02

Расчет электронно-энергетических свойств композитных пленок на основе графена, $LiTi_2(PO_4)_3$ и $Li_3V_2(PO_4)_3$ методом функционала плотности

© В.В. Шунаев,[1] А.А. Петрунин,[1] А.В. Ушаков,[1] О.Е. Глухова[1,2]

[1] Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия
[2] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119048 Москва, Россия
e-mail: vshunaev@list.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 23 июня 2025 г.
Принято к публикации 30 июня 2025 г.

Методом теории функционала плотности построены суперъячейки композитных пленок на основе графена, фосфата лития-титана и фосфата ванадия-лития с различными типами укладки. Установлено, что взаимное расположение компонентов существенно влияет на электронно-энергетические параметры данных структур. Полученные результаты способствуют решению экспериментальной задачи по улучшению производительности и энергоэффективности литий-ионных батарей, в которых рассмотренные структуры могут быть использованы в качестве катодов.

Ключевые слова: суперъячейки, электрод, графен, фосфат лития-титана, фосфат ванадия-лития, уровень Ферми.

DOI: 10.61011/JTF.2026.01.62030.57-25

Введение

Одним из актуальных научных вызовов в области энергетики является поиск и разработка новых эффективных и долговечных материалов, способных выступать в роли электродов для химических источников тока. Фосфат ванадия-лития $Li_3V_2(PO_4)_3$ (LVP) — перспективный катодный материал для аккумуляторов с высокой скоростью заряда [1,2]. Фосфат лития-титана $LiTi_2(PO_4)_3$ (LTP) — хорошая основа для электролита твердофазного аккумулятора [3] и вместе с этим способен выполнять роль анодного материала [4] или добавки в катодный материал с LVP для контроля побочных процессов [5]. Ромбоэдрический LTP и моноклинный LVP относятся к группе суперионных проводников NASICON, их структурные особенности способствуют легкой диффузии ионов лития [3]. Сообщается, что литий-ионные аккумуляторы, в которых LTP и LVP выступают в роли анода и катода соответственно, сохраняют высокие скорости заряда/разряда и производительность своих компонент, а также демонстрируют высокую циклическую стабильность даже при низких температурах [6,7]. Однако LTP и LVP имеют низкую электропроводность, а также теряют механическую стабильность в процессе заряда/разряда. Покрытие частиц этих материалов углеродным покрытием или формирование иных электродных композитов из LTP или LVP с частицами углеродных наноматериалов способствует увеличению электронной проводимости и механической прочности электрода [8,9]. Вместе с тем неизученным остается вопрос взаимодействия фосфатов между собой и с наноуглеродными структурами на атомном уровне, в частности, отсутствуют исследования таких структур квантово-химическими методами. Целью настоящей работы является построение из первых принципов атомных суперъячеек на основе графена, фосфата лития-титана и фосфата ванадия-лития, а также оценка их электронно-энергетических параметров: энергии формирования, уровня Ферми, плотности электронных состояний, квантовой емкости и поверхностной плотности заряда.

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 [10] в программном пакете Siesta [11]. Дисперсионные взаимодействия учтены поправкой Гримме DFT-D2 [12]. 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 до 4% в общий заряд атома, в то время как для атомов Li, Ti, P, V такой учет вносит уже порядка 25% общего заряда. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна было выполнено методом Монкхорста–Пака на сетках k-точек $12 \times 12 \times 1$ для $2D$-пленок. Сходимость по силе, действующей на атом, 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 было использовано распределения Гаусса с уширением 0.05.

Энергия формирования композита между графеном, фосфатом лития-титана и фосфатом ванадия-лития рассчитывалась по классической формуле:

$$Eb(\mathrm{G/LTP/LVP}) = E(\mathrm{G/LTP/LVP}) - E(\mathrm{G}) - E(\mathrm{LTP}) - E(\mathrm{LVP}),$$

где $E(\mathrm{G/LTP/LVP})$ — полная энергия композита, $E(\mathrm{G})$, $E(\mathrm{LVP})$ и $E(\mathrm{LTP})$ — полные энергии графена, литий-титаната и оксида лития-ванадия в изолированном состоянии соответственно.

