненных нами с использованием функционала LSDA. Из DFT LSDA расчетов следует, что концентрация адсорбированного атома лития Li_{ads} и его расположение в кристаллической решетке графена влияют на энергетический спектр GP.

Результаты DFT расчетов электронной зонной структуры (рис. 10) и плотности электронных состояний (DOS) атомов (рис. 11) оптимизированных 5 × 5 и 6 × 6 суперъячеек GP–Li_{ads} и GP_V–Li_{ads} показывают следующее. Зонная структура GP–Li_{ads} и GP_V–Li_{ads} на основе графена и де-

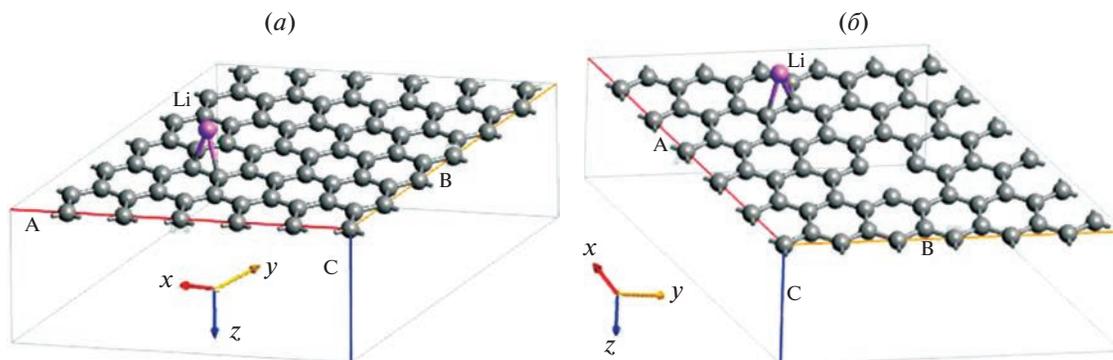


Рис. 9. Модель расположения адатома Li на монослой 5×5 суперъчейки графена: *a* – суперъчейка графена с одним адатомом лития $GP-Li_{ads}$, *b* – суперъчейка графена с одной вакансией GP_V-Li_{ads} .

