

УДК 539.22

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО ДРЕЙФА ИОНОВ ЛИТИЯ ЧЕРЕЗ ГРАФЕНОВЫЕ МЕМБРАНЫ

© 2016 г. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

E-mail: galashev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 02.09.2014 г.

Методом молекулярной динамики исследован дрейф ионов Li^+ под действием электрических взаимодействий в плоском канале, образованном листами графена, и ячейке, разделенной двумя графеновыми мембранами с порами разного типа. По характеру динамики иона, а также его воздействию на физические свойства листов графена определен оптимальный размер зазора плоского канала. Комплект графеновых листов с бивакансиями показал наилучшую пропускную способность ионов лития среди шести наборов мембранных пар. Установлено влияние проходящих через мембрану ионов на кинетические характеристики графеновых мембран.

DOI: 10.7868/S0040364415050129

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросы массопереноса в пористой среде остро затрагивают сферу интенсивно разрабатывающихся энергосберегающих систем нового поколения. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование, выполненное на трехмерных элементарных ячейках с периодическими граничными условиями для комбинированной системы, представляющей материал в виде анод–электролит–катод, дает коэффициенты диффузии литий-ионов в твердой углеродной фазе в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-9} $\text{см}^2/\text{с}$ [1]. Наличие изогнутых каналов в моделируемой аморфной фазе углерода замедляет диффузию ионов лития и приводит к более высокой емкости литиевой батареи, чем батареи на основе графита.

Традиционно используемые как электроды в литий-ионных батареях графитовые материалы дают низкую емкость из-за ограниченного количества мест хранения ионов Li внутри sp^2 гексагональной структуры [2]. Теоретическая удельная емкость графита (которая достигается путем формирования соединений внедрения LiC_6) составляет 372 мА ч г^{-1} [3]. Графит является широко используемым анодным материалом для Li -батарей из-за его высокой кулоновской эффективности и стабильности циклов [3]. Поэтому анод, применяющийся в большинстве литий-ионных аккумуляторов, выполняется на основе графита, между слоями которого хранится до одного Li^+ на каждые шесть атомов углерода [4]. Из-за предела мощности, определяемого графитом, плотность энергии литий-ионного аккумулятора не может удовлетворять требованиям портативных элект-

ронных устройств. Если вместо графита использовать графен, то ожидаемая емкость углеродного материала возрастает до $500\text{--}1100 \text{ мА ч г}^{-1}$. В работе [5] методом квантовой молекулярной динамики установлено существенное влияние электронно-дырочной плазмы углеродного электрода на емкость системы.

Особые характеристики графена наследуются его специфической структурой, где атом или ион Li хранится в поверхностных и краевых областях [6]. В процессе интеркаляции Li передает свой $2s$ -электрон атомам углерода, где он будет находиться между углеродными листами. Высокая емкость двухмерного углеродного материала создает возможность для вставки лития в “углубления” на плоскости материала [7], адсорбции лития на каждой стороне углеродного листа [8], связывания лития так называемым “ковалентным” соединением [7] и связывания лития на гидрированных краях графеновых фрагментов [9, 10]. Ионы лития могут адсорбироваться на обеих сторонах графеновых листов, которые сложены в виде карточного домика, что приводит к двум слоям лития для каждого листа графена с теоретической мощностью 744 мА ч г^{-1} за счет формирования Li_{12}C_6 [7, 11, 12]. О циклах зарядки/разрядки (с емкостью 540 мА ч г^{-1} в первом цикле) в заполненных Li графеновых нанолитах сообщалось в [13, 14]. Рассматривалась также емкость графена, легированного Li^+ с целью хранения водорода [15–18]. Делались попытки изменения структуры Li осаждающих слоев, чтобы адсорбировать большее количество атомов Li [6]. Взаимодействие между Li^+ и графитовой поверхностью исследова-

но теоретически с использованием для адсорбции лития небольших углеродных кластеров. В случае образования создаваемого бензольным кольцом ковалентного соединения в неупорядоченном углероде предсказуемая емкость достигала 1116 мА ч г^{-1} [3]. Расчеты энергии связи Li^+ с кластером $\text{C}_{32}\text{H}_{18}$, выполненные с помощью теории функционала плотности, показали, что ион Li^+ преимущественно связан с краями кластера [19]. Li^+ -содержащие края кластера C_{96} оказываются более стабильными, чем его основная масса [20]. В работе [21] сделана оценка минимального расстояния между листами графена, при котором возможно перемещение иона Li^+ , а следовательно, увеличение емкости щелочной батареи. Это расстояние, полученное на основании статической модели с леннард-джонсовским (ЛД) $\text{Li}-\text{C}$ -взаимодействием, составляет 5 \AA .

Цель настоящей работы — изучить возможность использования дефектного графена в качестве элементов анода литий-ионных батарей, основываясь на прохождении ионами лития спаренных листов графена через моновакансии, бивакансии, тривакансии и гексавакансии.

1. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В первой части исследования определяется межплоскостное расстояние h , при котором возможно перемещение иона Li^+ , внедренного между двумя графеновыми листами, в динамической модели. Молекулярно-динамические расчеты выполнялись со значениями $h = 5.0, 5.5, 6.0$ и 6.5 \AA . Первое из этих значений совпадает с соответствующей характеристикой, полученной в статической модели [21]. Чтобы сопоставить результаты механического воздействия движущегося в постоянном электрическом поле иона на листы графена, образующие плоский канал, изначально ион помещался внутрь канала на расстоянии $\sigma_{\text{Li-C}}^{\text{LJ}} = 2.473 \text{ \AA}$ ($\sigma_{\text{Li-C}}^{\text{LJ}}$ — параметр потенциала Леннарда-Джонса) от фронтальной границы щели (плоскости, перпендикулярной направлению ox). Когда первоначально ион Li^+ находился на таком же расстоянии перед фронтальной границей щели, т.е. вне канала, он не мог войти в этот канал под действием поля с напряженностью 10^3 В/м , вычерчивая петли перед его входом.

