

02

Квантовая емкость композита графен/ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в процессе делитирования

© В.В. Шунаев, А.А. Петрунин, А.В. Ушаков, О.Е. Глухова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия
e-mail: vshunaev@list.ru

Поступило в Редакцию 25 декабря 2023 г.
В окончательном редакции 25 декабря 2023 г.
Принято к публикации 25 декабря 2023 г.

В рамках метода *ab initio* проведено исследование электронно-энергетической структуры композита графен/ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с различными взаимными массовыми концентрациями. Исследованы структуры композита с поэтапным извлечением лития из суперъядчейки композита, которое моделирует его состояния в процессе заряда электродного материала. Для каждого этапа делитирования рассчитывались распределения квантовой емкости от приложенного напряжения. На основании анализа этих распределений для состояний предложен подход для оценки зависимости накопленной квантовой емкости с учетом изменения состава, моделирующий зарядную кривую в реальных экспериментах. Полученные результаты позволили сделать выводы о природе квантовой емкости и ее связи с кривыми заряда/разряда электродов литий-ионных батарей.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, графен, композит, делитирование, квантовая емкость.

DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57374.314-23

Введение

Высокая энергетическая плотность и долговечность обуславливают центральное место литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в сфере разработки химических источников тока. Фосфат ванадия-лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ является перспективным катодным материалом, поскольку обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, хорошей электрохимической и термодинамической стабильностью, высокой скоростью электродного процесса, а также наибольшей теоретической емкостью (197 mA·h/g) среди фосфатов [1–5]. Сочетание фосфата ванадия-лития с углеродными сверхпроводящими структурами (графеном, оксидом графена, углеродными нанотрубками) позволяет достичь этой емкости, а также увеличить механическую стабильность материала [6,7]. Известно, что в низкоразмерных материалах вклад в полную емкость структуры C_T вносят емкость двойного электрического слоя C_D и квантовая емкость C_Q , отражающая изменения заряда в структуре со сдвигом уровня Ферми [8–10]:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_D}. \quad (1)$$

Таким образом, анализ квантовой емкости катодных материалов является актуальной задачей, решение которой может стать важным шагом на пути к совершенствованию ЛИА. Целью данного *ab initio* исследования является построение атомных суперъядеек композита $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /графен (далее — LVP/G) с различными взаимными массовыми концентрациями компонентов с последующим анализом зависимости квантовой емкости

от приложенного напряжения. Также в рамках настоящей работы впервые будет предпринята попытка анализа квантовой емкости композита LVP/G в процессе делитирования.

1. Методы исследования

Атомистическое моделирование исследуемых структур проводилось методом DFT (Density Functional Theory) в рамках градиентного приближения (GGA) обменным и корреляционным функционалом в варианте PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) в программном пакете Siesta [11]. Дисперсионные взаимодействия учитывались поправкой Grimme DFT-D2. Атомы Li, P, V моделировались в базисе DZP, в то время как атомы O и C — в облегченном базисе DZ. Это связано с тем, что учет поляризационных орбиталей базисом DZP для атомов O и C вносит лишь 0.7% в общий заряд атома, а для атомов Li, P, V — порядка 25%. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено методом Монкхорста–Пака на сетках k -точек $2 \times 2 \times 2$ для 3D-структур и $6 \times 6 \times 1$ для 2D-пленок. Сходимость по силе не превышала 0.05 eV/Å. График плотности электронных состояний (ПЭС) строился на основе матрицы собственных значений, получаемой в результате решения стационарного уравнения Шредингера. При построении ПЭС использовалось распределение Гаусса с уширением 0.01.