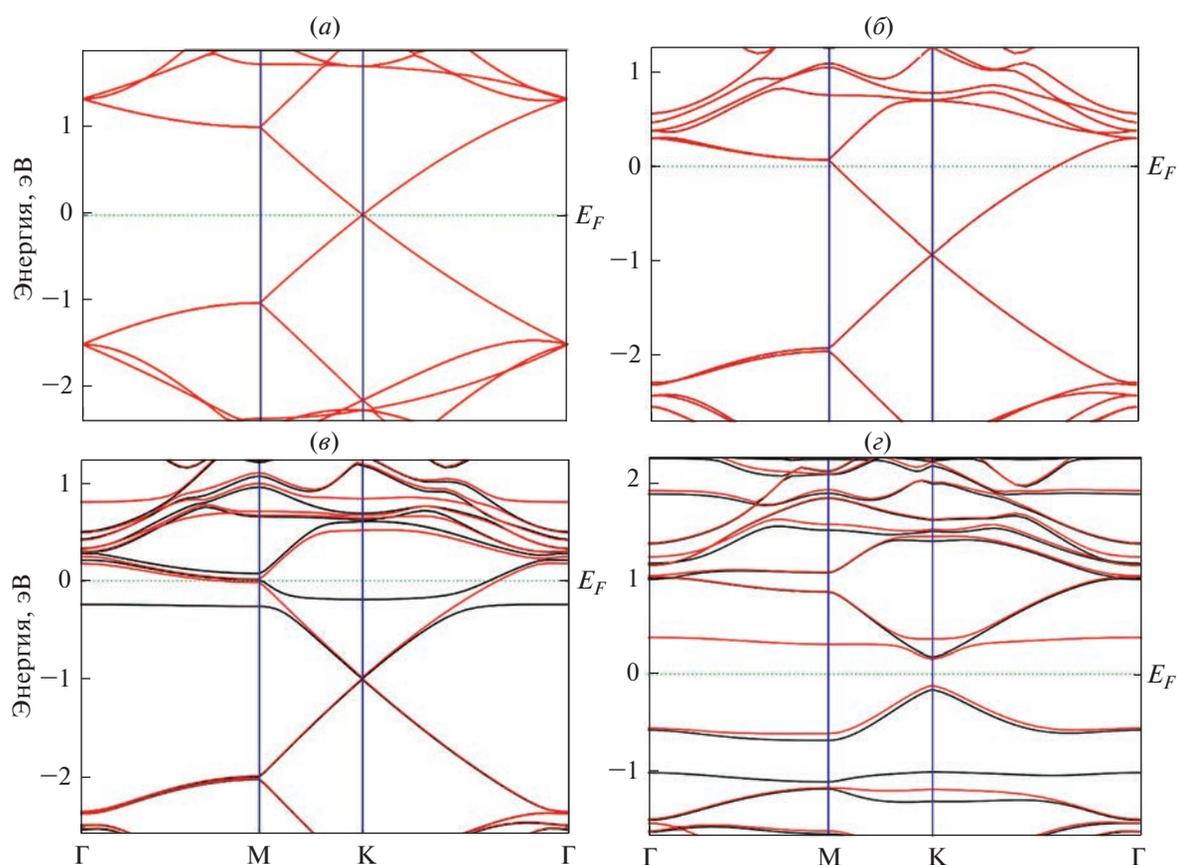
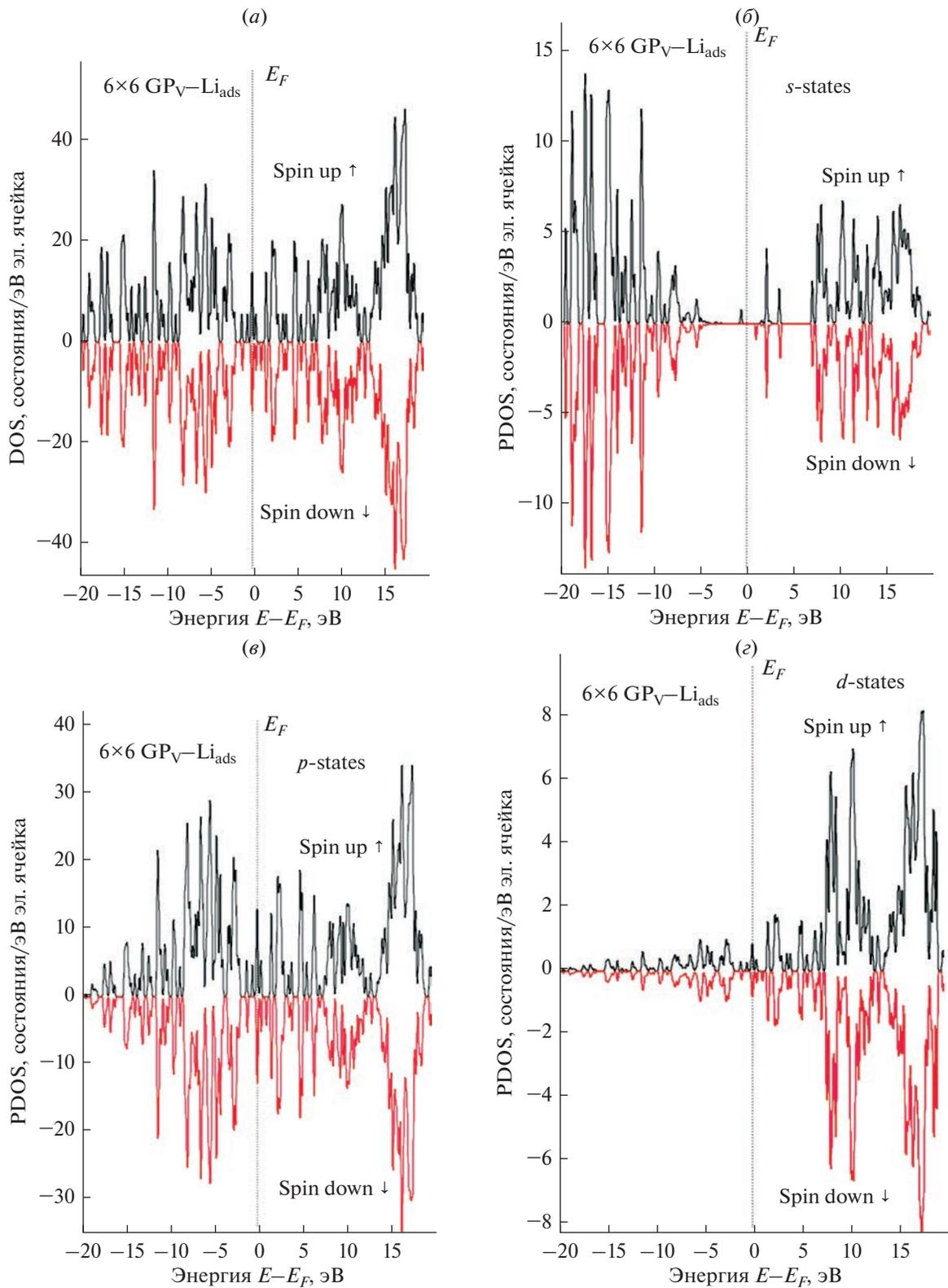


Рис. 10. DFT LSDA рассчитанная зонная структура 5×5 суперъчейки на основе графена с адатомом лития вдоль направлений М-Г-К-М гексагональной зоны Бриллюэна. *a* – чистый графен GP, *b* – $GP-Li_{ads}$, *e* – $GP-2Li_{ads}$, *z* – моновакансионный графен GP_V-Li_{ads} . Уровень Ферми (E_F) равен нулю. В графеновых системах $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} адатом Li_{ads} адсорбирован на ямочном H-сайте графена.

Рис. 11. DFT LSDA расчеты полной и частичной плотности состояний (DOS) монослоя 6×6 суперъчейки GP_V-Li_{ads} дефектного графена (GP_V), содержащего адсорбированный атом лития Li_{ads} в элементарной ячейке (эл. ячейка). *a* – DOS в GP_V-Li_{ads} , *b* – PDOS *s*-состояние, *e* – PDOS *p*-состояние, *z* – PDOS *d*-состояние в исходном $GP-Li_{ads}$, *d* – PDOS атома лития, *e* – PDOS атома углерода C29 в суперъчейке GP_V-Li_{ads} . Уровень Ферми (E_F) равен нулю. В суперъчейке адатом Li_{ads} адсорбирован на H-сайте графена. Энергия относительно к значению $E_F = 0$ (цветные линии). Спроецированная спин-поляризованная общая плотность состояний Li_{ads} /графен (черная линия – спин вверх; красная линия – спин вниз).