Метод DFT в приближении локализованных молекулярных орбиталей подразумевает, что базисные функции атомоцентрированы, значит количество электронов, принадлежащих данному атому, может быть найдено путем суммирования всех базисных функций. Согласно формуле Малликена, заряд на атоме A может быть найден по формуле

$$q_A = Z_A - \sum\nolimits_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu},$$

где Z_A — атомный заряд ядра, P – матрица плотности, S — матрица перекрытия, μ — индекс базиса атомной орбитали [13].

Квантовая емкость (часто именуемая как „дифференциальная квантовая емкость“), [F/g] для стационарной структуры в зависимости от приложенного напряжения μ, [V], соответствующего смещению уровня Ферми E_F, может быть получена на основе графика ПЭС [14]:

$$C_q^{\mathrm{diff}} = \frac{e^2}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) F_T(E-\mu) dE,$$

где S — площадь поверхности структуры, [cm^2], D — площадь под графиком ПЭС в рассматриваемом диапазоне энергий, [$\mathrm{eV}^{-1}\cdot\mathrm{eV}$], e — элементарный заряд, [C], $F_T(E)$ — функция теплового уширения, [eV^{-1}]. Дифференциальная квантовая емкость отражает изменение накапливаемого заряда с учетом приложенного потенциала, соответствующего уровню Ферми. Согласно предположению С. Лурия, в химических источниках тока с низкоразмерными структурами в качестве электродов квантовая емкость ограничивает полную емкость структуры C_T наряду с емкостью геометрической C_D [15]:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_q^{\mathrm{diff}}} + \frac{1}{C_D}.$$

Поверхностная плотность заряда (C/g) может быть найдена как интеграл кривой дифференциальной квантовой емкости:

$$Q = \int_0^{\mu} C_q^{\mathrm{diff}} d\mu.$$

Расчет поверхностной плотности заряда важен для предсказания типа электрода в том или ином электролите. Критерием определения типа электрода является отношение абсолютных значений максимальной плотности поверхностного заряда при отрицательном напряжении (σ_a) к максимальной плотности поверхностного заряда при положительном напряжении (σ_b) в диапазоне рабочих потенциалов электролита. Если $\sigma_a/\sigma_b > 1.05$, то материал больше подходит для анода, если $\sigma_a/\sigma_b < 0.95$ — для катода, в случае $0.95 < \sigma_a/\sigma_b < 1.05$ материал является симметричным электродом [7].

2. Результаты

В настоящей работе рассматривались суперъячейки $2D$-пленок композитов на основе графена (G), LTP и LVP, обозначения которых соответствуют последовательности их компоновки: LTP/G/LVP, LVP/LTP/G и LTP/LVP/G (рис. 1). В табл. 1 представлены оптимальные вектора трансляции L_x и L_y как для полученных $2D$-пленок композитов, так и для их изолированных компонентов (вектор трансляции вдоль оси, перпендикулярной плоскости пленки, L_y задавался равным 100 Å, чтобы исключить межслойное взаимодействие после трансляции), а также коэффициенты сжатия/растяжения

