

02

Влияние массовой доли углерода на квантовую емкость двумерных пленок графен/LiCoO₂

© В.В. Шунаев,¹ А.А. Петрунин,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 5 ноября 2025 г.

В окончательном редакции 5 ноября 2025 г.

Принято к публикации 5 ноября 2025 г.

Рассмотрены двумерные пленки на основе графена и оксида лития-кобальта. В рамках метода теории функционала плотности показано, что увеличение массовой доли углерода в композите уменьшает квантовую емкость и удельный заряд на границах рабочих потенциалов электролита в виде ионной жидкости. Проведена оценка перераспределения заряда, согласно методикам Малликена, Вороного и Хиршфилда, по итогам которого сделаны выводы о применимости данных методик для изучаемых систем.

Ключевые слова: графен, оксид лития-кобальта, суперконденсатор, теория функционала плотности.

DOI: 10.61011/JTF.2026.05.62746.305-25

Введение

Химические источники тока, способные к быстрому энергообмену с питаемыми и заряжающими системами, являются критически важными компонентами для развития современного общества [1–3]. Ключевой научной задачей в этом направлении является разработка долговечных и эффективных электродных материалов для различных типов ионных аккумуляторов и суперконденсаторов. В последнее время внимание исследователей привлекает композит на основе графена и оксида лития-кобальта (III) LiCoO₂ (LCO). Данный материал сохраняет свойственные для LCO высокую плотность энергии и теоретическую емкость, в то время как графен обеспечивает механическую стабильность и высокую ионную проводимость. Таким образом, синергия между графеном и LCO значительно повышает общую производительность аккумулятора, его нагрузочную способность и стабильность циклирования [4–6]. Использование тонкопленочной структуры LCO на графене представляет собой стратегически важную архитектурную инновацию по сравнению с объемными катодными материалами. Эта конструкция сводит к минимуму путь диффузии Li⁺ до наномасштаба и обеспечивает полное использование объема активного материала.

Согласно современным представлениям, полная емкость электродного материала есть сумма фарадеевской и нефарадеевской составляющих [7–9]. Фарадеевская составляющая включает в себя соединенные параллельно теоретическую емкость C_F , определяемую по закону Фарадея, а также псевдоемкость C_{PS} , основанную на быстрых обратимых окислительно-восстановительных реакциях. Нефарадеевская составляющая подразумевает электростатический способ заряда и определяется через

емкость двойного слоя C_{EDLS} и квантовую емкость C_Q , которые соединены последовательно. Таким образом, в общем случае полная емкость электродного материала может быть найдена как:

$$C_T = C_F + C_{PS} + \left(\frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDLS}} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Если же заряд электрода происходит без изменения состава, как, например, в суперконденсаторах, то фарадеевская составляющая отсутствует, и формула (1) принимает вид:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDLS}}. \quad (2)$$

Таким образом, первопринципный расчет квантовой емкости электродных материалов с различными топологиями является важным фактором развития отрасли химических источников тока. В настоящей работе планируется численно оценить квантовую емкость и удельный заряд двумерной пленки графен/LCO (G/LCO) с различным числом слоев атомов графена.

Еще одним важным пунктом в изучении систем „графен–металл“ является расчет распределения заряда на атомах. Традиционно используемая в таких расчетах методика Малликена зачастую дает завышенные и не отражающие действительность результаты [10]. В рамках данного исследования будет проведено сравнение зарядов на атомах двумерных пленок (G/LCO), полученных в рамках методик Малликена, Хиршфилда и Вороного.

1. Методология

Поиск равновесного состояния рассматриваемых объектов и расчет их электронной структуры проводился с

помощью метода теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) с функционалом Пердью–Берка–Эрнзерхофа (PBE). Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета SIESTA 5.2.2 [11]. Для лития (Li) и кобальта (Co) использовался базисный набор DZP, в то время как для углерода (C) и кислорода (O) — DZ. Энергия отсечки для сетки в реальном пространстве была установлена на уровне 600 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака $6 \times 6 \times 1$. Ван-дер-ваальсово взаимодействие учитывалось с помощью поправки Гримме DFT-D3.

Элементарная ячейка трехмерного кристалла LCO пространственной группы $R\bar{3}m$ состояла из 12 атомов со следующими размерами и углами периодического ящика: $a = b = 2.88 \text{ \AA}$, $c = 14.36 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Применение поправки Хаббарда для $3d$ -орбиталей атомов кобальта позволило получить ширину запрещенной зоны 2.6 eV, что соответствует экспериментальным данным [12,13].

