Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ КАЛИЯ В СТРУКТУРУ ГРАФЕН/ MoS_2

И.В. Чепкасов

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Абакан, Ленинский пр., 90

ilya_chepkasov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.639

Аннотация: Используя современные расчеты из первых принципов, в данной работе мы систематически изучали интеркаляцию атомов калия в гибридную двухслойную структуру графен/ MoS_2 . В ходе исследования были определены концентрации атомов калия при которых энергия формирования является отрицательной. Так в частности при концентрации атомов калия, по отношению к атомам молибдена, не более $x = 0,43$ формирование слоя атомов калия между слоями графен/ MoS_2 является энергетически выгодным. Начиная с концентрации атомов калия $x > 0,75$ наблюдается увеличение расстояние между слоями графен и MoS_2 , что в дальнейшем приводит к разрушению структуры. Расчет зарядов показал, что атом калия при небольших концентрациях отдает примерно $0,8-0,85$ электрона, $0,35$ из которых перетекает на атомы углерода, а $0,4-0,5$ перетекает на дисульфид молибдена. Расчет разность электронных плотностей показал, что связь между слоями графена, дисульфид молибдена и калия имеет ковалентный характер.

Ключевые слова: калий-ионные аккумуляторы, аноды, интеркаляция, дихалькогениды переходных металлов, графен, теория функционала электронной плотности.

1. Введение

Развитие современных технологий увеличивает потребность различных портативных электронных устройств в высокеемких источниках питания. Также, переход к электрифицированному транспорту, такому как электромобили, требует высокоэффективного накопления электрической энергии. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются для питания современных электромобилей и других портативных устройств. Однако современные ЛИА имеют проблемы безопасности и узкие диапазоны рабочих температур, и не могут в полной мере удовлетворить современные потребности в плотности хранения энергии и характеристик скорости зарядки [1,2]. В настоящее время в качестве анодного материала ЛИА используется графит, который обладает теоретической емкостью 372 мАч г^{-1} , и не может удовлетворить растущий спрос в увеличении плотности хранения энергии. В связи с этим огромные усилия ученых направлены на изучение новых анодных материалов, обеспечивающих высокую производительность.

Последние достижения связаны с использованием в качестве анодных материалов ЛИА двуслойных соединений графена, а также дихалькогенидов переходных металлов, которые имеют двумерную

слоистую структуру, аналогичную графитовой. Так как в данных бислойных структурах отсутствует ограничение на заполнение межслоевого пространства, за счет ван-дер-Ваальсового взаимодействия между слоями, такие материалы являются идеальными кандидатами для интеркаляции атомов щелочных металлов [3, 4]. Среди всех представителей дихалькогенидов переходных металлов, наиболее перспективным материалом в качестве анода является дисульфид молибдена (MoS_2), который обладает гораздо большим межслойным расстоянием по сравнению с графеном (MoS_2 – 6,15 Å, графен – 3,35 Å), что облегчает интеркалирование ионами щелочных металлов без значительного увеличения объема. Однако, MoS_2 может подвергаться быстрому структурному разрушению во время процесса литирования/делитирования и обладает плохой электронной/ионной проводимостью, что приводит к неудовлетворительным характеристикам циклирования и скоростным характеристикам в применении ЛИА.

В современных подходах к разработке материалов на основе MoS_2 для высокопроизводительных ЛИА применяются различные технологии, в том числе создание гибридных графен/дисульфид молибдена структур [5-8]. С постоянно возрастающим спросом на аккумуляторы, увеличивается потребность в литии, запасы которого ограничены, в связи с этим внимание ученых было направлено на изучение возможности применения других щелочных металлов в ионных аккумуляторах, таких как натрий и калий [9]. В данной работе мы сосредоточим свое внимание на исследовании интеркаляции атомов калия между слоями графена и дисульфида молибдена, оценим энергию формирования и перенос заряда в таких структурах.

2. Параметры моделирования

Все расчеты полной энергии а также оптимизация геометрии структур осуществлялась в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Вычисление проведены в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с обменно-корреляционным функционалом PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Энергия обрезания базиса плоских волн E_{cutoff} равнялась 600 эВ. Сэмплирование обратной зоны Бриллюэна производилось по схеме Монхорста-Пака с шагом не более 0,046 Å⁻¹. Все расчеты проводились на периодической сверхъячейке графен 5×5/ MoS_2 (H-фаза) – 4×4 (98 атомов), количество атомов калия изменялось с 1 до 14.

