

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18

ЛИТИРОВАНИЕ КЛАСТЕРА ОКСИДА КРЕМНИЯ, АДСОРБИРОВАННОГО
НА ОКСИД ГРАФЕНА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. Т. С. Зюбина^а, *, А. С. Зюбин^а, А. В. Корчун^а, Е. Ю. Евщик^а, В. Г. Колмаков^а,
Д. А. Кислов^а, Ю. А. Добровольский^а

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: zzubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Рассмотрены процессы адсорбции кластера оксида кремния на поверхность восстановленного оксида графена (GO). Расчеты выполнены на уровнях PBE/PAW, ω B97XD/6-31G(d,p) и ω B97XD/6-31G(d,p)/6-311G(d,p)BSSE с учетом периодических условий и в кластерном приближении. При образовании GO графеновые листы деформируются в области связи с кислородом. Кластеру Si_nO_x энергетически выгодно находиться с вогнутой стороны поверхности (противоположной от адсорбированного кислорода). Это стабилизирует положение кластеров и препятствует “сносу” оксида кремния при литировании. Литирование проходит по атомам кислорода и кремния. Проводимость по литию будет зависеть от относительного количества Li/O и Li/O_c, где O – количество атомов кислорода на поверхности оксида кремния, а O_c – на поверхности оксида графена. Миграция лития проходит по атомам кислорода, связанным с кремнием, в случае малого отношения Li/O ≤ 1/2 и захватывает атомы кислорода O_c, покрывающие графен, в случае Li/O ≥ 1.

Ключевые слова: наночастицы кремния и оксида кремния, восстановленный оксид графена, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X22100348

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее перспективными на сегодняшний день для использования в качестве мобильных источников энергии [1], однако их возможности далеко не исчерпаны. Один из возможных путей улучшения их характеристик – увеличение емкости анода по отношению к ионам лития. В большинстве случаев материалом для отрицательных электродов в подобных аккумуляторах является графит. В качестве альтернативы графиту можно использовать кремний, емкость которого почти в 10 раз больше емкости графита. Однако в полной мере это преимущество не удается реализовать вследствие глубокой перестройки структуры, приводящей к резким изменениям объема и разрушению материала электрода [2]. Одно из возможных решений проблемы – поиск некристаллических форм, способных сохраняться в процессе литирования–делитирования, в частности, состоящих из кремниевых наноструктур и удерживающих их композитов.

В качестве такого композита может быть использован графен [3–5], т.е. двумерный углеродный лист толщиной в один атом, в котором атомы

углерода образуют решетку, состоящую из шестигонных ячеек. Он обладает высокой механической и термической стабильностью, химической стойкостью и развитой удельной поверхностью. Однако вследствие химической инертности этот материал плохо удерживает на своей поверхности различные адсорбенты. Модификация поверхности, в том числе легирование чужеродными металлическими или неметаллическими атомами и химическими веществами, функционализация графена потенциальным донором электронов или акцепторными группами могут значительно увеличить поверхностную реакционную способность графена [6–14]. В этом плане большой интерес представляет оксид графена (GO) – производное от графена со многими кислородсодержащими функциональными группами (например, эпоксидная, –ОН или –COОН) [15–17]. Из-за наличия этих функциональных групп GO проявляет превосходную поверхностную реакционную способность, например принимает атомы или кластеры [18, 19], и полупроводниковые свойства [17].

Оксид графена получают присоединением кислорода и/или кислородсодержащих функциональных групп к решетке графена [20]. Эти груп-

пы присоединяются хаотично, поэтому оксид графена является плохо упорядоченным, содержащим множество различных дефектов. Это негативно сказывается на подвижности носителей заряда, однако, контролируя концентрацию функциональных групп, можно управлять проводимостью в широких пределах [21]. Наличие кислородных групп делает материал гидрофильным [22], т.е. он хорошо растворяется в воде и легко наносится на поверхности, после чего может быть восстановлен для повышения проводимости.

Исследования, направленные на получение и электрохимическое применение GO [17, 18, 23], показали, что он может широко использоваться в качестве подложки или подходящего сенсорного материала [24–26]. Например, в экспериментальном исследовании [16] GO был частично восстановлен путем термообработки в потоке аргона при температуре ниже 200°C. Эта обработка увеличила электрическую проводимость GO-листов за счет удаления кислородных функциональных групп. Миниатюрные датчики газа на основе восстановленного GO демонстрировали сенсорные свойства при комнатной температуре. Они обнаружили, что широкая доступность GO, а также простота и дешевизна производственного процесса позволяют использовать его в качестве экономичного графенового датчика газа [27].