Квантовая емкость для рассматриваемой структуры определяется формулой

$$C_q = \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) F_T(E - \mu) dE, \quad (3)$$

где e — элементарный заряд, m — масса структуры, $D(E)$ — площадь под кривой плотности электронных состояний в рассматриваемом энергетическом диапазоне, F_T — функция теплового уширения, μ — приложенный потенциал, соответствующий сдвигу уровня Ферми. Поверхностный заряд σ (C/g) можно найти как интеграл от кривой дифференциальной квантовой емкости:

$$\sigma = \int_0^{\mu} C_q^{\text{diff}} d\mu. \quad (4)$$

Согласно методике Малликена, заряд на атоме q_A вычисляется через заряд ядра Z_A , матрицу плотности $P_{\mu\nu}$ и матрицу перекрытия орбиталей $S_{\nu\mu}$:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \frac{S_{\mu\nu} + S_{\nu\mu}}{2}, \quad (5)$$

где μ — индекс орбитали, принадлежащей атому A , а ν — индекс орбитали соседнего атома. Как следует из формулы (5), электронная плотность в области перекрытия орбиталей делится между атомами пополам, что часто приводит к завышению локализации заряда на атомах.

Заряд атома q_A по Хиршфилду определяется через электронную плотность молекулы $\rho(\mathbf{r})$:

$$q_A = Z_A - \int w_A(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6)$$

где $w_A(\mathbf{r})$ — площадь электрона, определяемая как отношение электронной плотности изолированного атома A $\rho_A^0(\mathbf{r})$ к сумме электронных плотностей остальных изолированных атомов в этой точке $\sum_B \rho_B^0(\mathbf{r})$:

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\sum_B \rho_B^0(\mathbf{r})}. \quad (7)$$

Данный элемент методики распределения электронной плотности молекулы является более физически обоснованным, чем простое деление пополам.

Согласно методу плотности деформации Вороного, каждому атому приписывается своя непересекающаяся область, внутри которой находится интеграл плотности деформации:

$$q_A = \int \left(\rho(\mathbf{r}) - \sum_B \rho_B(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \quad (8)$$

Таким образом, подход Вороного основан на геометрическом фундаменте и не зависит от выбора базиса, что значительно снижает численные артефакты.

2. Результаты

На начальном этапе вектор трансляции элементарной ячейки трехмерного кристалла LCO, направленный вдоль оси Z , был принят равным $c = 200 \text{ \AA}$, чтобы исключить межслойное взаимодействие между образцами в результате трансляции. Таким образом, была получена элементарная ячейка двумерной пленки LCO (рис. 1, *a*). Пространственная группа двухатомного графена совпадает с пространственной группой LCO, что значительно упрощает моделирование. Однако параметры решетки двухатомного графена и LCO отличаются (2.46 и 3.08 \AA соответственно). Для согласования параметров решетки проводилось наращивание элементарных ячеек обеих структур. В результате, когда число ячеек LCO оказалось равным 4, а число ячеек графена — 5, их параметры решетки почти совпали (12.32 и 12.30 \AA соответственно). В результате двойной оптимизации суперячейки G/LCO вектора трансляции вдоль осей X и Y оказались равными $a = b = 12.35 \text{ \AA}$ (рис. 1, *b*). Масса одной ячейки LCO составляла ~ 8 масс одного слоя графена, т.е. выполнялось массовое соотношение $m(\text{LCO}):m(\text{G}) = 8:1$. Межслойное расстояние между графеном и LCO оказалось равным 2.24 \AA , что хорошо коррелирует как с данными HRTEM-изображений [6], так и с предыдущими DFT-расчетами [14]. Средняя величина заряда на атомах по Малликену, Вороному и Хиршфилду приведена на рис. 1, *d*. Как видно из рисунка, заряды по Малликену оказываются значительно завышенными по модулю для всех атомов структуры в сравнении с Вороным и Хиршфилдом. Также обращает на себя внимание тот факт, что, согласно Малликену, атомы углерода оказываются электроотрицательными, в то время как согласно методикам Вороного и