Энергия связи между графеном и фосфатом рассчитывалась по формуле

$$E_B(G/LVP) = E(G + LVP) - E(G) - E(LVP), \quad (1)$$

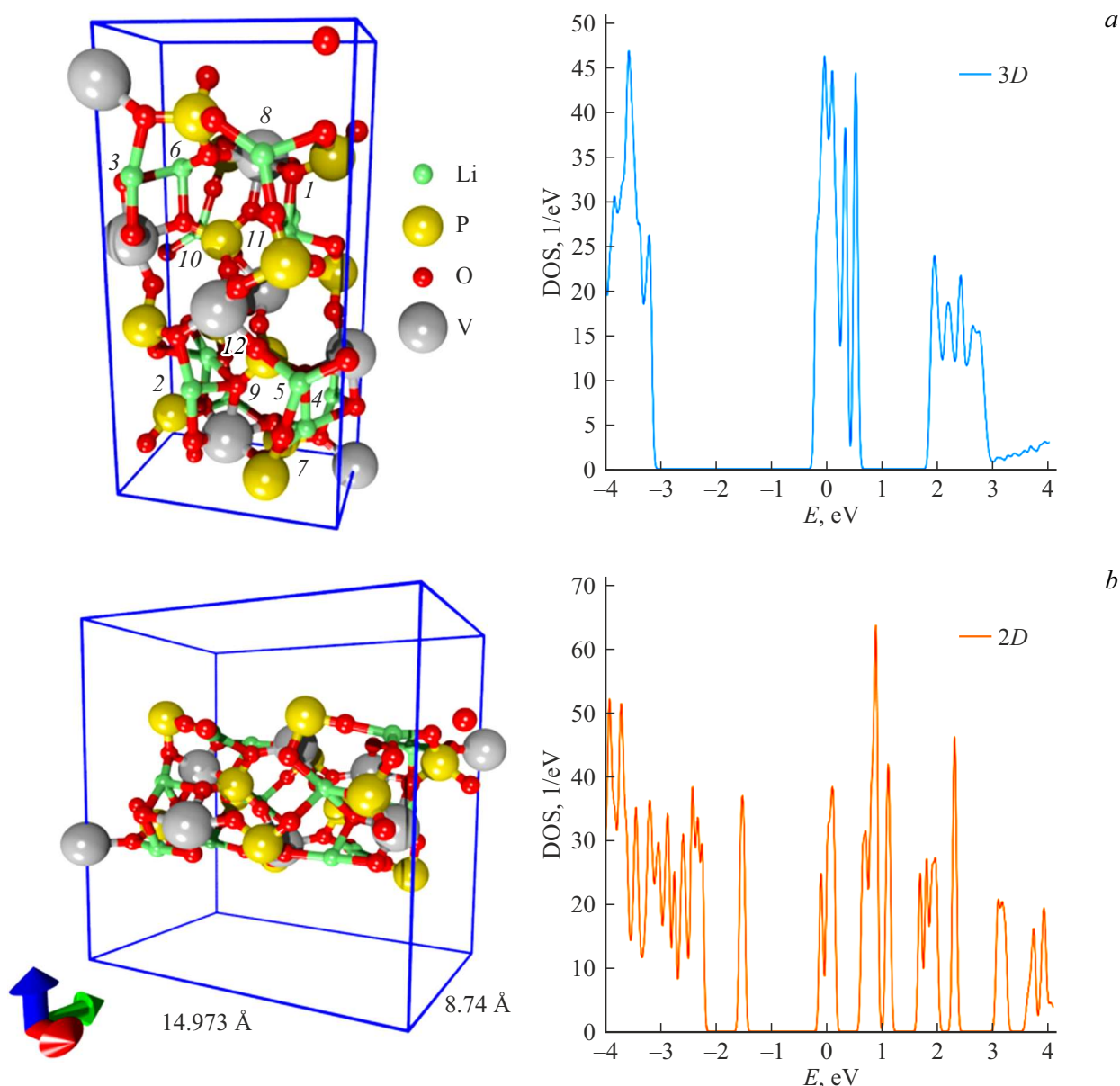


Рис. 1. Элементарные ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и соответствующие графики ПЭС: *a* — 3D-; *b* — 2D-пленка.

где $E(\text{G}+\text{LVP})$ — энергия композита, $E(\text{G})$ — энергия графена, $E(\text{LVP})$ — энергия фосфата в изолированном состоянии.