Согласно наиболее известной модели GO, предложенной Лерфом и Клиновски [28, 29], GO состоит из гексагональной углеродной сети, имеющей как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизированные атомы углерода с эпоксидными (содержащими в цикле один кислородный атом) и гидроксильными (ОН) группами на его “базовой” плоскости, тогда как края в основном функционализируются карбоксильными ($-COOH$) и карбонильными ($C=O$) группами. Согласно [30], рассчитанная энергия адсорбции атома O на лист графена составляет -173.5 ккал/моль (41.5 эВ, уровень расчета M06-2X/6-31G*).

В работе [31] в соответствии с данными [28, 29] чистый GO был смоделирован как двумерный графен с двумя соседними эпоксидными группами. Для моделирования графена был использован гексагональный лист 4×4 , содержащий 32 атома углерода, ограничений по симметрии во время структурной оптимизации не накладывалось. Во избежание взаимного влияния графеновых листов они располагались на расстоянии 15 \AA друг от друга. Моделирование было выполнено в рамках DFT с использованием периодических граничных условий с помощью программного комплекса DMol3 [32, 33] с применением функционала PBE [34], двухэкспонентного базисного набора с поляризацией (DNP) с учетом и без учета ван-дер-ваальсовых (vdW) взаимодействий [35]. Расчетное значение ковалентной связи Si–O

(для Si–GO) в [31] получено равным 1.67 \AA , а рассчитанная энергия адсорбции Si на поверхность GO равна -7.23 эВ. Результаты показывают, что значение E_{ads} слегка увеличивается (на ~ 0.2 эВ) при учете поправки vdW. Количество функциональных групп в GO сильно зависит от методики синтеза и условий реакции [36], однако исследования [20, 37–39] показали, что соседние двойные эпоксидные группы являются наиболее подходящей моделью.

В [40] оптимизация структурных параметров и расчеты частот проводили на уровне M06-2X/6-31G* с использованием пакета программ Gaussian 09 [41]. Получено, что при адсорбции атома кремния Si–GO имеет конфигурацию, в которой атом Si расположен над поверхностью GO прямо между атомами кислорода с расстояниями Si–O и C–O 1.7 и 1.5 \AA соответственно. По Малликену, $0.7e$ переходит от атома Si к O_{ads} , т.е. происходит химическое связывание между O_{ads} и атомом Si в системе Si–GO. Полученное значение E_{ads} для этого комплекса составляет около -5.7 эВ. Кроме того, данный комплекс имеет $\Delta H_{298} = -5.7$ эВ, это свидетельствует о том, что образование комплекса является экзотермическим. Отрицательное значение ΔG_{298} подтверждает, что реакция адсорбции термодинамически выгодна при нормальных условиях. Однако следует подчеркнуть, что в данной работе речь идет об адсорбции одиночного атома кремния.

Тем не менее из этих результатов следует, что восстановленный оксид графена может быть использован как носитель наночастиц кремния при создании композитных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, поэтому целью данной работы является изучение взаимодействия наночастиц кремния с поверхностью восстановленного оксида графена и способности таких фрагментов абсорбировать атомы лития.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При моделировании взаимодействия наночастиц кремния с оксидом графена использовали два варианта. Первый – это моделирование графена и оксида графена в виде бесконечного листа в рамках функционала плотности (DFT) с использованием периодических граничных условий, функционала PBE и базиса проектированных плоских волн (PAW) с пределом по энергии $E_c = 400\text{--}600$ эВ с помощью программы VASP [42, 43]. Расстояние между слоями графена было взято равным 20 \AA . В дальнейшем периодически повторяющиеся фрагменты будут написаны в скобках, например, (C_{60}) обозначает графеновый лист с повторяющимся в пространстве плоским фрагментом C_{60} (структура 1, рис. 1).