Вторая часть работы посвящена моделированию цикла зарядки щелочной батареи, в которой используются два параллельных листа дефектного графена. Дефекты в этом случае представлены моновакансиями, бивакансиями и тривакансиями по девять в каждом листе, а также гексавакансиями по шесть на листе, состоящем из 406 атомов C . Дефекты в каждом листе графена имеют

приблизительно равномерное регулярное распределение. Однако для смежных листов графена дефекты постоянно смещены, препятствуя прямому прохождению ионов Li^+ через смежные листы.

В начальный момент времени нижняя часть ячейки с помощью генератора случайных чисел заполнялась десятью ионами Li^+ , каждый из которых имел электрический заряд $+1.0e$, где e — элементарный электрический заряд. Направленное движение ионов (вверх) обеспечивалось положительным электрическим зарядом $+10e$ нижнего основания ячейки и отрицательным зарядом $-10e$ верхнего основания. Каждый из этих зарядов создавался десятью одинаковыми точечными зарядами. Такой виртуальный конденсатор воздействовал на модельную ячейку в течение первых четырех млн временных шагов $\Delta t = 2 \times 10^{-16} \text{ с}$. Будем называть этот процесс “зарядкой”. Для усиления хаотизации перемещения ионов по ячейке применялось воздействие блуждающих электрических зарядов (положительных на нижнем основании ячейки и отрицательных на верхнем основании). Блуждание зарядов по основаниям модельной ячейки достигалось с помощью генератора случайных чисел, изменяющего местоположения зарядов на каждом временном шаге. После четырех млн временных шагов ионы Li^+ , достигшие верхнего основания ячейки, теряли свой электрический заряд. Затем в течение восьми млн временных шагов (“разрядки”) в отсутствие электрических зарядов на торцах ячейки постоянное электрическое поле 10^3 В/м перемещало ионы Li^+ в обратном направлении.

Описание детальных взаимодействий в графене основывается на широко используемом потенциале Терсоффа [22], который, однако, как и более современный REBO-потенциал, не способен адекватно отображать химические реакции в различных средах [23]. Потенциал Терсоффа основывается на концепции порядка связи. Потенциальная энергия между двумя соседствующими атомами i и j записывается как

$$V_{ij} = f_{\text{C}}(r_{ij}) [A \exp(-\lambda^{(1)} r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\lambda^{(2)} r_{ij})],$$

$$f_{\text{C}}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R^{(1)}) / (R^{(2)} - R^{(1)})], & R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0, & r_{ij} > R^{(2)}, \end{cases}$$

где b_{ij} — многочастичный параметр порядка связи, описывающий, как создается энергия образования связи (притягательная часть V_{ij}) при локальном атомном размещении благодаря присутствию других соседствующих атомов. Потенциальная энергия является многочастичной

функцией положений атомов i, j и k и определяется параметрами

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/(2n)},$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}),$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2]}.$$

Здесь ξ – эффективное координационное число, $g(\theta_{ijk})$ – функция угла между r_{ij} и r_{ik} , которая стабилизирует тетраэдрическую структуру. В основном были использованы параметры потенциала Терсоффа для углерода из работы [22], но увеличено до 0.23 нм расстояние ковалентного связывания и включено дополнительное слабое притяжение при $r > 0.23$ нм, задаваемое потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД) с параметрами работы [24]. Для устранения результирующего вращательного момента в каждом узле графенового листа исключалась вращательная компонента силы, создаваемой атомами смежных узлов. Аналитическая форма локального вращательного потенциала взаимодействия дана в работе [24]. Взаимодействие Li^+ –С моделировалось с помощью обычного ЛД-потенциала с использованием параметров работы [21].

Водородной физиосорбции подвергались места сосредоточения атомов С с оборванными связями, т.е. атомы вокруг вакансии и атомы на краях графенового листа. В данном случае особый интерес представляли атомы С, формирующие вакансии. Известно, что при физиосорбции стабильным положением атома Н является его нахождение над атомом С на расстоянии $r_{\text{CH}} = 1.13 \text{ \AA}$ [25]. Для атомов С, соседствующих с атомами Н, наблюдается также увеличение межатомного расстояния r_{CC} с 1.415 \AA (до гидратирования) до 1.485 \AA (после гидратирования). Образующиеся вокруг вакансии группы СН будем рассматривать в рамках объединенной схемы. Эта схема хорошо исследована в молекулярном моделировании при развитии передаваемых силовых полей, используемых для предсказания термодинамических свойств сложных молекул [26, 27]. Взаимодействие между СН-группами осуществляется через ЛД-потенциал с параметрами работы [28]. Взаимодействие между ионами Li^+ и СН-группами определялось леннард-джонсовским и кулоновским вкладом, как и взаимодействие между ионами Li^+ . Между ионами Li^+ и атомами С также существует ЛД-взаимодействие, параметры которого определены в работе [21]. Правило Бергло–Лоренца использовано для определения ЛД-параметров С–СН- и Li^+ –СН-взаимодействий.

Прохождение ионов Li^+ через поры в мембранах подвергалось специальному контролю. Пере-

сечение ионом мембраны допускалось только в точке (на ее плоскости), которая попадает в окружность эффективного радиуса той или иной поры. Нахождению ионом пор способствовало присутствие дробных электрических зарядов на периметре этих пор. Заряды были приписаны как СН-связям, так и такому же количеству случайно выбранных свободных атомов, находящихся на границе пор. Число СН-связей соответствовало числу ближайших соседей (из С-атомов) до центра поры. Так, в случае моновакансий таких связей было три, для бивакансий – четыре, тривакансий – пять, гексавакансий – шесть. СН-группа описывалась по одноатомной схеме [28]. Положительные заряды СН-групп и отрицательные заряды свободных от водорода атомов С на краях пор имели флуктуирующую природу и задавались генератором случайных чисел. Максимальный заряд для СН-группы ($+0.35e$) создавал для движения иона Li^+ кулоновский потенциал, соответствующий величине энергетического барьера для диффузии атома Li на листе графена через вершины атомов С [29]. Расчеты методом теории функционала плотности указывают на знакопеременный характер колебания величины заряда атомов, находящихся в окрестности пор графенового листа [30]. Флуктуирующие заряды q_{CH} СН-групп и $q_{\text{С pore}}$ атомов С в нашей модели изменялись в интервале $-0.35 \leq q_{\text{CH}} \leq 0.35e$. Параметры всех используемых потенциалов, значения и число зарядов, присутствующих в системе, сведены в табл. 1.