3. Результаты и обсуждения

Для оценки энергетической стабильности исследуемых структур (см. рис. 1) мы рассчитывали энергию формирования E_f , приходящуюся на один атом калия, данная энергетическая характеристика указывает на изменение энергии, когда атом K перемещается из объёмного кристалла K в систему графен/дисульфид молибдена, а также рассчитали энергию реакции E_r , которая представляет собой средний потенциал извлечения одного атома K из системы. Система считается устойчивой если $E_f < 0$ и $E_r > 0$. Данные энергетические характеристики мы использовали для того, чтобы определить максимальную концентрацию атомов калия в гибридной двухслойной структуре графен/дисульфид молибдена. На рис. 2. а представлены графики зависимости энергии формирования и энергии реакции от количества интеркалированных атомов калия. Хорошо видно, что при количестве атомов калия больше 7, энергия реакции становится отрицательной, а энергия формирования становится положительно при количестве атомов калия больше 11. Что позволяет нам сделать вывод что формирование такой структуры будет энергетически выгодным до концентрации $x = 0,43$ ($x = nK / nMo$, где n количество атомов).

Рис. 1. Вид структуры (вид сверху, вид сбоку) графен/ MoS_2 с интеркалированным калием.

Также в данной работе, используя расчеты методом Bader [10], мы оценили количество заряда, перешедшее с атомов калия на слой графена и дисульфид молибдена (см. рис. 2 б). При небольших концентрациях атомов калия, каждый атом калия отдает примерно по 0,8–0,85 электрона, и примерно 0,35 электрона перетекает на атомы углерода, а 0,4–0,5 электрона перетекает на дисульфид молибдена. При увеличении концентрации атомов калия (12 и более атомов) происходит значительное снижение количества электронов, перетекающих с калия, связано это с тем, что при такой концентрации, в связи с отталкивающими силами, монослой калия пытается сформировать несколько слоев между графеном и дисульфид молибдена, что приводит к увеличению расстояния между листами графена и дисульфид молибдена. Таким образом при концентрации $x > 0,75$ может происходить «разбухание» данной структуры, что необходимо учитывать при проектирование ионных аккумуляторов.

Рис. 2. а – энергия формирования E_f и энергия реакции E_r , б – Bader-расчет перетекания заряда в структуре (справа).

Для оценки характера связи между атомами калия, графеном и дисульфид молибдена мы также рассчитали разность электронных плотностей для данной структуры. На рис. 3 а представлен график интегрированной разности плотности заряда в направлении перпендикулярном двумерной структуре графен-калий-дисульфид молибдена. Анализ рис. 3 а позволяет определить в какой области произошло увеличение электронной плотности, а в какой уменьшение. Также, на рисунке маркерами отмечено расположение слоев графена, калия и дисульфид молибдена. Из графика видно, что в основном электронная плотность распределилась между атомами калия, графена и дисульфид молибдена. Данный факт позволяет говорить о ковалентном

характере связи между щелочным металлом и слоями графена и дисульфид молибдена. Также данное перераспределение электронной плотности представлено на рис. 3 б.

Рис. 3. а – расчет разности зарядов (слева), б – изображение разности зарядов (изоповерхность $0,0002 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$), желтые облачка – избыток заряда, светло синие облачка – недостаток заряда.

3. Заключение

В данной работе с использованием первопринципных расчетов, было исследована интеркаляция атомов калия в двухмерную структуру графен/дисульфид молибдена. Оценена энергетика интеркаляции в зависимости от концентрации атомов калия. Определенно, что с концентрацией до $x=0,43$ формирование такой структуры будет энергетически выгодно, при концентрации более $x=0,75$ структура графен-дисульфид молибдена может подвергнуться «разбуханию». Также, при расчёте разности электронных плотностей было определено, что связь между атомами калия и графеном/ дисульфид молибдена имеет ковалентный характер.

Исследования выполнены при поддержке совместной программы Министерства науки и высшего образования РФ (проект №2339-21) и DAAD «Михаил Ломоносов» линия А, 2020 (проект № 57515327).

Библиографический список:

1. **Xu, J.** Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (*Li, Na, L, Al*)- ion batteries / J. Xu, Y. Dou, Z. Wei et al. // Advanced Science. – 2017. – V. 4. – I. 10. – Art. № 1700146. – 14 p.

DOI: 10.1002/advs.201700146.