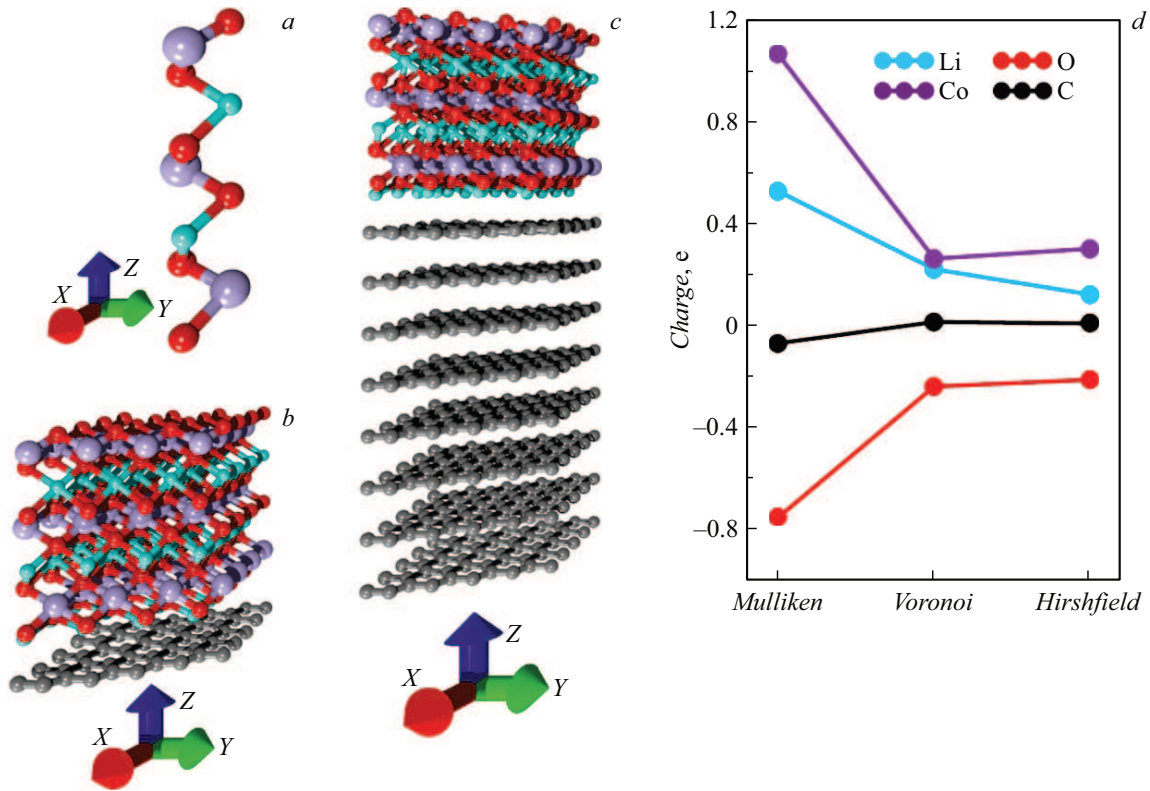


Рис. 1. Атомные структуры: *a* — элементарной ячейки двумерной пленки LCO; *b* — суперъединичной двумерной пленки G/LCO с одним слоем графена ($m(\text{LCO}):m(\text{G})=8:1$); *c* — суперъединичной двумерной пленки G/LCO с восемью слоями графена ($m(\text{LCO}):m(\text{G})=1:1$); *d* — средний заряд на атомах двумерной пленки G/LCO с одним слоем графена согласно методикам Малликена, Вороного и Хиршфилда.

Таблица 1. Основные геометрические и энергетические характеристики двумерной пленки G/LCO с различной массовой долей углерода

$m(\text{LCO}:m(\text{G}))$	E_B , eV	E_F , eV	L , Å	$C_Q(0)$, F/g	$\sigma_A(\text{H}_2\text{O})$, C/g	$\sigma_C(\text{H}_2\text{O})$, C/g	$\sigma_A/\sigma_C(\text{H}_2\text{O})$	$\sigma_A(\text{ИЖ})$, C/g	$\sigma_C(\text{ИЖ})$, C/g	$\sigma_A/\sigma_C(\text{ИЖ})$
8:1	-6.88	-6.82	2.24	245.0	352.8	512.3	0.69 (K)	1398.6	1973.2	0.71 (K)
4:1	-6.70	-7.28	2.31	226.1	311.4	508.8	0.61 (K)	1271.2	1911.5	0.67 (K)
2:1	-5.92	-7.22	2.33	183.6	292.3	471.6	0.62 (K)	1110.6	1766.1	0.63 (K)
1:1	-5.23	-7.15	2.36	113.0	255.0	426.6	0.60 (K)	910.3	1555.8	0.59 (K)

Хиршфилда — положительными. В итоге мы получаем совершенно противоположный эффект взаимодействия LCO и графена. По Малликену, именно графен является акцептором заряда и принимает на себя „колоссальные“ — $3.63e$, а по Вороному и Хиршфилду — графен — заряд теряет ($0.28e$ и $0.57e$ соответственно).