Квантовая емкость, $[\text{F}/\text{g}]$, для стационарной структуры в зависимости от приложенного напряжения V , $[\text{V}]$, соответствующего смещению уровня Ферми E_F , может быть получена на основе графика плотности электронных состояний (ПЭС):

$$C_Q(V) = \frac{1}{mV} \int_0^V eD(E_F - eV')dV', \quad (2)$$

где m — масса структуры $[\text{g}]$, D — площадь под графиком ПЭС в рассматриваемом диапазоне энергий $[\text{eV}^{-1} \cdot \text{eV}]$, e — элементарный заряд $[\text{C}]$.

Для моделирования зарядной кривой (зависимости емкости от потенциала) рассмотрим зависимость квантовой емкости от степени извлечения лития по следующей методике. Пусть E_{F0} — уровень Ферми, соответствующий начальному состоянию структуры (с начальным числом атомов лития N). Структуре с количеством атомов лития N_i и уровнем Ферми E_{Fi} соответствует напряжение $U_i = (E_{F0} - E_{Fi})e$. Значение квантовой емкости при 0 V (на уровне Ферми) для этой структуры обозначим $C_Q^0(U_i)$. Дополнительную интегральную квантовую емкость, которая соответствует накоплению заряда электродом, на каждом шаге извлечения атомов лития $\Delta Q(U_i)$ можно вычислить как среднее значение между квантовыми емкостями на уровне Ферми $C_Q^0(U_i)$ и $C_Q^0(U_{i-1})$, умноженное на приращение напряжения