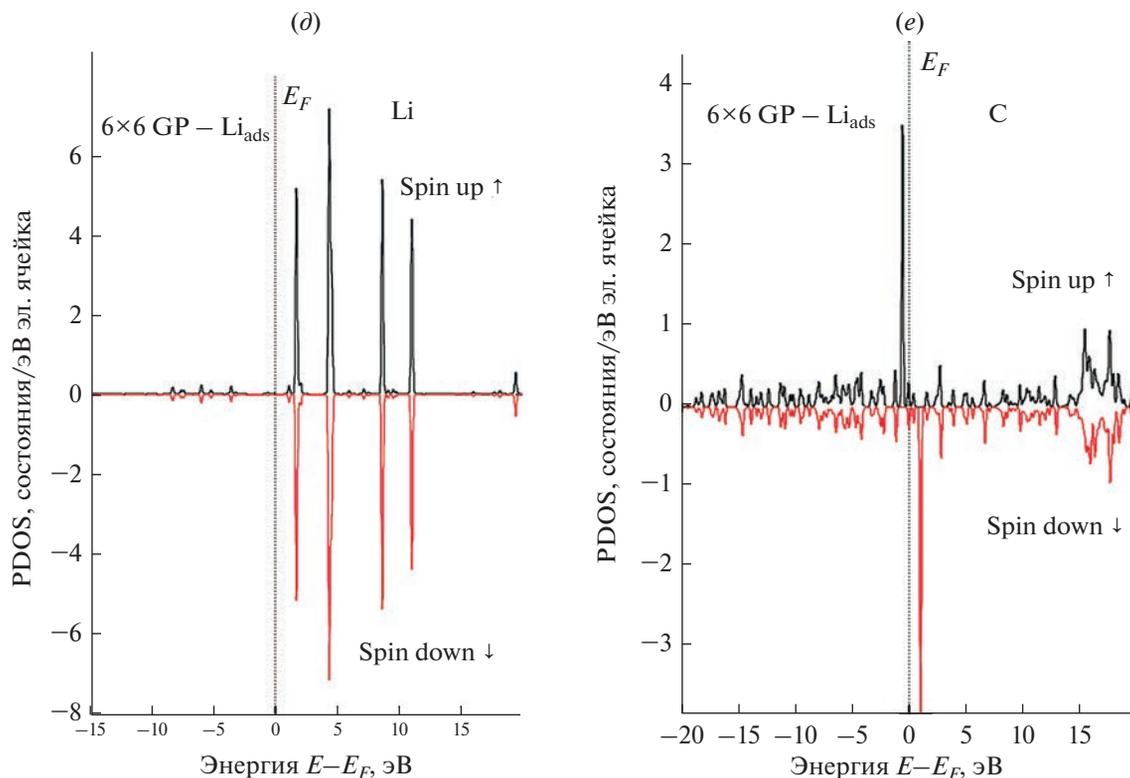


Рис. 11. Окончание.

фектного графена представляет прямозонный полупроводник.

Зонные структуры монослоев чистого GP и GP-Li_{ads} имеют характерный вид для прямозонных полупроводников. Максимум валентной зоны (VBM) и минимум зоны проводимости (CBM) в основном состоят из C *s*-, *p*-, *d* и Li *s*-состояний, как видно из расчетной плотности состояний (PDOS) как для C, так и для Li (рис. 11).

Поскольку атом Li связывается с атомами углерода исходного монослоя GP, адсорбция не изменяет ширину запрещенной зоны и структуры ближней границы зоны. В этом случае энергия Ферми перемещается вверх в зону проводимости CBM. Состояние Li 2*s* составляет ~3.7 эВ, это означает, что в GP-Li_{ads} Li расположен выше CBM. Поэтому Li отдает свой электрон CBM и тем самым подталкивает уровень Ферми вверх. Т.е. адсорбированная система GP-Li_{ads} демонстрирует состояние легирования *n*-типа за счет переноса электрона от адатома к подложке. В запрещенной зоне монослоя GP_V с точечным дефектом (вакансией) появляются некоторые пики, связанные с уровнями дефекта. 2*s*-состояние Li находится при энергии выше уровней этого дефекта, и Li отдает 2*s*-электрон точечному дефекту. Поэтому, ион Li имеет положительный заряд,

а дефект — отрицательный, и адсорбция Li_{ads} усиливается за счет кулоновского взаимодействия.

Из анализа DFT LSDA расчетов структур указанных суперъчеек следует, что после внедрения вакансии зонная структура и DOS графена модифицируются. Адсорбция Li_{ads} на однослойном графене с нулевой запрещенной зоной, где точка Дирака расположена на уровне Ферми, также модифицирует зонную структуру как GP-Li_{ads}, так и GP_V-Li_{ads}.

В дефектном GP_V графене уровень Ферми смещен чуть вниз от точки Дирака. В таком случае вакансии действуют на структурные свойства GP_V аналогично легирующим примесям *p*-типа. За счет вакансии в GP_V теряется часть плотности электронного заряда (рис. 10).