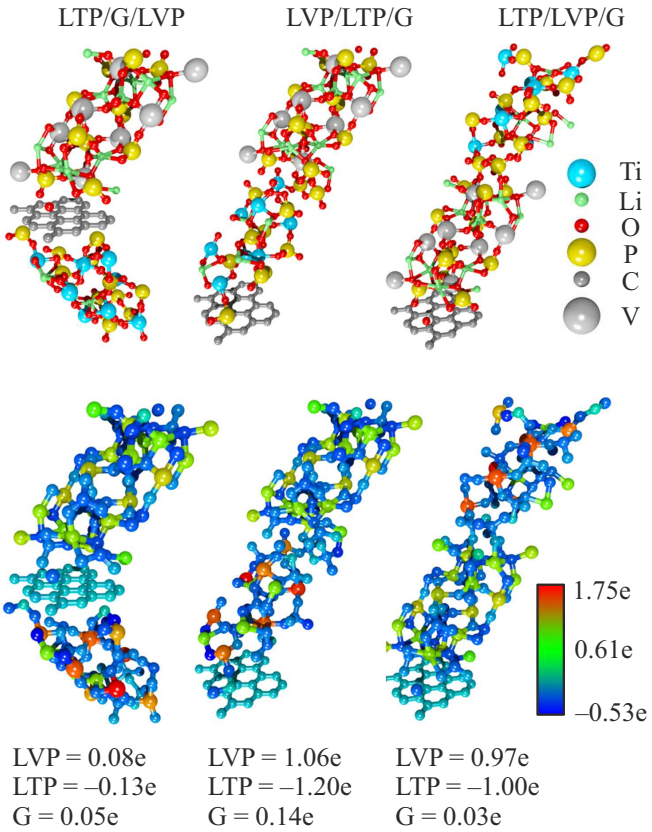


Рис. 1. Атомные суперъячейки композитов LTP/G/LVP, LVP/LTP/G и LTP/LVP/G, а также распределение заряда на атомах.

Таблица 1. Граничные условия 2*D*-пленок композитов на основе графена, фосфата лития-титана и фосфата ванадия-лития, а также коэффициенты сжатия/растяжения векторов трансляций относительно изолированного состояния

Структура	L_x, Å	L_y, Å	ε_x(Gr), %	ε_y(Gr), %	ε_x(LTP), %	ε_y(LTP), %	ε_x(LVP), %	ε_y(LVP), %
Графен	7.38	8.52						
LTP	8.49	8.59						
LVP	8.63	8.62						
LTP/G/LVP	8.48	8.59	12.97	0.82	0.12	0.00	1.74	0.35
LVP/LTP/G	8.49	8.60	13.09	0.93	0.00	0.12	1.65	0.23
LTP/LVP/G	8.47	8.57	12.87	0.58	0.24	0.23	1.89	0.58

векторов трансляций относительно изолированного состояния (ε_x и ε_y). Как видно из табл. 1, наибольшие деформации претерпевает графен, который растягивается вдоль направления зигзаг на 12.87 %–13.09 %. Размеры ячейки LVP меняются в диапазоне 0.23 %–1.89 %, в то время как размеры ячейки LTP остаются почти неизменными. Отметим, что процессы образования всех рассматриваемых композитов происходят с выделением энергии. Наибольшая энергия формирования соответствует 2*D*-плёнке LTP/LVP/G (−7.02 eV), наименьшая — пленке LTP/G/LVP (−0.19 eV). Энергия формирования LVP/LTP/G равна (−4.83 eV).

Перераспределение абсолютного заряда в полученных 2*D*-пленках значительно меняется в зависимости от компоновки (рис. 1). В композите LTP/G/LVP компоненты остаются почти электронейтральными: суммарный заряд на атомах графена составляет 0.05e, на атомах LVP 0.08e, на атомах LTP −0.13e. Можно заключить, что в системе LTP/G/LVP лист графена препятствует обмену зарядом между LTP и LVP. Таким образом, взаимодействие компонентов в данной системе минимально, что и объясняет низкую энергию формирования. В случаях LVP/LTP/G и LTP/LVP/G основной перенос заряда происходит между фосфатами. Максимальный перенос заряда наблюдается в случае, когда центральным компонентом системы является ячейка LTP: в этом случае ячейка LVP принимает заряд 1.06e, а ячейка графена заряда 0.14e. В случае, когда между графеном и LTP находится ячейка LVP, LTP также выступает в роли донора заряда, однако суммарный сообщенный соседним компонентам системы заряда составляет −1e. Суммарное перераспределение заряда по типам атомов системы представлено в табл. 2. Как видно из таблицы, в роли доноров заряда ожидаемо выступают атомы фосфора и кислорода. При этом наибольший заряд теряют атомы кислорода из ячейки LTP, раскрашенные в различные оттенки красного цвета на нижней части рис. 1.