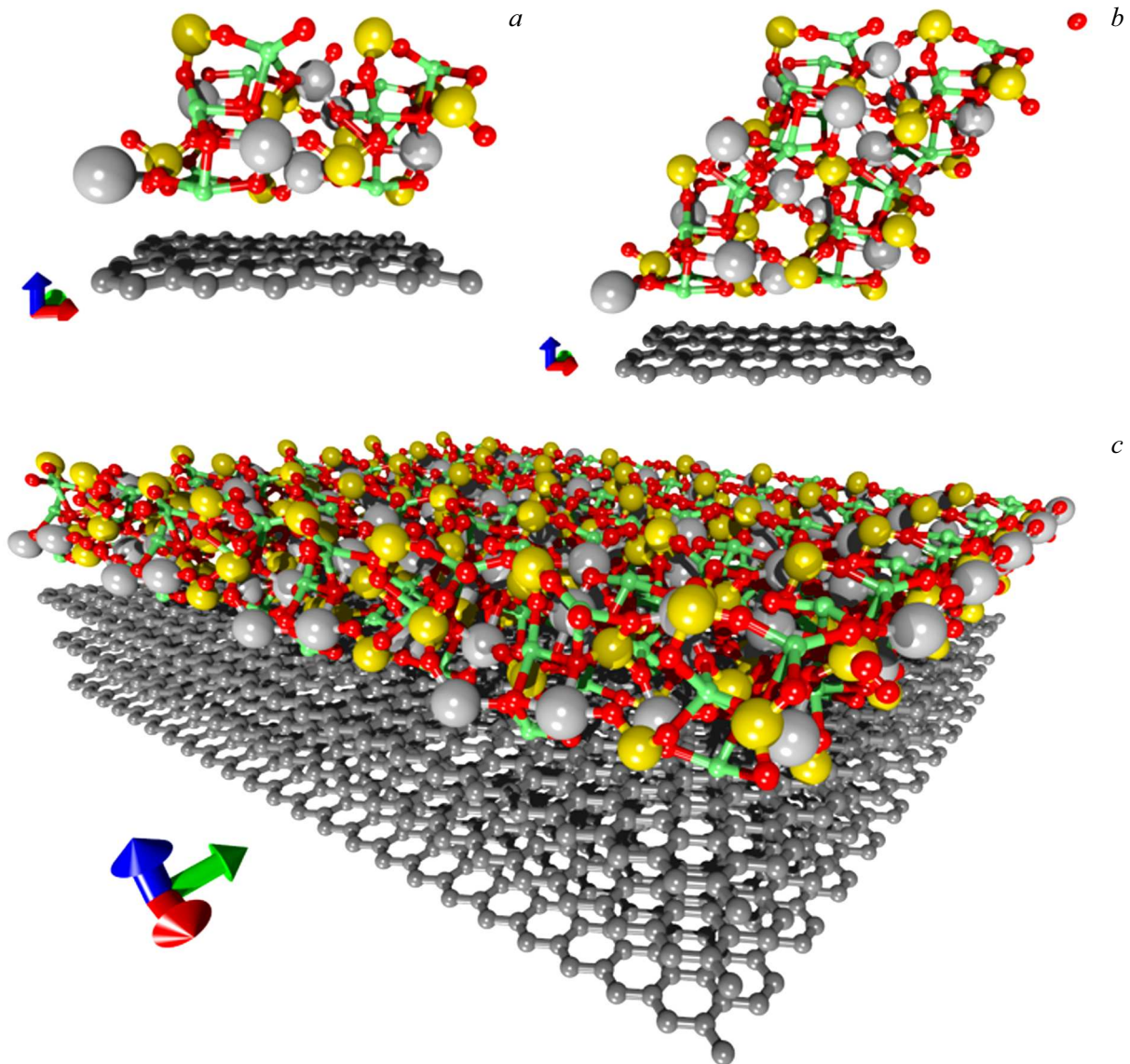


Рис. 2. Суперъёмки композитов LVP/G с массовым соотношением $m(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) : m(\text{графен})$: $a - 3 : 1$; $b - 6 : 1$; $c - 1 : 1$ (суперъёмка расширена по двум направлениям).

$$|U_i - U_{i-1}|.$$

$$\Delta Q(U_i) = \frac{C_q^0(U_i) + C_q^0(U_{i-1})}{2} |U_i - U_{i-1}|. \quad (3)$$

Накопленная квантовая емкость с учетом изменения состава от начального при напряжении U_i (в C/g) может быть найдена по кумулятивной формуле:

$$Q(U_i) = Q(U_{i-1}) + \Delta Q(U_i). \quad (4)$$

При этом полагаем, что $Q(0) = 0$. Перевод значения из единиц [C/g] в принятые для химических источников тока единицы удельной емкости [mA·h/g] производится делением на 3.6 $\left(Q \left[\frac{\text{mA}\cdot\text{h}}{\text{g}} \right] = Q \left[\frac{\text{C}}{\text{g}} \right] \cdot 1000 \left[\frac{\text{mA}}{\text{A}} \right] \frac{1}{3600} \left[\frac{\text{h}}{\text{s}} \right] \right)$.

2. Результаты

Элементарная ячейка $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, содержащая 8 атомов ванадия, 12 атомов лития, 12 атомов фосфора, изображена рис. 1, a , слева. Данная ячейка соответствует моноклинной группе симметрии P21/c, которая, как известно, является наиболее термодинамически стабильной для данного вещества [2,4]. ПЭС ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, транслированной по трем направлениям, представлена на рис. 1, a , справа. Как видно из графика, 3D-ячейка $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ демонстрирует металлические свойства, при этом само поведение кривой качественно коррелирует с предшествующими ab initio расчетами [5]. Мы понимаем, что металлическими свойствами это соединение в реальности не обладает, являясь скорее полупроводником. Как отмечают авторы [5], тонкая электрон-