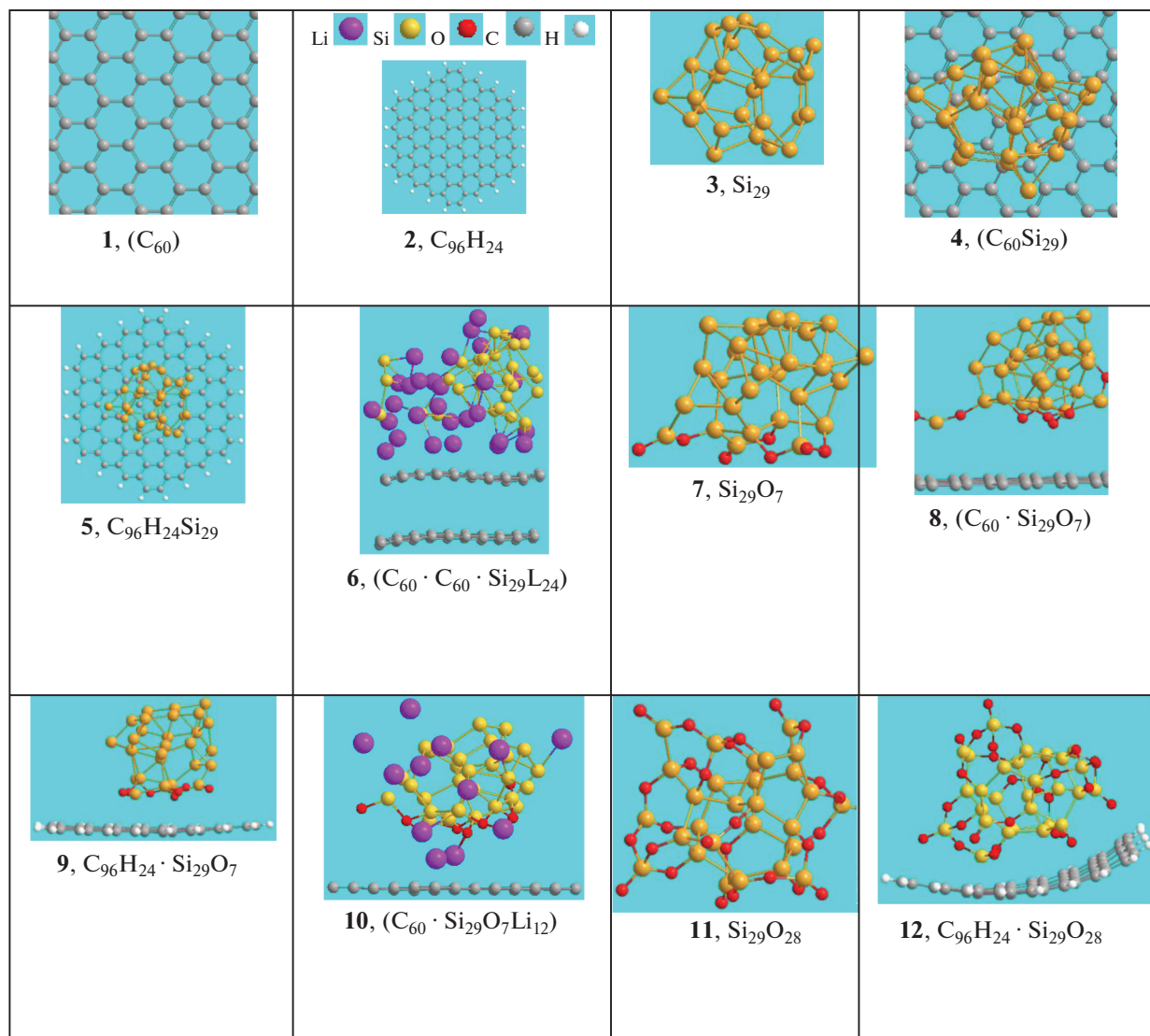


Рис. 1. Структуры графена, кластеров кремния и оксида кремния.

Для моделирования в рамках неэмпирической молекулярной динамики использовали метод MD-VASP. В этом случае были применены те же алгоритмы, что и для обычной оптимизации структуры, но с порогом по энергии $E_c = 200$ эВ. В расчетах шаг по времени сохранялся равным 0.0015 пс. Термолизация выполнялась в каноническом (Nose) ансамбле, внешнее давление было установлено равным 1 атм. Температура изменялась начиная с $T_0 = 0$ К, затем система была нагрета до $T_1 = 300\text{--}500$ К за 2–3 пс, после чего она уравнивалась в течение 3–5 пс.

Во втором варианте графен моделировался кластером C₉₆H₂₄ (структура 2, рис. 1), вырезанным из бесконечного листа графена, в котором оборванные граничные связи замыкались атомами водорода. В этом случае расчет был выполнен

в рамках программного комплекса Gaussian [44] с использованием гибридного дисперсионного функционала плотности ω B97XD [45] с базисами 6-31G(*d,p*) и 6-311G(*d,p*), включающими поляризационные функции. Предпочтение этому функционалу было отдано потому, что ω B97XD относится к новому классу функционалов DFT, известному как функционал с учетом эмпирической дисперсии с разделением по диапазонам, способный улавливать как короткие, так и дальние взаимодействия. Там, где связывание оказывалось слабым, энергетические параметры уточнялись с учетом суперпозиции базисных наборов на уровне ω B97XD/6-31G(*d,p*)/6-311G(*d,p*)BSSE.