Температура в модели поддерживалась постоянной благодаря применению термостата Берендсена с константой связывания $\tau = 4 \text{ фс}$ [31]. Из-за медленного обмена кинетической энергией поддерживаемая температура не соответствовала заданной (300 К). Движение иона Li^+ в плоском канале моделировалось с подвижными атомами С в графеновых листах. Моделирование прохождения ионов лития через графеновые мембраны выполнено с неподвижными атомами С. Это приближение не могло существенно отразиться на конечном результате из-за высокой жесткости С–С-связей и вместе с тем позволило существенно ускорить расчет, длительность которого была $\sim 78 \text{ ч}$. Ввиду слишком медленной диффузии ионов Li^+ их просачивание через пористую среду при молекулярно-динамическом моделировании системы, представляющей структуру “анод–электролит–катод”, непосредственно не исследовано [1].

Коэффициент самодиффузии рассчитывается через средний квадрат смещения атомов $\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle$ [25]

Таблица 1. Параметры потенциалов Терсоффа (для углерода) и Леннарда-Джонса, величина и число зарядов в системе

Параметры	Углерод	Взаимодействия	σ , Å	ϵ , эВ
A , эВ	1.3936×10^3	C–C	3.400	0.00284
B , эВ	3.4674×10^2	Li–Li	1.506	0.71597
$\lambda^{(1)}$, Å ⁻¹	3.4879	Li–C	2.473	0.00433
$\lambda^{(2)}$, Å ⁻¹	2.2119	Li–CH	2.638	0.05327
β	1.5724×10^{-7}	C–CH	3.535	0.04554
n	7.2751×10^{-1}	CH–CH	3.7700	0.00396
c	3.8049×10^4	Заряды	Величина заряда, e	Число зарядов
d	4.384	$q_{\text{Li}^+}(q_{\text{Li}})$	+1(0)	10
h	-0.57058	q_{lb}	+1	10
$R^{(1)}$, Å	1.8	q_{hb}	-1	10
$R^{(2)}$, Å	2.3	q_{CH}	0...+0.35	54–90
–	–	$q_{\text{С pore}}$	-0.35–0	54–90

$$D = D_{xy} + D_z = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\Gamma t} \langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle_n,$$

где $\Gamma = 3$ – размерность пространства. Через $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по времени, n – число временных интервалов для определения $\langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle$. Временное среднее здесь определялось путем усреднения 20 кривых, каждая из которых рассчитана на интервале 40 пс (или $200000\Delta t$). Переход к пределу $t \rightarrow \infty$ для МД-моделей невозможен, но в этом и нет необходимости, так как случайные блуждания ограничены размером системы L , а вероятность того, что размер случайного блуждания превысит L , имеет порядок величины $L/(\bar{v}\sqrt{t})$ [32], где \bar{v} – средняя скорость частицы в системе. В случае “зарядки” $t = 800$ пс, тогда гипотетическая вероятность такого события ≈ 0.001 . Величина D , как правило, усредняется по временным отрезкам, включающим большое число столкновений (до сотен).

Для расчета напряжений, возникающих при движении ионов Li^+ в графене, лист графена разбивался на элементарные площадки. При расчете таких напряжений учитывались только вклады, обусловленные Li^+ –C-взаимодействиями. Атомные напряжения $\sigma_J^i(l)$ на элементарной площадке с номером l для каждого из направлений x , y , z с текущим индексом J определяются путем вычисления кинетических энергий атомов на этой площадке и проекций сил f_J^i , действующих на l -площадку со стороны всех других атомов:

$$\sigma_J^i(l) = \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (m v_J^i v_J^i) \right\rangle + \frac{1}{S_l} \left\langle \sum_i^k (f_J^i) \right\rangle,$$

где k – количество атомов на l -площадке; Ω – объем, приходящийся на атом; m – масса атома; v_J^i – J -проекция скорости i -атома; S_l – площадь l -площадки. Сжимающие напряжения при таком определении могут иметь знак “+” и “–” в соответствии с направлениями сил f_J^i . В этом состоит отличие микроскопического напряжения $\sigma_J^i(l)$ от макроскопического $\bar{\sigma}_J < 0$.

Полученная при $T = 300$ К полная энергия свободного однолистного графена равна -7.02 эВ, что согласуется с квантово-механическим расчетом (-6.98 эВ) [33]. Известно, что незаряженный атом лития адсорбируется в окрестности вакансии на графене, связываясь с поверхностью даже с еще большей энергией, чем энергия когезии лития (0.36 эВ/атом). Рассчитанная в рамках теории функционала плотности энергия связи атомарного водорода с дефектным графеном составляет 0.875 эВ/атом [34]. В отдельном МД-расчете получена энергия связи атома Li с графеном, содержащим бивакансии, оцениваемая как ~ 0.4 эВ/атом. Знакопеременный флуктуирующий заряд вблизи пор на графене позволяет ионам лития преодолевать такой энергетический барьер и не задерживаться вблизи дефектов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Траектории иона Li^+ , предварительно помещенного внутрь созданного между плоскостями

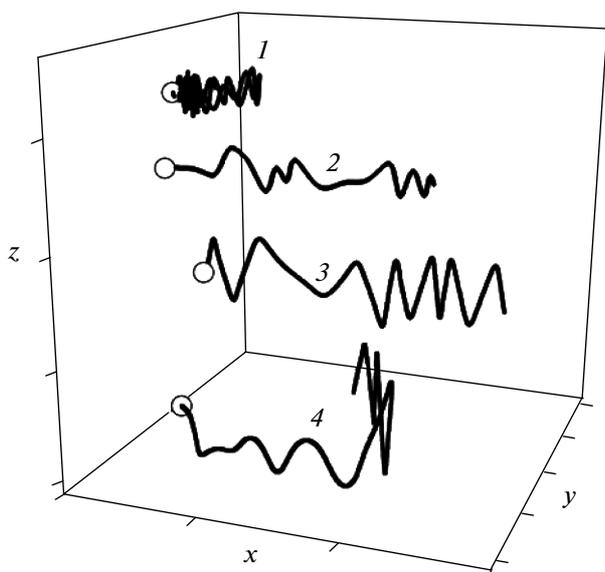


Рис. 1. Траектории движения иона лития в плоском графеновом канале с зазором: 1 – 5.0 Å, 2 – 5.5, 3 – 6.0, 4 – 6.5.