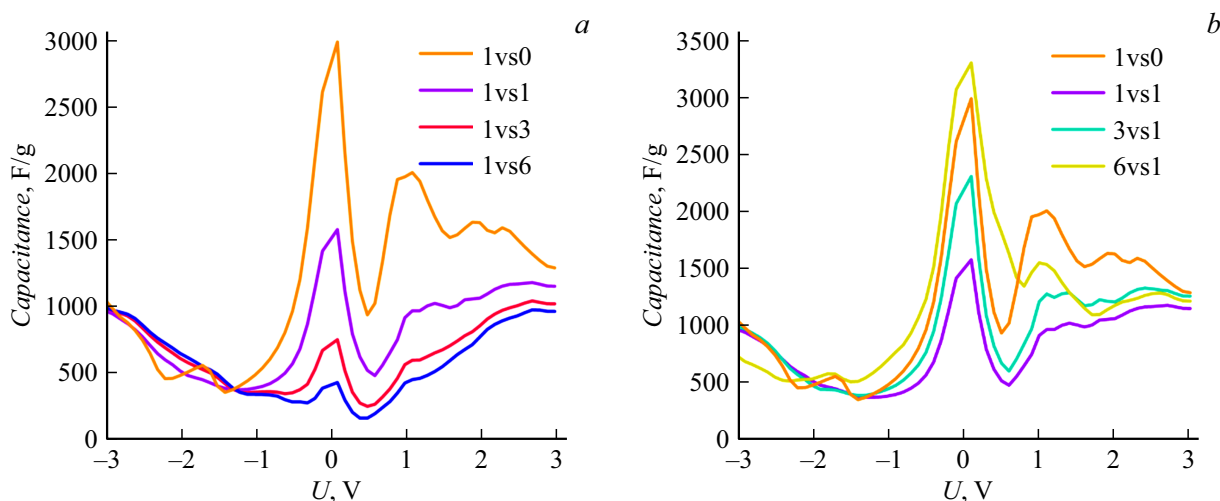


Рис. 3. Квантовая емкость композитов LVP/G при различных концентрациях $m(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) : m(\text{графен})$.

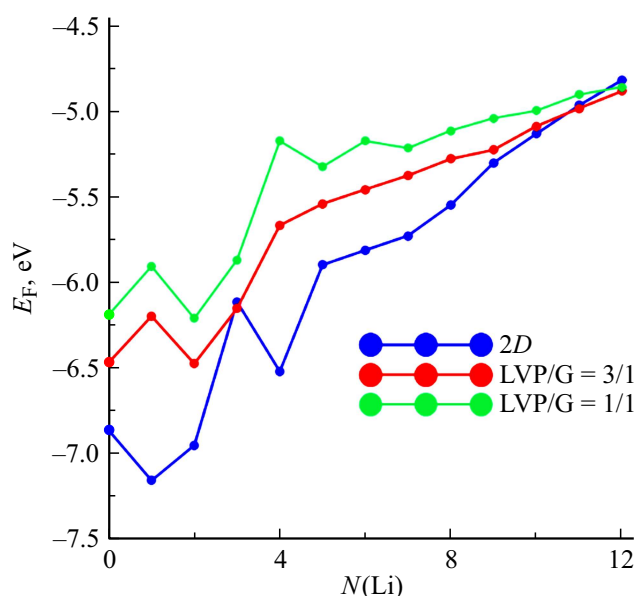


Рис. 4. Зависимость уровня Ферми от числа лития в суперячейках 2D-пленок $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LVP/G 3 : 1 и LVP/G 1 : 1.

ная конфигурация V^{3+} приводит к неоднозначностям в интерпретации переноса спиновой плотности между атомами в $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Поскольку подобная неопределенность вполне может отразиться на интерпретации металлических и полупроводниковых свойств, с одной стороны, но при этом должна сохраниться для всех предстоящих к сравнению друг с другом суперячеек, с другой стороны, мы принимаем полученную модель ячейки как допустимую для нашей задачи.

При трансляции ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ по двум направлениям с индексами Миллера (1,1,0) (т.е. мы, по сути, рассматриваем 2D-пленку (рис. 1, b)) проводимость на уровне Ферми сохраняется.

Рассматриваемая элементарная ячейка графена состояла из 24 атомов углерода. Ее размеры подбирались таким образом, чтобы соответствовать векторам трансляции ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Массовое соотношение компонентов в композите LVP/G варьировалось количеством слоев графена (от 1 до 18) и количеством ячеек $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (от 1 до 2) (см. таблицу и рис. 2). Во всех случаях процесс образования композита являлся энергетически выгодным (энергии связи представлены в таблице), основной тип взаимодействия — ван-дер-ваальсовый.

Значения уровня Ферми для композитов графен/ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ данных компонентов находятся в промежутке между уровнем Ферми чистого графена (-4.528 eV) и 3D-ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (-5.160 eV) и представлены в таблице. Как видно из таблицы, наибольшее значение уровня Ферми (-5.089 eV) наблюдается в случае, когда $m(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) : m(\text{графен}) = 1 : 6$. Возможно, это связано с тем, что число ячеек графена при данном массовом соотношении равно 18 и мы уже имеем дело не с графеном, а со структурой, близкой к графиту.