В случае адсорбции GP_V-Li_{ads} за счет вклада электронов лития конечная плотность состояний при энергии Ферми повышает электронную проводимость поверхности GP_V. Поэтому энергетический спектр DOS структуры GP_V-Li_{ads} отличается от DOS GP.

В GP_V-Li_{ads} заметен вклад электронных состояний гибридных углеродных орбиталей углерода на границе с вакансией. Гибридные орбитали от-

ответственны также за усиление связи Li_{ads} с поверхностью GP_V по сравнению с исходным графеном GP . Обнаруживается разница в энергиях адсорбции между Li_{ads} и подложкой графена. Это следует из сравнения DOS суперъячеек $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$ (рис. 11).

Электронная плотность адатома лития на чистом графене $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$ сдвигает уровень Ферми чуть вверх и поэтому Li_{ads} ведет себя как примесь n -типа. В этом случае атом Li_{ads} теряет свой заряд на подложке GP и образует гибридную связь с чистым графеном в $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$.

На поверхности GP_V после адсорбции Li наблюдается малое изменение DOS $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. Плотность состояний такой конфигурации смещается в сторону более низких энергий с конечной плотностью состояний при энергии Ферми. Сравнение PDOS атомов углерода и лития показывает, что незначительное перекрытие орбиталей C и Li происходит чуть ниже энергии Ферми. Выше уровня Ферми орбитали лития оказываются пустыми.

Перенос в графене происходит диффузионным или баллистическим способом. В последнем случае исключается рассеяние на дефектах кристалла. Подвижность носителей в GP высокая, например, при низких температурах $\mu = 10^6 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а на подложке $10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [15].

3.2.1. Магнитный момент. Расчеты показывают, что отличаются также локальные магнитные моменты (M, μ_B) суперъячеек $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. На рис. 12 показано направление магнитного момента в 6×6 суперъячейке $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. Данные для адсорбции одиночного атома Li_{ads} и двух атомов 2Li_{ads} в H -сайте на графеновых 5×5 и 6×6 суперъячейках с углеродной вакансией приведены в табл. 4.

Для указанных суперъячеек графена анализ популяции электронов по Малликену дает различные значения магнитного момента, как по суммарному магнитному моменту (μ_B^{tot}), так и по парциальному магнитному моменту (μ_B^{C}) вблизи вакансии углерода (нумерованный углерод) на поверхности.

Рассмотрим значения M, μ_B в случае адсорбции одиночного атома Li на H -сайте 5×5 и 6×6 суперъячеек $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. Суммарный μ_B^{tot} и парциальные магнитные моменты μ_B^{C} 5×5 и 6×6 суперъячеек $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$ отличаются друг от друга (табл. 4). Например, для 6×6 суперъячейки $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$ значения $M = 1.031 \mu_B^{\text{tot}}$ и $0.829 \mu_B^{\text{C}}$ (C29) чуть больше

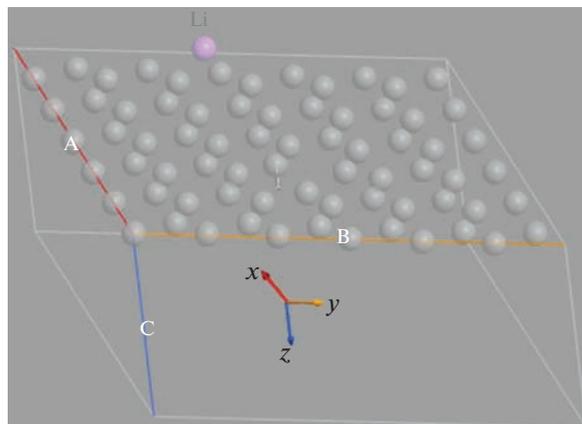


Рис. 12. Направление локального магнитного момента в 6×6 суперъячейке $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$.

по сравнению с 5×5 суперъячейкой, где $M = 0.996 \mu_B^{\text{tot}}$, а вблизи вакансии (C24) $0.769 \mu_B^{\text{C}}$.

На графеновой суперъячейке с 2Li -адсорбированными атомами и с углеродной вакансией, локальный полный магнитный момент равен $0.962 \mu_B^{\text{tot}}$, а парциальный магнитный момент углерода (μ_B^{C}) вблизи вакансии (C25) равен $0.780 \mu_B^{\text{C}}$.

При изменении расположения углеродной вакансии на монослое значение μ_B^{C} меняется, так, например, для 5×5 суперъячейки вблизи углеродной вакансии (C14) он составляет $0.817 \mu_B^{\text{C}}$ и вблизи вакансии (C24) равен $0.769 \mu_B^{\text{C}}$ соответственно.

В системе графен–адатом магнитный момент на адатоме в зависимости от расположения и физико-химической природы адатома меняет значение [10, 14]. Так, например, согласно [14] значение μ_B щелочных металлов в H -сайте графена составляет: для лития $0 \mu_B^{\text{Li}}$, для натрия $0.27 \mu_B^{\text{Na}}$ и для калия $0.17 \mu_B^{\text{K}}$ соответственно.