Графики ПЭС и парциальных ПЭС представлены на рис. 2. Все полученные уровни Ферми рассматриваемых структур находятся в диапазоне уровней Ферми компонент (табл. 3). Наименьший уровень Ферми соответствует системе LTP/G/LVP (−6.11 eV), для остальных структур уровень Ферми сдвигается вправо. Графики ПЭС для всех структур похожи и отличаются лишь испещренностью пиков справа от уровня Ферми (рис. 3, *a*). Для каждой структуры на уровне Ферми наблюдается пик величиной порядка 40 eV^{-1}, основной вклад в который вносят *d*-орбитали ванадия. Энергетическая щель слева от уровня Ферми закрывается благодаря вкладу парциальных ПЭС атомов углерода.

Таблица 2. Перераспределение заряда на атомах и компонентов 2*D*-пленок LTP/Gr/LVP, LVP/LTP/Gr и LTP/LVP/Gr

Атом	Charge, e		
	LTP/G/LVP	LVP/LTP/G	LTP/LVP/G
Li	13.57	13.68	13.67
Ti	12.32	12.47	12.56
C	0.05	0.14	0.03
P	−5.77	−6.03	−6.19
V	8.52	8.47	8.38
O	−28.69	−28.47	−28.46

На рис. 3, *b* изображены зависимости дифференциальной квантовой емкости от приложенного напряжения для пленочных композитов LVP/G/LTP, G/LVP/LTP и G/LTP/LVP. Наибольшее значение квантовой емкости при 0 V наблюдается для композита LTP/G/LVP (1161.35 F/g), наименьшее — для композита LVP/LTP/G (1022.17 F/g). Для всех рассматриваемых структур характерно резкое снижение квантовой емкости при уменьшении напряжения от 0 до −0.3 V. На рис. 3, *c* отчетливо видно, что графики поверхностной плотности заряда в зависимости от приложенного напряжения почти совпадают. Анализируя значения поверхностной плотности заряда в диапазонах рабочих потенциалов электролитов на примере водных и неводных жидких систем, можно сделать вывод, что все рассматриваемые

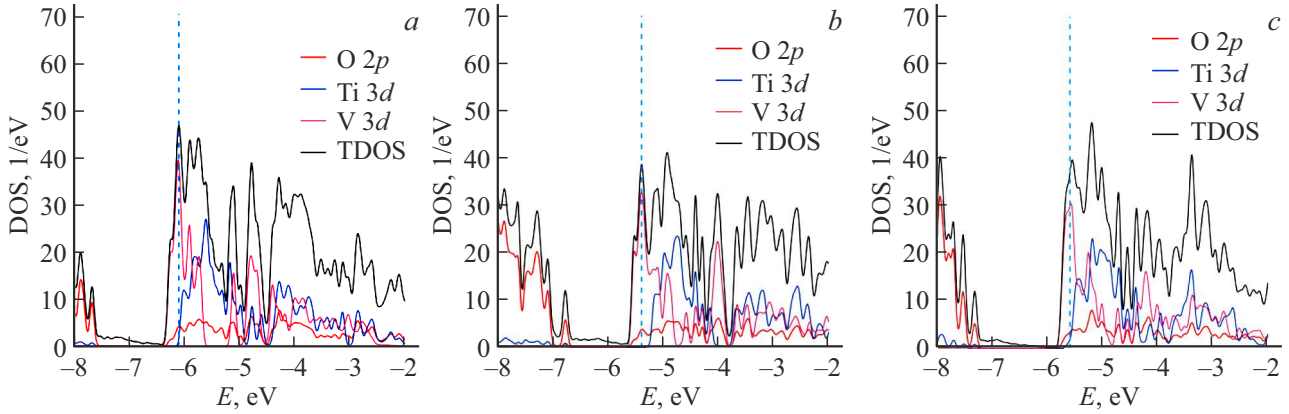


Рис. 2. Графики ПЭС и парциальных ПЭС для композитов: *a* — LVP/G/LTP; *b* — G/LVP/LTO; *c* — G/LTP/LVP.