Ожидаемо с увеличением массовой доли фосфата в композите LVP/G растет и квантовая емкость (см. таблицу). В случае концентрации $m(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) : m(\text{графен}) = 1 : 6$ значение квантовой емкости при 0 V равно 402.30 F/g, 1 : 3 — 705.69 F/g, 1 : 1 — 1494.10 F/g, 3 : 1 — 2185.96 F/g. При массовом соотношении 6 : 1 квантовая емкость при 0 V равна 3184.27 F/g, что даже превосходит значение квантовой емкости при 0 V для 2D-пленки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (2799.21 F/g). Это связано с тем, что при такой концентрации в композите присутствуют две ячейки фосфата, и значение квантовой емкости при 0 V стремится к значению 3D-ячейки (4631.51 F/g). Как видно из рис. 3, значения квантовой емкости в диапазоне $-3 \leq U \leq -1 \text{ V}$ почти идентичны для всех

Массовое соотношение графена и ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от количества компонентов, а также соответствующие уровень Ферми, квантовая емкость при 0 V и энергия связи

$m(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3):$ $m(\text{графен})$	Количество ячеек графена	Количество ячеек $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$C_Q(0), \text{F/g}$	E_F, eV	E_B, eV
6 : 1	1	2	3184.27	-4.853	-0.253
3 : 1	1	1	2185.96	-4.874	-0.626
1 : 1	3	1	1494.10	-4.858	-1.93
1 : 3	9	1	705.69	-4.989	-1.491
1 : 6	18	1	402.30	-5.089	-1.29

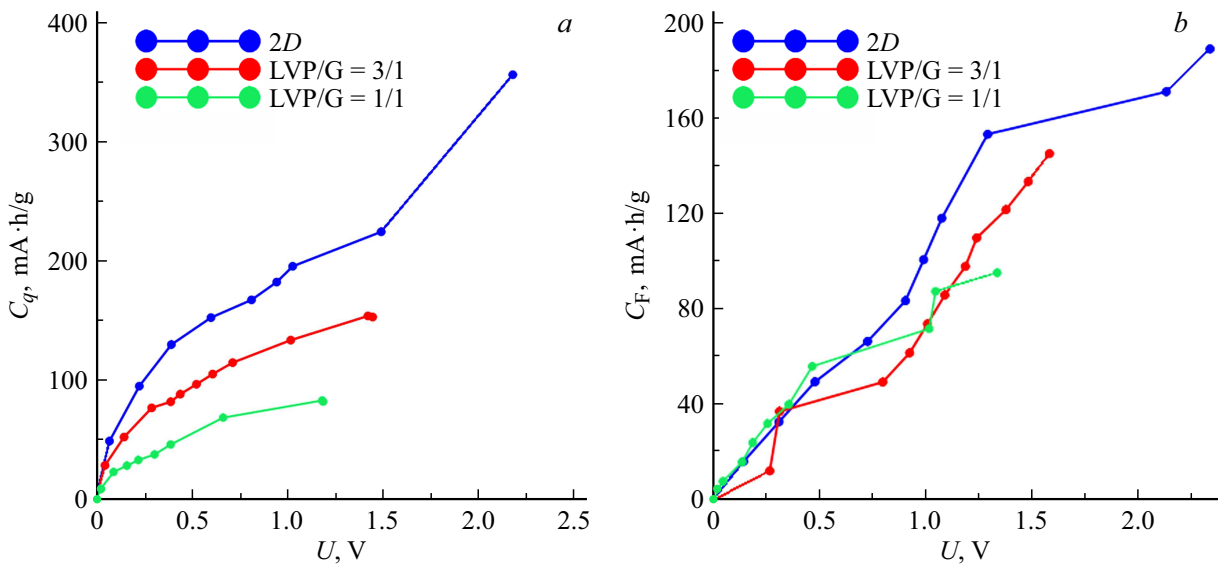


Рис. 5. Зависимости квантовой и теоретической фарадеевской емкости от напряжения с учетом изменения состава 2D-пленок $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LVP/G 3 : 1 и LVP/G 1 : 1: *a* — квантовой емкости; *b* — теоретической фарадеевской емкости.