Увеличение массовой доли углерода в композите G/LCO проводилось за счет наращивания числа сло-

Таблица 2. Зависимость величины заряда на атомах углерода от количества слоев графена в двумерной пленке G/LCO

Методика	1	2	4	8
Малликен	-3.62	-3.87	-3.85	-3.80
Вороной	0.28	0.13	0.14	0.14
Хиршфилд	0.57	0.44	0.44	0.44

ев графена. Атомная суперъединичка двумерной пленки G/LCO с восемью слоями графена (т.е. соотношением массовых долей $m(\text{LCO}):m(\text{G})=1:1$) приведена на рис. 1, *c*. В табл. 1 приведены зависимости энергии формирования E_B , уровня Ферми E_F и расстояния между LCO и графеном L от массовой доли углерода. С ростом массовой доли углерода энергия связи по модулю уменьшается, что может указывать на менее прочную связь между слоями графена, чем между графеном и LCO. Еще одной причиной такой зависимости может являться небольшое увеличение расстояния между LCO и верхним слоем графена. При добавлении второго слоя графена заметно резкое смещение уровня Ферми влево, при этом дальнейшее добавление слоев графена смещает уровень Ферми вправо, но не так заметно.

В табл. 2 представлена зависимость величины заряда по Малликену, Хиршфилду и Вороному от числа слоев

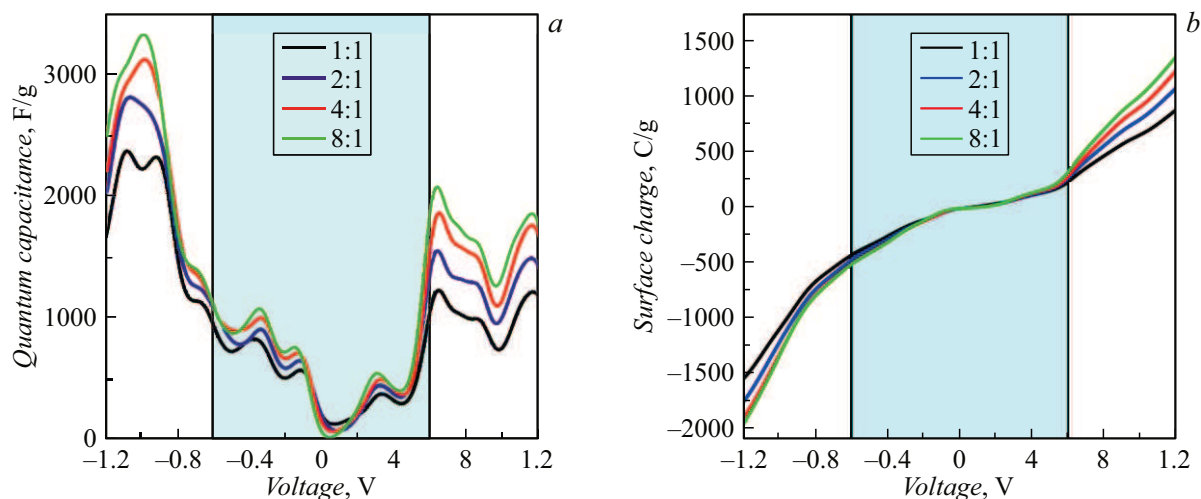


Рис. 2. Квантовая емкость и удельный заряд двумерных пленок G/LCO в зависимости от массового соотношения компонентов $m(\text{G}):m(\text{LCO})$.

графена. Снова обращает на себя внимание полное несоответствие зарядов по Малликену более физическим методикам. Согласно методике Вороного, добавление второго слоя снижает число перетекаемого на оксид лития-кобальта заряда примерно в два раза; согласно методике Хиршфилда, добавление второго слоя также снижает обмен зарядом, но уже не так значительно. Дальнейшее увеличение слоев графена не сказывается на величине перетекаемого заряда как по Вороному, так и по Хиршфилду.