графена канала и совершающего движение под действием постоянного электрического поля 10^3 В/м, показаны на рис. 1. Начальная точка траектории условно обозначена кружком. При минимальном зазоре (5.0 Å) ион продвигается вдоль поля на слишком короткое расстояние. Его траектория имеет вид квазисинусоиды с небольшой амплитудой колебаний. Размах колебаний сдерживается листами графена, формирующими плоский канал. При зазоре 5.5 Å помещенный внутрь канала ион Li^+ проходит довольно значительное расстояние (~ 15 Å) с небольшими поперечными аperiодическими осцилляциями, но тем не менее застревает в нем, испытывая сильное торможение со стороны графеновых плоскостей. Еще большее увеличение зазора (до 6.0 Å) создает возможность для прохождения ионом всего канала. На поступательное движение иона накладываются аperiодические колебания, частота которых увеличивается по мере продвижения к выходу из канала. Амплитуда этих колебаний заметно больше, чем в предыдущем случае. В конечном итоге ион покидает канал. Дальнейшее расширение зазора (до 6.5 Å) приводит к существенному изменению траектории перемещения иона Li^+ по каналу. Совершая аperiодические колебания, ион продвигается по каналу только до определенной точки, где его траектория делает резкий поворот, и дальнейшее осциллирующее движение иона происходит в направлении, не сильно отклоняющемся от диагонали листа графена. С точки зрения эффективного управления движением иона по каналу с помощью постоянного электрического поля 10^3 В/м наиболее целе-

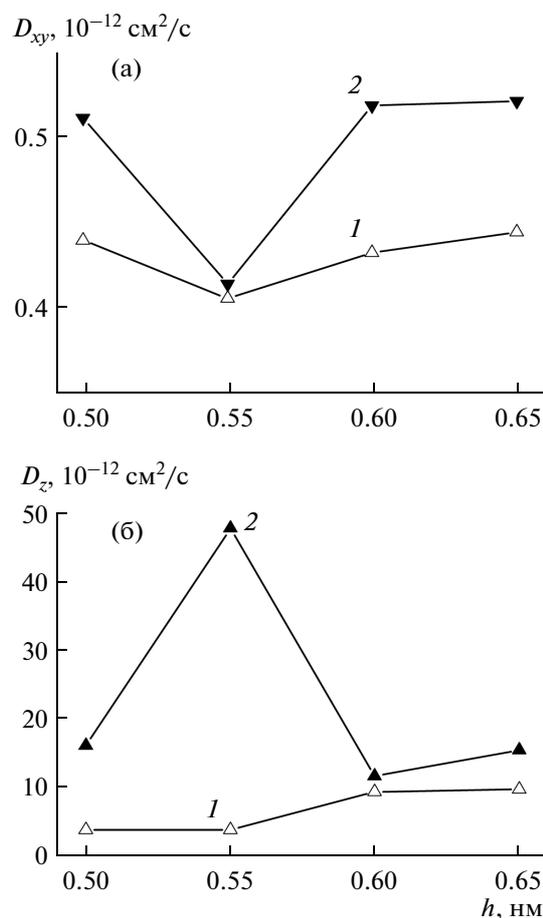


Рис. 2. Коэффициенты горизонтальной (а) и вертикальной (б) подвижности атомов графена в нижнем (1) и верхнем (2) листах, формирующих плоский канал; движение иона лития начато внутри канала.

сообразно использовать зазор между листами графена 6.0 Å.

Молекулярно-динамическое моделирование нагрева пленок металла (Al, Ni) на двухслойном графене выявило связанное с ростом температуры увеличение подвижности при вертикальных перемещениях атомов С в одном листе графена за счет снижения соответствующей подвижности в другом листе [35, 36]. Таким образом, присутствие металла связывает динамику атомов в параллельных листах графена. Поэтому можно ожидать, что и наличие в плоском канале иона Li^+ будет оказывать заметное воздействие на динамические и механические свойства листов графена, образующих этот канал.

Горизонтальная (D_{xy}) и вертикальная (D_z) подвижности атомов С в нижнем 1 и верхнем 2 листах графена для различных значений h представлены на рис. 2. При зазоре $h = 5.5$ Å наблюдается наиболее низкое значение D_{xy} в верхнем листе, которое компенсируется самым высоким среди пред-

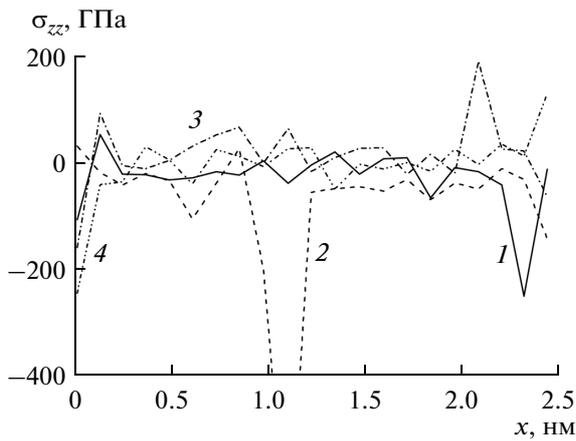


Рис. 3. Распределение усредненного по обоим листам графена напряжения $\sigma_{zz}(x)$ вдоль оси ox (“зигзаг”-направление), совпадающей с направлением напряженности электрического поля, для различных зазоров: 1 – 5.0 Å, 2 – 5.5, 3 – 6.0, 4 – 6.5.