рассматриваемых композитов. При 0 V наблюдается максимум, который падает по мере уменьшения концентрации фосфата. Пик при 1 V, характерный для квантовой емкости чистого фосфата, уменьшается с падением концентрации фосфата и вовсе исчезает, когда массовое соотношение компонентов равно 1 : 1.

Далее была рассмотрена череда состояний в процессе делитирования 2D-пленки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а также композитов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /графен с массовыми соотношениями $m(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) : m(\text{графен})$ 3 : 1 (далее — LVP/G 3 : 1) и 1 : 1 (далее — LVP/G 1 : 1). Каждая из представленных суперъячеек содержит 12 атомов лития, которые последовательно извлекались из структуры в порядке, указанном на рис. 1, *a*. После каждого изъятия атома лития суперъячейка подвергалась процессу оптимизации. Зависимость уровня Ферми от числа лития в ячейке представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, полное заполнение суперъячеек литием соответствует практически одному уровню Ферми вне зависимости от наличия и концентрации графена ($\sim -4.82 \text{ eV}$). Это связано с тем, что уровни Ферми графена и 2D-LVP находятся примерно на одном энергетическом уровне. По мере же извлечения лития отклонение уровней Фер-

ми друг от друга становится все более заметным. При полном извлечении лития уровень Ферми 2D-пленки LVP стал равным — 6.86 eV, пленки LVP/G 3 : 1 — 6.47 eV, пленки LVP/G 1 : 1 — 6.21 eV. Если сопоставить изменению уровня Ферми падение напряжения, то можно сделать вывод, что при добавлении графена и росте его концентрации напряжение, необходимое для извлечения лития из ячейки LVP, уменьшается. Это коррелирует с тем, что электрохимические свойства LVP лучше реализуются в составе электродных композитов с углеродными материалами [6,7].

График зависимости квантовой емкости от напряжения в процессе делитирования представлен на рис. 5, *a*. Наибольшая квантовая емкость (356.7 mA·h/g) электрода достигается у 2D-пленки чистого $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при напряжении 2.19 V. Увеличение массовой доли графена приводит к снижению максимальной квантовой емкости (153.5 mA·h/g в случае LVP/G 3 : 1 и 82.5 mA·h/g в случае LVP/G 1 : 1).

Теоретическая фарадеевская емкость может быть найдена по классической формуле:

$$C_F = \frac{N \cdot F}{M \cdot 3.6}, \tag{5}$$

где N — количество лития в структуре, участвующего в химических реакциях, F — постоянная Фарадея ($9.65 \cdot 10^4$ C/mol), M — масса структуры. Сопоставив количество извлеченного лития падению напряжения, получим зависимость фарадеевской емкости от напряжения (рис. 5, *b*). Как видно из рисунка, тенденция, наблюдаемая для квантовой емкости, повторяется, а именно с ростом концентрации графена фарадеевская емкость падает: для 2D-пленки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ максимальное значение фарадеевской емкости составляет 197 mA·h/g, для LVP/G 3 : 1 — 146 mA·h/g, для LVP/G 1 : 1 — 96 mA·h/g. Впрочем, данная тенденция является логичной, поскольку в формуле (5) добавление ячейки графена лишь добавляет массу структуры, не изменяя количество атомов лития.