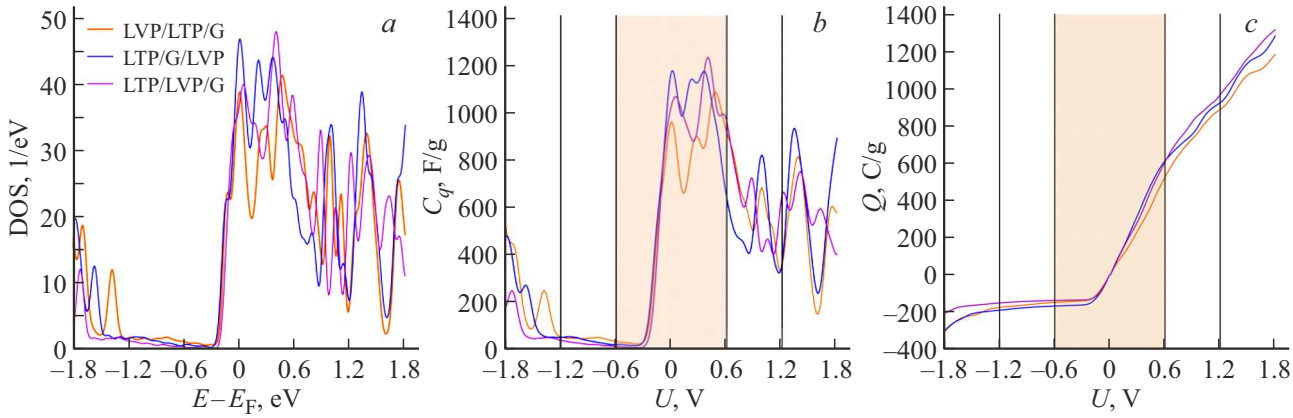


Рис. 3. Электронно-энергетические характеристики композитов LVP/G/LTP, G/LVP/LTP и G/LTP/LVP: *a* — ПЭС; *b* — дифференциальная квантовая емкость; *c* — поверхностная плотность заряда.

Таблица 3. Электронно-энергетические характеристики 2*D*-пленок на основе графена, фосфата лития-титана и фосфата лития-ванадия, а также их компонентов по отдельности

Структура	Уровень Ферми, eV	Энергия связи, eV	ПЭС(уровень Ферми), eV^{-1}	C_q^{diff}(уровень Ферми), F/g
Графен	−4.54		0.00	0.00
LTP	−7.35		0.00	0.00
LVP	−5.15		69.73	3505.13
LTP/G/LVP	−6.11	−0.19	46.58	1161.35
LVP/LTP/G	−5.39	−4.83	38.62	1022.17
LTP/LVP/G	−5.59	−7.02	36.95	951.63

в работе композиты являются ярко выраженными катодами ($\sigma_a/\sigma_b < 0.95$) (табл. 4).

Заключение

Проведена первопринципная оптимизация суперъячеек композитных 2*D*-пленок на основе графена, фосфата лития-титана и фосфата ванадия-лития с различными типами укладки. Установлено, что наиболее энергетически выгодным является синтез структуры LTP/LVP/G: в результате ее образования выделяется количество теплоты −7.02 eV. Это объясняется наиболее заметным перераспределением заряда между фазами внутри композита: ячейка LTP выступает в роли акцептора заряда и принимает на себя −1.20e, который получает

Таблица 4. Максимальные значения поверхностной плотности заряда композитов LVP/G/LTP, G/LVP/LTP и G/LTP/LVP в диапазонах рабочих потенциалов электролитов

Композит	Водная среда (−0.6; 0.6 V)				Неводная среда* (−1.2; 1.2 V)			
	σ_a, C/g	σ_b, C/g	σ_a/σ_b	Электрод	σ_a, C/g	σ_b, C/g	σ_a/σ_b	Электрод
LTP/G/LVP	166.81	616.44	0.27	Катод	189.19	927.37	0.20	Катод
LVP/LTP/G	146.83	530.67	0.28	Катод	174.13	890.75	0.19	Катод
LTP/LVP/G	136.34	613.26	0.22	Катод	150.15	971.67	0.15	Катод

Примечание. * Под неводной средой мы подразумеваем любой жидкий электролит, применяющийся или рассматривающийся для применения в литий-ионных аккумуляторах, представляющий собой либо раствор соли лития (LiPF6, LiBF4, LiClO4 и др.) в смеси органических растворителей, либо ионную жидкость. Основное отличие от водной среды — расширенный диапазон потенциалов окислительно-восстановительной устойчивости.