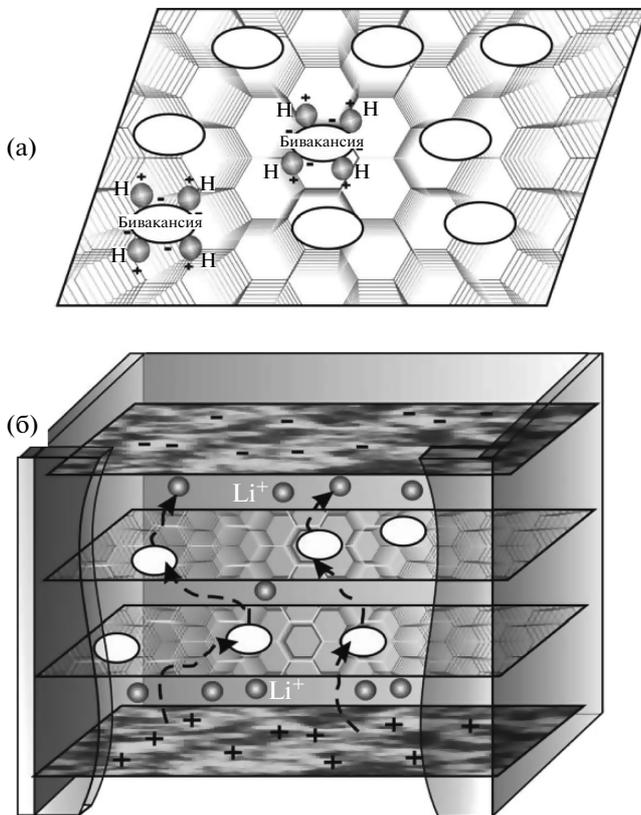


Рис. 4. Схемы мембраны (а) и базовой ячейки (б): Н – представляемые одноатомной схемой СН-группы; атомы С не показаны; эллипсы отражают бивакансии; знаки “+” и “-” – положительные и отрицательные заряды; стрелками обозначен дрейф ионов Li^+ .

ставленных значением D_z . На фоне сильных колебаний величин D_{xy} и D_z для верхнего листа изменение этих характеристик для нижнего листа

выглядит незначительным. Примечательно, что величины D_{xy} и D_z для зазора 6.0 Å сопоставимы с аналогичными характеристиками при $h = 5.0$ Å, а в половине случаев имеют даже более низкие значения, хотя перемещения по каналу самого иона Li^+ при таких зазорах резко контрастируют.

Разбиение листов графена на площадки, содержащие ряды атомов направления “кресло”, позволяет рассмотреть распределение компонент тензора напряжений вдоль направления “зигзаг” в графене. При движении иона Li^+ по каналу наиболее значимой компонентой тензора напряжений в плоскости листов графена является σ_{zz} , определяемая силами вертикального направления. Для находящегося в вакууме двухслойного графена функция $\sigma_{zz}(x)$ имеет амплитуду колебаний, не превышающую ± 50 ГПа [35, 36]. При движении иона Li^+ между листами графена амплитуда вибраций функции $\sigma_{zz}(x)$ может в несколько раз превышать эту величину (рис. 3). Особенно сильная флуктуация величины σ_{zz} наблюдается при зазоре 5.5 Å в окрестности значения $x = 1.1$ нм (кривая 2). Наиболее сильные флуктуации для других значений h характеризуются достаточно близкими величинами, заметно уступающими случаю $h = 5.5$ Å. При $h = 5.5$ Å получено наибольшее суммарное напряжение σ_{zz} в графене (-1.03 ГПа), которое попадает в диапазон релаксации соответствующего напряжения ($-3...+1.8$ ГПа), создаваемого при прогибе графеновой ленты [37]. Таким образом, с точки зрения преодоления ионом Li^+ наибольшего пути при минимальном влиянии на физические свойства листов графена, наиболее приемлемым выглядит зазор 6.0 Å.

Именно такой зазор между графеновыми листами выбран для моделирования движения иона Li^+ через пористые мембраны. Схема базовой ячейки представлена на рис. 4. В верхней части рисунка схематично, не выделяя атомы С, показана одна из используемых графеновых мембран. Поры в верхней мембране смещены на величину, не превышающую период решетки графена, с тем чтобы избежать прямого вертикального прохождения ионом Li^+ сразу двух мембран. Типы нижней и верхней мембраны могли быть как одинаковыми, так и разными. Номера базовых ячеек, различающихся типом используемых мембран, а также установившиеся в модели температуры приведены в табл. 2. Таким образом, каждая из шести базовых ячеек была разбита на три камеры, имеющие одинаковые высоты 0.6 нм: нижнюю, среднюю (заключенную между графеновыми мембранами) и верхнюю.

Метод МД сохраняет ньютоновскую динамику только на временах, меньших t_m^d , где t_m^d определяет

Таблица 2. Варианты набора мембран в базовой ячейке (типы и число вакансий и количество атомов С в нижней и верхней мембранах) и установившиеся температуры