3.3. Диффузия

Скорость зарядки LiB зависит от подвижности ионов Li в материале анода. Поэтому рассмотрим диффузию Li на монослое GP с дефектами. Диффузия атомов Li на графене определяется перемещением Li по разным путям с учетом расстояния. При этом важно оценить энергетический барьер диффузии (E_a) или диффузионный барьер. Поскольку, как указано выше, стабильным центром адсорбции Li в исходном монослое GP является H -сайт, то можно принять, что диффузия Li будет происходить от одного H -сайта к ближайшему H -сайту.

Таблица 4. DFT LSDA расчетные значения магнитного момента в H-сайте Li на 5×5 и 6×6 суперъчейках GP_V-Li_{ads}

Суперъчейки с углеродной вакансией	Полный магнитный момент, μ_B^{tot}	Магнитный момент в близи вакансии атома углерода, μ_B^C
5 × 5 GP _V -Li _{ads}	0.996	0.769 (C24)
5 × 5 GP _V -2Li _{ads}	0.962	0.780 (C25)
6 × 6 GP _V -Li _{ads}	1.031	0.829 (C29)

В дефектных 2D материалах точечные дефекты структуры обычно мало влияют на диффузию. По мере диффузии атомов Li в системе 2D-Li из одного положения в другое положение диффузионный барьер E_a будет увеличиваться по сравнению со значением E_a в чистом 2D материале. Т.е. точечные дефекты в 2D-Li могут усиливать адсорбцию Li, не влияя на диффузию Li.

Примем, что диффузия в GP-Li и GP_V-Li, как и в других твердых телах, происходит перераспределением компонентов в системе под действием теплового движения атомов и молекул. При термической активации примесные атомы Li могут покидать узлы решетки и беспорядочно двигаться в кристаллической системе графена. Атомной структурой диффундирующих частиц лития можно пренебрегать. Тогда количество диффундирующих частиц определим через кон-

центрацию (C) частиц, т.е. C лития определяется как число атомов в единице объема.

В вышеуказанном случае решением уравнения феноменологической теории диффузии прямой (и/или обратной) краевой задачи определяется распределение концентраций компонентов в системе при определенных начальных и граничных условиях. При этом интенсивность перераспределения концентраций компонентов зависит от коэффициента диффузии (D). Величина D кроме концентрации (плотности) вещества, зависит также от времени, температуры и других свойств диффузионной среды.

Учет первого закона Фика и закона сохранения энергии дает дифференциальное уравнение второго закона Фика. Согласно первому закону, скорость изменения диффузионного потока пропорциональна скорости изменения концентрации. Тогда случайный процесс диффузии описывается уравнением

$$\frac{\partial C(t, x, y, z)}{\partial t} = D_1(t) \frac{\partial^2 C(t, x, y, z)}{\partial x^2} + D_2(t) \frac{\partial^2 C(t, x, y, z)}{\partial y^2} + D_3(t) \frac{\partial^2 C(t, x, y, z)}{\partial z^2} + D_4(t) C(t, x, y, z) + f(t, x, y, z), \quad (8)$$

где C – концентрация (плотность) вещества, t – время, x, y, z – пространственные координаты, D_1, D_2, D_3, D_4 – коэффициенты диффузии в разных координатах, f – плотность источников диффундирующего вещества. Слагаемое $D_4(t)u(t, x, y, z)$ характеризует вклад диффузии, связанный с выделением (или поглощением) тепла.

В простом случае диффузии имеем линейное уравнение в частных производных второго порядка

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C,$$

где C – концентрация (плотность) диффундирующего вещества, Δ – оператор Лапласа.

Примем, что коэффициент пропорциональности D не зависит от координаты ($D \neq D(x)$) и от концентрации ($D \neq D(C)$). Тогда при $D = \text{const}$ получим уравнение диффузии для одномерного случая. Для упрощения этого уравнения запишем задачу Коши

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (10)$$

$$C(0, x) = g(x),$$

где $g(x)$ – заданная функция, $x > 0$.

Другими словами, если $\partial/\partial y = \partial/\partial z = 0$, то частным случаем уравнения (9), является линейный диффузионный поток в направлении x

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Здесь x – пространственная координата, измененная по нормали к сечению потока. С учетом указанного рассмотрим диффузию в установившемся потоке. В этом случае значение D является средним значением в рассматриваемом диапазоне концентраций (C) диффундирующего вещества. Поэтому, D , который является функцией концентрации $d^2C/dx^2 = 0$ можем заменить на

$$\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right) = 0 \quad (12)$$

Следовательно, отношение $F = -DdC/dx = \text{const}$, где F – скорость переноса на единицу площади сечения. Здесь знак “минус” показывает, что диффузионный поток частиц направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Интегрируя между двумя поверхностными концентрациями C_1 и C_2 при $x = l$, для среднего значения D имеем

$$F = -\frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} DdC = D_l(C_1 - C_2)/l \quad (13)$$

$$D_l = \frac{1}{C_1 - C_2} \int_{C_1}^{C_2} DdC. \quad (14)$$

В этом случае в зависимости $D = f(C)$ концентрация нелинейно зависит от расстояния через мембрану.

Диффузионные характеристики связаны с частотой колебаний частиц. В частности, в 2D слое графене GP движение атома лития Li будет ограничено двумерной диффузией. Это связано с тем, что прыжки атомов Li через слои углеродной соты (“клетка”) графена энергетически невыгодны.