2. **Janek, J.** A solid future for battery development / J. Janek, W.G. Zeier // *Nature Energy*. – 2016. – V. 1. – № 9. – Art. № 16141. – 4 p. DOI: 10.1038/nenergy.2016.141.
3. **Wang, Z.** Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite / Z. Wang, S.M. Selbach, T. Grande // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – I. 8. – P. 4069-4079. DOI: 10.1039/C3RA47187J.
4. **Wang, Z.** Diffusion of alkali metals in the first stage graphite intercalation compounds by vdW-DFT calculations / Z. Wang, A.P. Ratvik, T. Grande, S.M. Selbach // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – I. 21. – P. 15985-15992. DOI: 10.1039/C4RA15529G.
5. **Chen, Y.M.** Hierarchical MoS_2 tubular structures internally wired by carbon nanotubes as a highly stable anode material for lithium-ion batteries / Y.M. Chen, X.Y. Yu, Z. Li, U. Paik, X.W.D. Lou // *Science Advances*. – 2016. – V. 2. – I. 7. – Art. № e1600021. – 8 p. DOI: 10.1126/sciadv.1600021.
6. **Shao, X.** Lithium intercalation in graphene/ MoS_2 composites: first-principles insights / X. Shao, K. Wang, R. Pang, X. Shi // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – I. 46. – P. 25860-25867. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06441.
7. **Larson, D.T.** Lithium intercalation in graphene- MoS_2 heterostructures / D.T. Larson, I. Fampiou, G. Kim, E. Kaxiras // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – I. 43. – P. 24535-24541. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07548.
8. **Massaro, A.** First-principles study of Na intercalation and diffusion mechanisms at $2D$ MoS_2 /graphene interfaces / A. Massaro, A. Pecoraro, A.B. Muñoz-García, M. Pavone // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125. – I. 4. – P. 2276-2286. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10107.
9. **Hosaka, T.** Research development on K -ion batteries / T. Hosaka, K. Kubota, A.S. Hameed, S. Komaba // *Chemical Reviews*. – 2020. – V. 120. – I. 14. – P. 6358-6466. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00463.
10. **Tang, W.** A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – № 8. – Art. № 084204. – 7 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.

References:

1. Xu J., Dou Y., Wei Z. et al. Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, L, Al)-ion batteries, *Advanced Science*, 2017, vol. 4, issue 10, art. no. 1700146, 14 p. DOI: 10.1002/advs.201700146.
2. Janek J., Zeier W.G. A solid future for battery development, *Nature Energy*, 2016, vol. 1, no. 9, art. no. 16141, 4 p. DOI: 10.1038/nenergy.2016.141.
3. Wang Z., Selbach S.M., Grande T. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, issue 8, pp. 4069-4079. DOI: 10.1039/C3RA47187J.
4. Wang Z., Ratvik A.P., Grande T., Selbach S.M. Diffusion of alkali metals in the first stage graphite intercalation compounds by vdW-DFT calculations, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, issue 21, pp. 15985-15992. DOI: 10.1039/C4RA15529G.
5. Chen Y.M., Yu X.Y., Li Z., Paik U., Lou X.W.D. Hierarchical MoS_2 tubular structures internally wired by carbon nanotubes as a highly stable anode material for lithium-ion batteries, *Science Advances*, 2016, vol. 2, issue 7, art. no. e1600021, 8 p. DOI: 10.1126/sciadv.1600021.
6. Shao X., Wang K., Pang R., Shi X. Lithium intercalation in graphene/ MoS_2 composites: first-principles insights, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, issue 46, pp. 25860-25867. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06441.
7. Larson D.T., Fampiou I., Kim G., Kaxiras E. Lithium intercalation in graphene- MoS_2 heterostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, issue 43, pp. 24535-24541. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07548.
8. Massaro A., Pecoraro A., Muñoz-García A.B., Pavone M. First-principles study of Na intercalation and diffusion mechanisms at $2D$ MoS_2 /graphene interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, issue 4, pp. 2276-2286. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10107.
9. Hosaka T., Kubota K., Hameed A.S., Komaba S. Research development on K -ion batteries, *Chemical Reviews*, 2020, vol. 120, issue 14, pp. 6358-6466. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00463.
10. Tang W., Sanville E., Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 8, art. № 084204, 7 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.

STUDY OF POTASSIUM INTERCALATION IN TO THE GRAPHENE/MoS₂ STRUCTURE

I.V. Chepkasov

Katanov Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.639

Abstract: Using modern ab-initio calculations, in this work, we systematically studied the intercalation of potassium atoms into a hybrid two-layer graphene/ MoS₂ structure. In the course of the study, concentrations of potassium atoms were determined at which the formation energy is negative. So, in particular, when the concentration of potassium atoms (in relation to molybdenum atoms) is not more than $x = 0,43$, formation of a layer of potassium atoms between the graphene/ MoS₂ layers is energetically favorable. Beginning with the concentration of potassium atoms $x > 0,75$, an increase in the distance between the graphene and MoS₂ layers is observed, which further leads to destruction of the structure. Calculation of charges showed that a potassium atom at low concentrations gives up about 0,8–0,85 electrons, 0,35 of which flow on carbon atoms, and 0,4–0,5 to molybdenum disulfide. Calculation of the difference in electron densities showed that the bond between the layers of graphene, molybdenum and potassium disulfide has a covalent nature.

Keywords: *potassium-ion batteries, anodes, intercalation, transition metal dichalcogenides, graphene, density functional theory.*

Чепкасов Илья Васильевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры программного обеспечения и вычислительной техники, ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Ilya V. Chepkasov – Ph. D., Docent, Department of Software and Computer Engineering, Katanov Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 19.10.2021; после рецензирования/reviced: 09.11.2021; принята/accepted 11.11.2021.