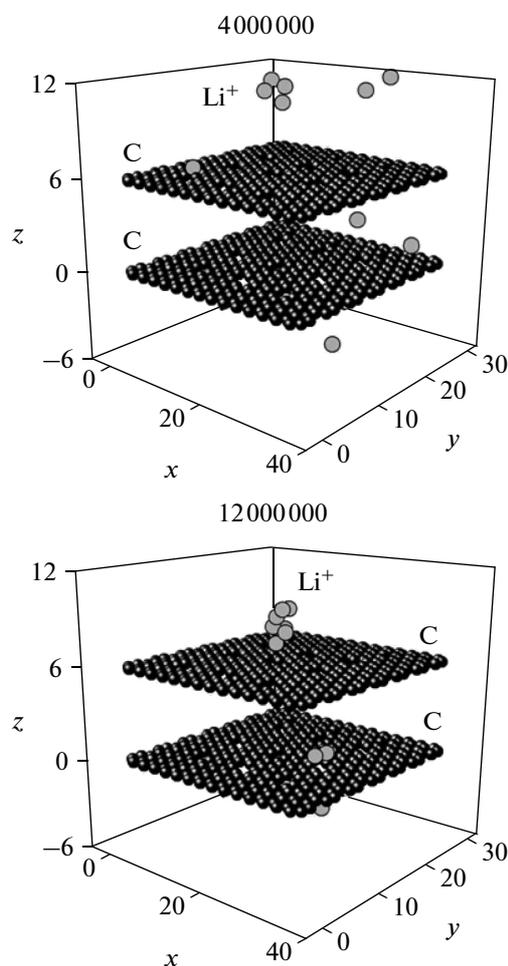
Варианты	1	2	3	4	5	6
Тип и число пор в нижней мембране	моновакансии 9	бивакансии 9	тривакансии 9	бивакансии 9	тривакансии 9	гексавакансии 6
Тип и число пор в верхней мембране	бивакансии 9	тривакансии 9	гексавакансии 6	бивакансии 9	тривакансии 9	гексавакансии 6
Число атомов С в нижней мембране	397	388	379	388	379	370
Число атомов С в верхней мембране	388	379	370	388	379	370
T, K	311.5	312.5	312.8	311.6	313.9	298.8

временной интервал, на протяжении которого решение системы уравнений Ньютона для равновесных систем близко к точному [38]. Оценка t_m^d по поведению автокорреляционной функции скорости [38] приводит к значению $\sim 10\text{--}15$ пс, которое много меньше полного времени “зарядки” (800 пс). Поэтому на поведение ионов Li^+ в течение наблюдаемого времени в значительной степени влияют стохастические корреляции. Стохастизация усиливается присутствием флуктуирующих зарядов как на основаниях базовой ячейки, так и в окрестности мембранных пор. Это сближает используемый метод с методом Монте-Карло и позволяет получить картину диффузии ионов через пористую среду. Исследуемая в работе система не является изолированной, и полная энергия в ней не сохраняется.

Наилучший результат прохождения ионов Li^+ через мембраны достигнут в варианте 4. В этом случае девять из десяти ионов достигли верхнего основания ячейки после четырех млн временных шагов, а один ион к этой же временной отметке был остановлен нижней мембраной. В наихудшем варианте 2 через четыре млн временных шагов обнаруживается шесть ионов Li^+ непосредственно около верхнего основания ячейки, один ион только что успел просочиться через пору второй (верхней) мембраны, два иона прошли первую мембрану, а еще один ион так и остался в нижней камере ячейки (рис. 5). К окончанию процесса “зарядки” в остальных случаях в верхней камере присутствует семь ионов Li^+ , а в нижней камере больше всего ионов (два) остается в варианте 1 набора мембран. Последний факт объясняется трудностью прохождения ионов Li^+ через моновакансии.

Коэффициенты подвижности ионов Li^+ как в горизонтальных (D_{xy}), так и в вертикальном (D_z) направлениях имеют тенденцию к уменьшению после первого одного млн временных шагов про-

цесса “зарядки” или $n = 5$ (рис. 6). Заметим, что интервальные значения D_{xy} и D_z изменяются с еще большей скоростью. Однако на начальном

**Рис. 5.** Базовая ячейка с набором мембран варианта 2 в моменты времени, соответствующие 4 и 12 млн временных шагов: координаты атомов представлены в ангстремах.

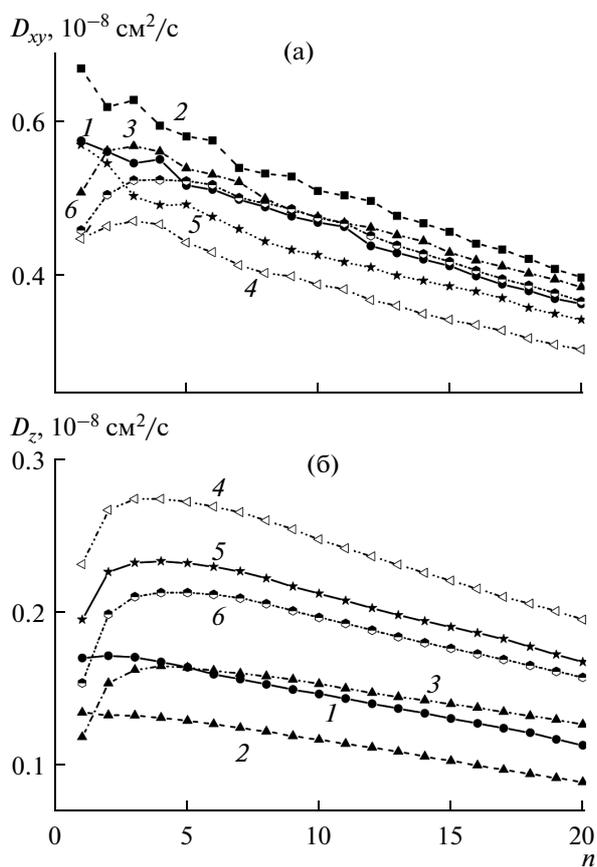


Рис. 6. Горизонтальная (а) и вертикальная (б) компоненты коэффициента подвижности ионов Li^+ для вариантов 1–6 используемых наборов мембран, представленных в табл. 2.