Перемещению частицы в новое положение предшествуют ее колебания в том свободном объеме “клетке” GP, в котором она находится. Поделив характерную скорость теплового движения частиц ($3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$) на характерный размер полости свободного объема ($3 \times 10^{-8} \text{ см}$), получаем частоту таких колебаний $\nu^* = 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Число колебаний частиц в клетке GP можно оценить уравнением Смолуховского-Эйнштейна ($\bar{x} = \sqrt{2D\tau}$). Тогда смещение частицы на $3 \times 10^{-8} \text{ см}$ происходит за $\tau = (\bar{x})^2 / 2D \approx 10^{-15} / 10^{-5} = 10^{-10} \text{ с}$. А характерное число колебаний частицы в клетке GP составит $\nu\tau \approx 10^2$.

Таким образом, диффузионные процессы, в частности, связанные со структурой поверхности графена, и усреднения D должны учитывать изменения граничных условий в плоскостях GP и распределение диффундирующих примесей. При отсутствии необ-

ходимой информации описание диффузионных процессов носит качественный характер.

В двухслойном графене GP–Li опытная величина внутрислойной диффузии лития D_{Li} [7] параллельно плоскостям графена свидетельствует о высокой подвижности Li между слоями GP даже при комнатной температуре. Коэффициент диффузии D_{Li} уменьшается с увеличением концентрации Li_x в плоскости графена. Это является результатом отталкивающих литий-литиевых взаимодействий в GP–Li, которые ингибируют подвижность лития при более высокой концентрации лития.

На рис. 13 приведена обработанная нами экспериментальная температурная зависимость D_{Li} для различных концентраций лития (x – ат. доля Li) в двухслойном GP–Li [7]. Величина D_{Li} увеличивается с повышением температуры. Ощутимый рост D_{Li} наблюдается при малых концентрациях лития, а по мере возрастания x температурная зависимость D_{Li} ослабевает.

Температурная зависимость D_{Li} описывается законом Аррениуса

$$D_{Li}(T) = D_0 \exp[-E_a / (k_B T)], \quad (15)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – макроскопическая энергия активации.

На рис. 14 показана зависимость D_{Li} от концентрации лития при различных температурах в GP–Li. С ростом x наблюдается гиперболический спад D_{Li} при указанных температурах.

Из перестроенной нами в координатах Аррениуса зависимости $\ln D_{Li} = f(1/T)$ определена энергия E_a для различных концентраций лития в GP–Li (рис. 15). Видно, что по мере роста x значение E_a линейно спадает от 0.075 до 0.036 эВ (т.е. примерно в 2 раза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы исследовали адсорбцию и диффузию Li в релаксированных 5×5 и 6×6 суперъчейках GP–Li_{ads} и на основе графена (GP) с комплексом “моновакансия + адатом лития” GP_v–Li_{ads}, объединив расчеты из первых принципов DFT с эффектами спиновой поляризации (DFT LSDA).

DFT LSDA-расчетные энергии адсорбции атома лития (E_{ads}^{Li}) на суперъчейках 5×5 и 6×6 графена GP_v–Li_{ads} и GP_v–Li_{ads} имеют относительно низкие значения, которые характерны для адсорбции щелочных металлов. Учет спиновой поляризации позволяет корректировать значения энергии адсорбции вычисленных графеновых су-