Графики квантовой емкости и удельного заряда двумерной пленки G/LCO в зависимости от числа слоев графена представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, в области 0 V наблюдается небольшое увеличение квантовой емкости с ростом числа слоев графена (табл. 1), обусловливаемое вкладом, вносимым графеном в плотность электронных состояний рядом с уровнем Ферми. Однако ближе к границам электрохимического окна для воды ($\pm 0.6 \text{ V}$) квантовая емкость композита с ростом массовой доли углерода уменьшается (рис. 2, *a*). При этом на отрезке $0.5 < U < 0.6 \text{ V}$ наблюдается резкое увеличение квантовой емкости, свидетельствующее о максимально высокой скорости заряда в данном диапазоне. В левой и правой границах рабочих потенциалов для ионной жидкости (ИЖ) (табл. 1) ($\pm 1.2 \text{ V}$) тенденция к снижению квантовой емкости с увеличением числа слоев графена усиливается. На основании графика зависимости удельного заряда от напряжения можно сделать вывод о предпочтительности того или иного материала в качестве катода или анода для химического источника тока. Если модуль заряда на левой границе рабочего диапазона электролита (σ_C) заметно больше, чем на правой (σ_A), то материал является катодом (С в табл. 1), в противном случае — анодом. Как видно из табл. 1, рассмотренные нами суперъчейки двумерных пленок G/LCO проявляют ярко выраженные катодные свойства в рабочих окнах воды и ионной

жидкости ($\sigma_A/\sigma_C < 0.71$) вне зависимости от массового соотношения компонентов.

Заключение

В рамках метода теории функционала плотности впервые получены атомные суперъчейки двумерных пленок G/LCO с различным массовым соотношением компонентов, регулируемым количеством слоев графена. Формирование всех рассмотренных ячеек носило экзотермический характер. Расчет зарядов на атомах различными методиками показал, что величины зарядов по Малликену являются сильно завышенными в сравнении с зарядами по Вороному и Хиршфилду. Таким образом, именно последние две методики стоит рассматривать при расчете перераспределения зарядов на атомах для подобных систем. Наши расчеты показали, что квантовая емкость двумерных пленок G/LCO возрастает в окрестности 0 V с 113.0 F/g при одном слое графена и массовой концентрации $m(\text{LCO}):m(\text{G}) = 8:1$ до 245.0 F/g при восьми слоях графена и массовой концентрации $m(\text{LCO}):m(\text{G}) = 1:1$. При приближении к рабочим диапазонам ионной жидкости $\pm 1.2 \text{ V}$ квантовая емкость падает с увеличением массовой доли углерода. Согласно полученным графикам зависимости плотности поверхностного заряда от напряжения, все рассмотренные нами композиты предпочтительно являются катодами для суперконденсаторов, если в роли электролита выступают вода или ионная жидкость.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.R. Ngoy, V.T. Lukong, K.O. Yoro, J.B. Makambo, N.C. Chukwuati, C. Ibegbulam, O. Eterigho-Ikelegbe, K. Ukoba, T.-C. Jen. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **223**, 115971 (2025). DOI: 10.1016/j.rser.2025.115971
- [2] R.G. Ashfaq, M. Arshad, S. Siddique, A. Abrar, S.A. Shah, M. Nurullah, S. Altin. *Mater. Chem. Phys. Sustain. Energy*, **4**, 100036 (2025). DOI: 10.1016/j.macse.2025.100036
- [3] E. Feyzi, M. Rezaei, A. Nekahi, A. Kumar, M.B. Armand, K. Zaghbi. *Energy Storage Mater.*, **79**, 104348 (2025). DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104348
- [4] D. Chao, L. Wang, W. Shen, S. Guo. *J. Alloys Compd.*, **785**, 557 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.126
- [5] C. Zhang, J. Lou, J. Li, J. Song, Z. Qi, S. Huo, Y. Lin, F. Yang, L. Liu. *Appl. Surf. Sci.*, **657**, 159769 (2024). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159769
- [6] W. Nan. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2655**, 012012 (2023). DOI: 10.1088/1742-6596/2655/1/012012
- [7] J. Wen, W. Zhang, L. Zhang, X. Zhang, Y.-X. Yu. *Chem. Phys. Lett.*, **775**, 138666 (2021). DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138666
- [8] A.J. Pak, E. Paek, G.S. Hwang. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 19741 (2013). DOI: 10.1039/C3CP52590B
- [9] S. Ghosh, S.K. Behera, A. Mishra, C.S. Casari, K.K. Ostrikov. *Energy Fuels*, **37**, 17836 (2023). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c02714
- [10] B. Wang, S.L. Li, D.G. Truhlar. *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, 5640 (2014). DOI: 10.1021/ct500790p
- [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] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. Groot, T.S. Turner. *Phys. Rev. B*, **44**, 6090 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.6090
- [13] J.M. Rosolen, F. Decker. *J. Electroanal. Chem.*, **501**, 253 (2001). DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00536-2
- [14] Q. Liang, K. Jiang, B. Peng, R. Zhao, Q. Luo. *Chem. Phys. Lett.*, **851**, 141189 (2024). DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141489