этапе “зарядки” для разных вариантов сочетания графеновых мембран коэффициент D_{xy} может как увеличиваться, так и уменьшаться (рис. 6а), тогда как коэффициент D_z на этом этапе “зарядки” в четырех случаях из шести возрастает. Только для варианта 2 имеет место устойчивое снижение величины D_z , и на начальном этапе расчета наблюдается слабое кратковременное увеличение этого коэффициента для варианта 1. Очевидно, начальный подъем коэффициентов D_{xy} и D_z связан с приобретением ионами определенного уровня энергии за счет взаимного отталкивания, а также обусловлен расширением объема миграции вследствие их способности прохождения через мембраны. Последующее устойчивое снижение этих коэффициентов происходит из-за постепенного сокращения доступного для миграции объема, вызванного приближением ионов к верхнему основанию ячейки и малой вероятностью их движения в обратном направлении. Наибольшие значения величины D_{xy} и наименьшие значения D_z обнаруживаются для системы с набором мем-

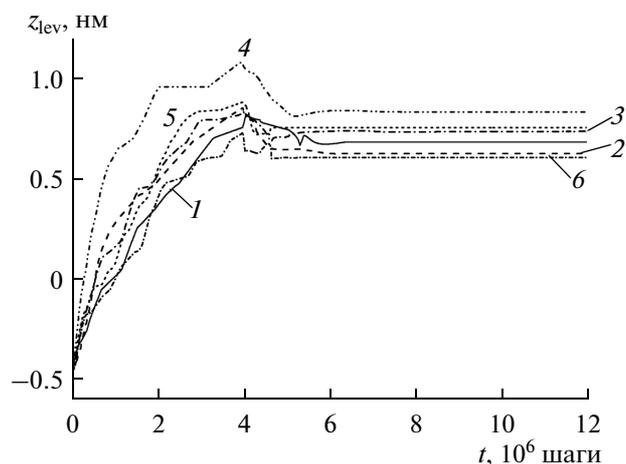


Рис. 7. Средний уровень поднятия ионов Li^+ в базовой ячейке для вариантов 1–6 используемых наборов графеновых мембран.

бран варианта 2. Здесь самая большая подвижность ионов Li^+ в горизонтальных направлениях сочетается с наиболее низкой подвижностью в вертикальном направлении. Антиподом этому служит вариант 4, где минимальная подвижность ионов в горизонтальных направлениях компенсируется наивысшей подвижностью в перпендикулярном к плоскости мембран направлении. Взаимная компенсация значений величин D_{xy} и D_z наблюдается также для других вариантов сочетания мембран.

Соотношение между пропускными способностями используемых наборов мембран подтверждается также временной зависимостью среднего

уровня $z_{lev} = \frac{1}{n_i} \sum_i^{n_i} z_i$ (где z_i – координата иона, n_i –

число ионов) подъема ионов Li^+ в системе (рис. 7). Здесь наивысший средний подъем ионов по ячейке зафиксирован для мембран варианта 4, а наивысший – для вариантов 6, 2 и 1. Во всех случаях наивысшая точка подъема ионов лежит в непосредственной окрестности времени окончания “зарядки”, т.е. четырех млн временных шагов. Достигнув верхней, отрицательно заряженной пластины внешнего “конденсатора”, положительно заряженные ионы лития должны электрически нейтрализоваться вследствие перетекания заряда. Поэтому соприкосновение с верхней стенкой базовой ячейки сопровождалось изъятием у иона электрического заряда. Окончание “зарядки” в модели означало прекращение действия виртуального внешнего “конденсатора”. “Зарядка” оказалась выполнимой в случае применения внешнего “конденсатора” и невыполнимой при наложении постоянного электрического поля с напряженностями 10^3 и 10^4 В/м. Вместо движе-

ния вверх через мембраны в этом случае ионы оставались в нижней камере у ее стенок. Процесс “разрядки” начинался с включения постоянного электрического поля $E = 10^3$ В/м, приводящего к обратному движению ионов. Примечательно, что, после того как ионы, достигшие верхнего основания ячейки, лишились электрического заряда и приобрели статус атомов, вместе с этим статусом они унаследовали тенденцию к кластерообразованию. Во всех без исключения случаях через 12 млн временных шагов атомы Li в верхней камере собирались в кластеры (рис. 5), что не позволило им пройти через верхнюю мембрану обратно (вниз). Причем сформировавшиеся кластеры всегда имели контакт с графеном. В ходе процесса “разрядки” наблюдалось достаточно быстрое (в пределах 1.8 млн временных шагов) и небольшое уменьшение величины z_{lev} . Через два млн шагов после окончания “зарядки” зависимость $z_{lev}(t)$ во всех рассматриваемых случаях представлена горизонтальными участками. Это связано с кластерообразованием атомов Li в верхней камере ячейки и адгезией ионов Li^+ к поверхности графена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение иона лития в плоском канале, образованном графеновыми листами, под воздействием постоянного продольного электрического поля. Элементы модели базовой ячейки тестировались в отдельных расчетах. Их энергетические характеристики и механические свойства соответствуют экспериментальным данным и МД-данным других работ, а также расчетам по теории функционала плотности. Установлены сопутствующие перемещению иона характерные изменения, происходящие в графене. Среди шести исследуемых вариантов мембранных пар наиболее эффективной для прохождения ионов оказалась пара, составленная из двух одинаковых листов графена с бивакансиями. При этом близкое к равномерному размещение бивакансий в каждом из листов имело сдвиг ~ 0.14 нм, с тем чтобы предотвратить сквозное прохождение ионом сразу двух мембран. Потеря ионами Li^+ электрического заряда приводит к образованию кластера лития, нечувствительного к электростатической направляющей силе. Кроме того, в постоянном электрическом поле ионы Li^+ вследствие высокой адгезионной способности к графену “прилипают” к мембранам. Эти факторы затрудняют процесс “разрядки” рассматриваемого устройства. Ионы имеют очень короткие траектории обратного движения. В период “зарядки” в случае эффективно пропускающей мембранной пары ионы Li^+ имеют самую низкую подвижность в горизонтальных направлениях и наиболее высокую

подвижность в вертикальном направлении. Для неэффективно работающих мембранных пар наблюдается обратная картина. Объективную оценку эффективности используемых мембранных пар дает также средний уровень вертикальных перемещений ионов в системе. Его временная зависимость позволяет определить степень и длительность “зарядки”.