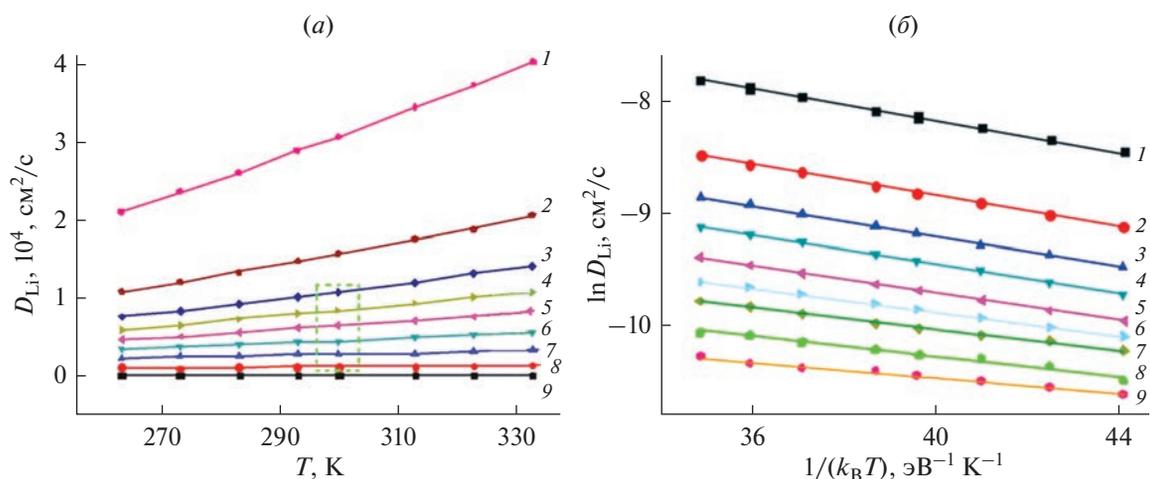


Рис. 13. Коэффициент диффузии лития D_{Li} в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке с $x = 0.06–0.51$ мол. доля лития в диапазоне температур 263–333 К. *a* – $D_{Li} = f(T)$ обычный масштаб [7], *б* – $\ln D_{Li} = f(1/k_B T)$ в полулогарифмических координатах. 1 – $x = 0.06$ мол. доля Li, $E_a = 0.075$ эВ, 2 – $x = 0.11$, $E_a = 0.07$ эВ, 3 – $x = 0.15$, $E_a = 0.067$ эВ, 4 – $x = 0.20$, $E_a = 0.065$ эВ, 5 – $x = 0.27$, $E_a = 0.060$ эВ, 6 – $x = 0.43$, $E_a = 0.048$ эВ, 7 – $x = 0.51$, $E_a = 0.047$ эВ, 8 – $x = 0.51$, $E_a = 0.036$ эВ.

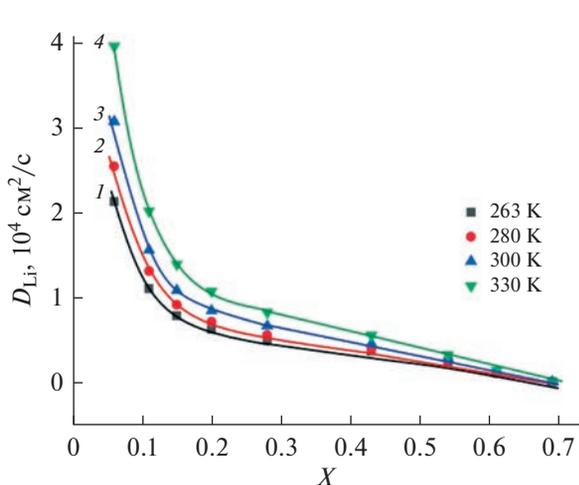


Рис. 14. Зависимость коэффициента диффузии D_{Li} от концентрации лития при различных температурах в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке.

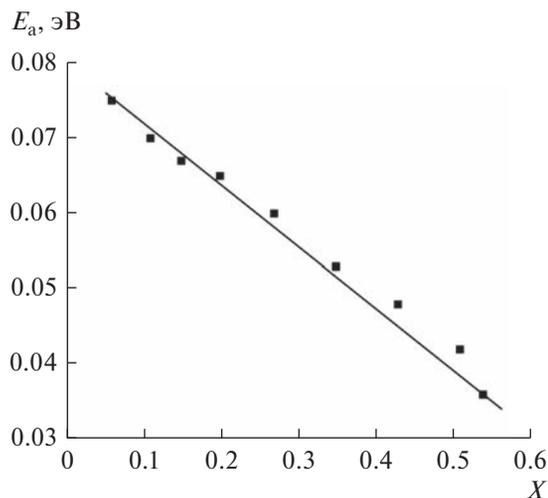


Рис. 15. Зависимость энергии активации диффузии при различных концентрациях лития в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке.

перьячек. Литий адсорбируется предпочтительно в ямочной позиции (Н-сайт) в GP_V-Li_{ads} . В этом случае уменьшается длина связи $d_{C-Li_{ads}}$, что связано с переносом заряда адатома Li_{ads} на углеродные атомы суперъячейки. В центре вакансии 5×5 и 6×6 суперъячек GP_V-Li_{ads} , составленных из шестичленных колец С–С связи, адатом лития имеет энергию адсорбции E_{ads}^{Li} , равную -1.49 эВ для Н-сайта, -1.43 эВ для В-сайта и -1.40 эВ для Т-сайта соответственно.

Для 5×5 суперъячейки $GP-Li_{ads}$ результаты DFT LSDA расчетов E_{ads}^{Li} (эВ) = -0.72 (для Н-сайта), -0.70 для В-сайта и -0.67 для Т-сайта, согласуются с известными данными расчетов DFT GGA-PBE. Другими словами, видно, что расположение адсорбированных атомов лития сверху (тетраэдрическая конфигурация Т-сайт) атома углерода в поверхностном монослое графена энергетически менее выгодно, чем в ямочном и мостиковом участках между С–С связями. Таким образом получено, что энергия адсорбции

лития в GP_V-Li_{ads} ниже, чем у бездефектного графена $GP-Li_{ads}$. Энергия адсорбции в точечно дефектном графене зависит от дефектности поверхности и E_{ads}^{Li} уменьшается с уменьшением степени дефектности GP.

После внедрения вакансии и/или адсорбции Li_{ads} на поверхность структур $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} зонная структура и спектр плотности состояний (DOS) графена модифицируются. Зонная структура $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} характеризуется соприкосновением валентной зоны с зоной проводимости, где $E_g = 0$. Энергетические зонные спектры и DOS этих структур, как и чистый графен имеют характерный вид для прямозонных полупроводников. Рассчитанные зонная структура и плотность состояний $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} важны для систематизации и анализа электронно-транспортных свойств бесщелевых графеновых материалов, где перенос заряда проходит от металла к графену. Такие структуры включают различные типы и концентрации примесей, где носители заряда локализованы и их движение включает также диффузионный процесс.