от ячейки LVP (1.06e) и графена (0.14e). Наименьшее перераспределение заряда и энергия формирования соответствует композиту LTP/G/LVP, поскольку в данной системе ячейка графена находится между фосфатами и мешает их активному взаимодействию.

Наибольшую квантовую емкость на уровне Ферми демонстрирует композит LTP/G/LVP (1161.35 F/g), чуть меньшую — LVP/LTP/G (1022.17 F/g), наименьшую — LTP/LVP/G (951.63 F/g). При этом трансформация кривой квантовой емкости одинакова для всех композитов: при снижении напряжении от 0 до −2 V значения квантовой емкости резко уменьшаются; при повышении напряжения от 0 до 3 V снижаются не столь значительно. Анализ зависимости поверхностной плотности заряда показал, что рассматриваемые композиты являются катодами, если в роли электролитов выступают жидкие как водные, так и неводные системы.

Обнаружено, что в зависимости от последовательности „укладки“ трех фаз меняется общий уровень Ферми. Упомянутую укладку можно сопоставить с формированием структур ядро-оболочка и контактом внешней оболочки с третьей фазой. Более высокий уровень Ферми среди рассмотренных вариантов для последовательности LVP/LTP/G (−5.39 eV) должен соответствовать улучшению условий для передачи электрона с композита на токоотвод, т. е. его окислению. Наиболее низкий уровень Ферми для последовательности LTP/G/LVP (−6.11 eV) соответствует наибольшим затруднениям окисления. Следующим важным этапом исследования является отслеживание характера изменения уровня Ферми и квантовой емкости при извлечении лития из композитов разной укладки. Такие расчеты могут инициировать эксперименты по сопоставлению свойств трёефазных композитов с разным порядком в укладке.

Финансирование работы

Работа финансировалась Российским научным фондом (проект № 25-22-00290).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] C. Liu, R. Massé, X. Nan, G. Cao. Energy Storage Mater., **4**, 15 (2016). DOI: 10.1016/j.ensm.2016.02.002
[2] 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
[3] J. Xiao, B. Zhang, J. Liu, X. He, Zh. Xiao, H. Qin, T. Liu, Kh. Amine, X. Ou. Nano Energy, **127**, 109730 (2024). DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109730
[4] Z. Guo, X. Qin, Y. Xie, Ch. Lei, T. Wei, Y. Zhang. Chem. Phys. Lett., **806**, 140010 (2022). DOI: 10.1016/j.cplett.2022.140010
[5] A.V. Ushakov, S.V. Makhov, N.A. Gridina, A.V. Ivanishchev, I.M. Gamayunova. Monatsh Chem., **150**, 499 (2019). DOI: 10.1007/s00706-019-2374-4
[6] S. Yu, A. Mertens, R. Schierholz, X. Gao, Ö. Aslanbas, J. Mertens, H. Kungl, H. Tempel, R.A. Eichel. J. Electrochem. Soc., **164** (2), A370 (2017). DOI: 10.1149/2.1151702jes
[7] H. Wang, H. Zhang, Yi. Cheng, K. Feng, X. Li, H. Zhang. Electrochim. Acta, **278**, 279 (2018). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.047
[8] X. Li, N. Wang, T. Su, Y. Chai. Appl. Surf. Sci., **601**, 154285 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154285
[9] X. Wang. Int. J. Electrochem. Sci., **16** (11), (2021). DOI: 10.20964/2021.11.52
[10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77** (18), 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
[11] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. J. Phys. Condens. Matter., **14**, 2745 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302
[12] S. Grimme. J. Comput. Chem., **27**, 1787 (2006). DOI: 10.1002/jcc.20495
[13] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys., **23** (10), 1833 (1955). DOI: 10.1063/1.1740588
[14] В.В. Шунаев, А.А. Петрунин, А.В. Ушаков, О.Е. Глухова. ЖТФ, **94** (3), 372 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57374.314-23
[15] S. Luryi. Appl. Phys. Lett., **52**, 501 (1988). DOI: 10.1063/1.99649