Заключение

Обращает на себя внимание тот факт, что получаемая в результате данных расчетов зависимость квантовой емкости от напряжения для материалов с малым содержанием графена значительно превосходит теоретические значения, предсказываемые простым расчетом по закону Фарадея. С учетом того что при потенциалах электрохимической активности предполагаемого катодного материала LVP-графен (3.0–4.7 V относительно металлического лития) фарадеевскую электрохимическую активность из рассматриваемых компонентов может проявить только LVP, весьма вероятно, что квантовая емкость представляет собой комбинацию фарадеевской и нефарадеевской составляющих, причем эта комбинация представлена параллельным соединением. Можно допустить, что эта нефарадеевская составляющая соответствует двойному электрическому слою вблизи поверхности внутри фазы LVP. С увеличением содержания графена проявляется еще одна составляющая емкости, которая соединяется последовательно с упомянутыми компонентами, и тем самым приводит к уменьшению общей емкости. Можно допустить, что последняя составляющая соответствует межфазному двойному электрическому слою. Мы понимаем, что упомянутые нефарадеевские составляющие включают только возможное перераспределение зарядов внутри каждой из фаз LVP и графена; в проведенном расчете мы не учитываем наличие в реальном электроде еще одной фазы — электролита, который в контакте с твердыми фазами может внести свой вклад в нефарадеевскую составляющую за счет формирования двойного электрического слоя с „обкладками“, расположенными как только в самом электролите, так и в разных фазах.

Получаемые формы зависимостей квантовой емкости от напряжения должны соответствовать формам зарядной кривой при сохранении фазового состава, т.е. только с изменением количественного содержания лития в твердом растворе. Реальные электроды на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ вместе с извлечением лития претерпевают

череду фазовых трансформаций. Эти трансформации отражаются „площадками“, задержками потенциалов на зарядных и разрядных кривых. При циклировании в широком диапазоне потенциалов (3.0–4.7 V относительно металлического лития) эти потенциостатические участки размываются, механизм постепенно меняется на однофазный [12]. Поэтому можем полагать, что полученная графическая зависимость квантовой емкости от напряжения коррелирует с зарядной кривой электрода на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ после нескольких циклов его заряда и разряда. В целом, считаем, что продемонстрирована успешная оценка формы зарядной кривой электродного материала через анализ распределений дифференциальной квантовой емкости по напряжению, а именно через учет приращений емкости при росте напряжения, соответствующем сдвигу уровня Ферми при делиитировании.

Финансирование работы

Работа финансировалась Российским научным фондом (проект № 21-73-10091).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Morgan, G. Ceder, M.Y. Saidi, J. Barker, J. Swoyer, H. Huang, G. Adamson. *Chem. Mater.*, **14**, 4684 (2002). DOI: 10.1021/cm020348o
- [2] P. Fu, Y. Zhao, Y. Dong, X. Hou. *J. Phys. Chem. Solids*, **71** (3), 394 (2010). DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.01.009
- [3] N. Kuganathan, A. Chroneos. *Sci. Rep.*, **9**, 333 (2019). DOI: 10.1038/s41598-018-36398-w
- [4] L.S. Cahill, R.P. Chapman, J.F. Britten, G.R. Goward. *J. Phys. Chem. B*, **110** (14), 7171 (2006). DOI: 10.1021/jp057015+
- [5] A. Castets, D. Carlier, K. Trad, C. Delmas, M. Ménétrier. *J. Phys. Chem. C*, **114** (44), 19141 (2010). DOI: 10.1021/jp106871z
- [6] H. Huo, Z. Lin, D. Wu, G. Zhong, J. Shao, X. Xu, B. Xie, Y. Ma, C. Dai, C. Du, P. Zuo, G. Yin. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (5), 3692 (2019). DOI: 10.1021/acsaem.9b00410
- [7] M. Ding, M. Zhao, H. Gong, Q. Zheng, X. Song. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58** (2), 790 (2019). DOI: 10.1021/acs.iecr.8b05150
- [8] S. Luryi. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 501 (1988). DOI: 10.1063/1.99649
- [9] V. Shunaev, O. Glukhova. *Lubricants*, **10** (5), 79 (2022). DOI: 10.3390/lubricants10050079
- [10] V.V. Shunaev, O.E. Glukhova. *Membranes*, **11** (8), 642 (2021). DOI: 10.3390/membranes1108064211
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (18), 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [12] A.V. Ivanishchev, A.V. Ushakov, I.A. Ivanishcheva, A.V. Churikov, A.V. Mironov, S.S. Fedotov, N.R. Khasanova, E.V. Antipov. *Electrochim. Acta*, **230**, 479 (2017). DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.009