Исследуемые устройства могут найти применение не только при разработке графеновых анодов для литиевых батарей, но также в биологических экспериментах. Например, с их помощью можно определить длину молекулы ДНК и идентифицировать последовательности молекулярных пар в ней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marquez A.* Molecular Dynamics Studies of Combined Carbon/Electrolyte/Lithium-Metal Oxide Interfaces // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 104. P. 199.
2. *Sato K., Noguchi M., Demachi A., Oki N., Endo M.* A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons // Science. 1994. V. 264. P. 556.
3. *Tarascon J.M., Armand M.* Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries // Nature. 2001. V. 414. P. 359.
4. *Lian P., Zhu X., Liang S., Li Z., Yang W., Wang H.* Large Reversible Capacity of High Quality Graphene Sheets as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 3909.
5. *Ланкин А.В., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Атомистическое моделирование взаимодействия электролита с графитовыми наноструктурами в перспективных суперконденсаторах // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 877.
6. *Kurita N., Endo M.* Molecular Orbital Calculations on Electronic and Li-Adsorption Properties of Sulfur-, Phosphorus- and Silicon-Substituted Disordered Carbons // Carbon. 2002. V. 40. P. 253.
7. *Wang G., Shen X., Yao J., Park J.* Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries // Carbon. 2009. V. 47. P. 2049.
8. *Dahn J.R., Zheng T., Liu Y.H., Xue J.S.* Mechanism for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials // Science. 1995. V. 270. P. 590.
9. *Liu Y.H., Xue J.S., Zheng T., Dahn J.R.* Mechanism of Lithium Insertion in Hard Carbons Prepared by Pyrolysis of Epoxy Resins // Carbon. 1996. V. 34. P. 193.
10. *Tachikawa H., Shimizu A.* Diffusion Dynamics of the Li Atom on Amorphous Carbon: A Direct Molecular Orbital-Molecular Dynamics Study // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 110. P. 20445.
11. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Zhang Y., Dubonos S.V. et al.* Electric Field Effect in Atomically thin Carbon Films // Science. 2004. V. 306. P. 666.
12. *Lin C.A., Liedl T., Sperling R.A., Fernández-Argüelles M.T., Costa-Fernández J.M., Pereiro R.* Bioanalytics and Biolabeling with Semiconductor Nanoparticles (Quantum Dots) // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1343.

13. *Yoo E.J., 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 Lett.* 2008. V. 8. P. 2277.
14. *Wang G., Wang B., Wang X., Park J., Dou S., Ahn H., Kim K.* Sn/Graphene Nanocomposite with 3D Architecture for Enhanced Reversible Lithium Storage in Lithium Ion Batteries // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 8378.
15. *Wang D., Kou R., Choi D., Yang Z., Nie Z., Li J. et al.* Ternary Self-Assembly of Ordered Metal Oxide-Graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 1587.
16. *Winter M., Broad R.J.* What are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1021.
17. *Brouce P.G., Scrosati B., Tarascon J.M.* Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries // *Angewan. Chem. Int. Edit.* 2008. V. 47. P. 2930.
18. *Walkihara M.* Recent Developments in Lithium Ion Batteries // *Mater. Sci. Eng. R.* 2001. V. 33. P. 109.
19. *Marquez A., Vargas A., Balbuena P.B.* Computational Studies of Lithium Intercalation in Model Graphite in the Presence of Tetrahydrofuran // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 3328.
20. *Nakadaira M., Saito R., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Excess Li Ions in a Small Graphite Cluster // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. P. 1367.
21. *Chan Y., Hill J.M.* Modelling Interaction of Atoms and Ions with Graphene // *Micro Nano Lett.* 2010. V. 5. P. 247.
22. *Tersoff J.* Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Application to Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2879.
23. *Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.* Молекулярно-динамическое моделирование плавления графена // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 2. С. 220.
24. *Stuart S.J., Tutein A.V., Harrison J.A.* A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 6472.
25. *Rangel E., Vazquez G., Magana F.* Interaction between an Icosahedrons Li_{13} Cluster and Graphene Layer Doped with a Hydrogen Atom // *J. Mol. Model.* 2012. V. 18. P. 5029.
26. *Ponceta A., Rubio A.M., Freire J.J.* Determination of the Potential Parameters of a Site Model from Calculations of Second Virial Coefficients of Linear and Branched Alkanes // *Mol. Phys.* 1997. V. 91. P. 189.
27. *Wick C.D., Martin M.G., Siepmann J.I.* Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 8008.
28. *Lamari F.D., Levesque D.* Hydrogen Adsorption on Functionalized Graphene // *Carbon.* 2011. V. 49. P. 5196.
29. *Ataca C., Akturk E., Ciraci S., Ustunel H.* High-Capacity Hydrogen Storage by Metalized Graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 043123.
30. *Kheirabadi N., Shafiekhani A.* The Ground State of Graphene and Graphene Disordered by Vacancies // *Phys. E.* 2013. V. 47. P. 309.
31. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R.* Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
32. *Kuksin A.Y., Morozov I.V., Norman G.E., Stegailov V.V., Valuev I.A.* Standards for Molecular Dynamics Modeling and Simulation of Relaxation // *Molecular Simulation.* 2005. V. 31. P. 1005.
33. *Давыдов С.Ю.* Энергия замещения атомов в системе эпитаксиальный графен–буферный слой–SiC–подложка // *ФТТ.* 2012. Т. 54. С. 821.
34. *Rangel E., Ramirez-Arellano J.M., Carrillo I., Magana L.F.* Hydrogen Adsorption around Lithium Atoms Anchored on Graphene Vacancies // *Int. J. Hyd. Energy.* 2011. V. 36. P. 3657.
35. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р.* Численное моделирование нагрева пленки алюминия на двухслойном графене // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 3. С. 385.
36. *Галашев А.Е.* Компьютерное моделирование термической устойчивости пленок никеля на двухслойном графене // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 5. С. 670.
37. *Neek-Amal M., Peeters F.M.* Defected Graphene Nanoribbons under Axial Compression // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 153118.
38. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // *Матем. моделирование.* 2012. Т. 24. № 6. С. 3.