Как и энергия адсорбции рассчитанные LSDA магнитные моменты для 5×5 и 6×6 суперъячеек GP_V-Li_{ads} отличаются друг от друга. С учетом спин-орбитального взаимодействия и расщепления s - и p -атомных состояний рассчитанный общий магнитный момент (μ_B^{tot}) 5×5 и 6×6 суперъячеек GP_V-Li_{ads} несколько отличаются. В этом случае в общий магнитный момент основной вклад вносит значение μ_B^C углерода вблизи вакансии. Так, например, в H-сайте 5×5 суперъячейки GP_V-Li_{ads} , локальный магнитный момент составляет $\mu_B^{tot} = 0.996$, $\mu_B^C = 0.769$ (C24), а в 6×6 суперъячейке GP_V-Li_{ads} , $\mu_B^{tot} = 1.031$, $\mu_B^C = 0.829$ (C29). Таким образом, в суперъячейке с моновакансией вклад в локальный магнитный момент вносит также адатом Li_{ads} .

Проведенный нами анализ опытной температурной (263–333 K) зависимости коэффициента диффузии лития D_{Li} для различных концентраций лития ($x = 0.06$ – 0.51 ат. доля Li) в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке показал следующее. С повышением температуры значение D_{Li} заметно увеличивается. Ощутимый рост D_{Li} наблюдается при малых концентрациях лития, а по мере возрастания x температурная зависимость D_{Li} ослабевает. Температурная зависимость D_{Li} в интервале 263–333 K, описываемая законом Аррениуса $\ln D_{Li} = f(1/T)$, позволила вычислить энергию активации (E_a) диффузии лития при его

различных концентрациях: $x = 0.06$ мол. доля Li, $E_a = 0.075$ эВ, $x = 0.11$, $E_a = 0.07$ эВ, $x = 0.15$, $E_a = 0.067$ эВ, $x = 0.20$, $E_a = 0.065$ эВ, $x = 0.27$, $E_a = 0.060$ эВ, $x = 0.43$, $E_a = 0.048$ эВ, $x = 0.51$, $E_a = 0.047$ эВ, $x = 0.51$, $E_a = 0.036$ эВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFT-FI/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az_a 2018). Авторы признательны Р.Ю. Алиярову за полезные обсуждения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoo E., Kim J., Hosono E., Zhou H.-S., Kudo T., Honma I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium-Ion Batteries // Nano Letters. 2008. V. 8. № 8. P. 2277–2282. <https://doi.org/10.1021/nl800957b>
2. Lv W., Tang D.-M., He Y.-B., You C.-H., Shi Z.-Q., Chen X.-C., Chen C.-M., Hou P.-X., Liu C., Yang Q.-H. Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage // ACS Nano. 2009. V. 3. № 11. P. 3730–3736. <https://doi.org/10.1021/nn900933u>
3. Jang B.Z., Liu C., Neff D., Yu Z., Wang M.C., Xiong W., Zhamu A. Graphene Surface-Enabled Lithium Ion-Exchanging Cells: Next-Generation High-Power Energy Storage Devices // Nano Letters. 2011. V. 11. № 9. P. 3785–3791. <https://doi.org/10.1021/nl2018492>
4. Das D., Kim S., Lee K.-R., Singh A.K. Li diffusion through doped and defected graphene. Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. № 36. P. 15128–15134. <https://doi.org/10.1039/C3CP52891J>
5. Lee E., Persson K.A. Li Absorption and Intercalation in Single Layer Graphene and Few Layer Graphene by First Principles // Nano Letters. 2012. V. 12. P. 4624–4628. <https://doi.org/10.1021/nl3019164>
6. Kühne M., Paolucci F., Popovic J., Ostrovsky P.M., Mairer J., Smet J.H. Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene // Nature Nanotechnology. 2017. V. 12. P. 895–902. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.108>
7. Zhong K., Hu R., Xu G., Yang Y., Zhang J.-M., Huang Z. Adsorption and ultrafast diffusion of lithium in bilayer graphene: Ab initio and kinetic Monte Carlo simulation study // Physical Review B. 2019. V. 99. № 15. P. 155403–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.155403>
8. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукчиев В.Ф., Тагиев Д.Б. Ab initio моделирование влияния расположения и свойств упорядоченных

- вакансий на магнитное состояние монослоя графена // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 5. С. 680–689.
<https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
9. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. DFT моделирование электронной структуры и адсорбция германия в упорядоченном графене с вакансией // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 125–139.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>
 10. Асадов М.М., Маммадова С.О., Гусейнова С.С., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф. Моделирование адсорбции золота на поверхность дефектного графена // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 6. С. 429–442.
<https://doi.org/10.31857/S054412692270003X>
 11. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Physical Review B. 1981. V. 23. № 10. P. 5048–5079.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.23.5048>
 12. Korschuh S., Gmitra M., Fabian J. Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene // Physical Review B. 2010. V. 82. № 24. P. 245412–11.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245412>
 13. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin zone integrations // Physical Review B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
 14. Chan K.T., Neaton J.B., Cohen M.L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene // Physical Review B. 2008. V. 77. № 23. P. 235430–12.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.77.235430>
 15. Elias D.C., Gorbachev R.V., Mayorov A.S., Morozov S.V., Zhukov A.A., Blake P., Ponomarenko L.A., Grigorieva I.V., Novoselov K.S., Guinea F., Geim A.K. Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene // Nature Physics. 2011. V. 7. № 9. P. 701–704.
<https://doi.org/10.1038/nphys2049>