В качестве наночастицы кремния был взят кластер Si₂₉ (структура 3, рис. 1), который уже имеет объем, но относится к малым кластерам,

доступным для разумного времени расчета задач по адсорбции на поверхность графена и оксида графена.

Расчеты показали, что качественных различий между двумя использованными вариантами моделирования графена не наблюдается, более того, они взаимно дополняют друг друга.

Оптимизацию геометрических параметров всех систем проводили полностью. Для оценки атомных зарядов и величины переноса заряда использовали анализ плотности заряда по Малликену.

Энергию адсорбции (E_{ads}) каждого адсорбата рассчитывали как $E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/support}} - E_{\text{adsorbate}} - E_{\text{support}}$, где $E_{\text{adsorbate/support}}$, $E_{\text{adsorbate}}$ и E_{support} — суммарные энергии комплекса adsorbate/support, adsorbate и support соответственно. По этому определению отрицательное значение E_{ads} указывает на экзотермичность адсорбции. Поскольку адсорбирующийся кластер контактирует с поверхностью не всеми своими атомами, мы использовали среднюю энергию связи (E_i), приходящуюся на один контактирующий атом. Таким образом, E_i равна энергии адсорбции, деленной на количество контактирующих атомов. Атомы кислорода, связанные с атомами кремния, далее обозначены как O, а связанные с углеродом — как O_c.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Что происходит при покрытии поверхности графена кислородом? Чтобы ответить на этот вопрос, сравним процессы адсорбции кластера кремния на поверхность чистого графена и восстановленного оксида графена (GO).

Адсорбция на графен. Энергия адсорбции (E_{ads}) кластера кремния, контактирующего с поверхностью графена семью атомами кремния, равна -0.49 эВ, т.е. энергия взаимодействия на один атом $E_i = -0.07$ эВ/Si (структура **4**, (C₆₀Si₂₉)). В случае кластерного приближения (структура **5**, C₉₆H₂₄Si₂₉) энергия адсорбции, рассчитанная на уровне ωB97XD/6-31G(d,p), равна $E_{\text{ads}} = -1.34$ эВ (энергия взаимодействия E_i равна -0.19 , -0.20 и -0.17 эВ/Si на уровне ωB97XD/6-31G(d,p), ωB97XD/6-311G(d,p) и ωB97XD/6-311G(d,p)BSSE соответственно).

Молекулярная динамика (при нагревании от 0 до 300 К) показывает, что в случае литирования двухслойного графена листы, расположенные на расстоянии 5 Å друг от друга, слегка изгибаются (“дышат”) в области связи с кластером кремния и покрывающим его литием (структура **6**, (C₆₀ · C₆₀ · Si₂₉Li₂₄)). В процессе литирования структура кластера кремния деформируется, однако уже после 3–4 цикла меняется слабо. Адсорбированные кластеры дробятся и увлекаются потоком лития,

поэтому требуется дополнительная стабилизация материала в ходе циклирования, например, путем использования карбоксиметилцеллюлозы.

В эксперименте кластер кремния уже на воздухе покрывается оксидной пленкой SiO_x (структура **7**, Si₂₉O₇). Однако взаимодействие с графеном остается дисперсионным (структуры **8**, (C₆₀ · Si₂₉O₇) и **9**, C₉₆H₂₄ · Si₂₉O₇, $E_{\text{ads}} = -1.55$ эВ, $E_i = -0.22$ эВ/O на уровне ωB97XD/6-31G(d,p)). В этом случае литирование будет проходить по атомам кислорода и кремния (структура **10**, (C₆₀Si₂₉O₇Li₁₂)). В случае покрытия кислородом всей поверхности кластера, например в виде структуры **11**, Si₂₉O₂₈, энергия взаимодействия с графеном почти не меняется (структура **12**, C₉₆H₂₄ · Si₂₉O₂₈, $E_{\text{ads}} = -1.56$ эВ на уровне ωB97XD/6-31G(d,p)), хотя графеновый лист в этом случае слегка искажается.

Адсорбция на оксид графена. В случае восстановленного оксида графена атомам кислорода энергетически наиболее выгодно располагаться над связями C–C ($R(\text{O–C}) = 1.42\text{--}1.53$ Å) на расстоянии $R(\text{O–O}) = 2.5$ Å друг от друга группами в среднем по два атома кислорода на одно кольцо (рис. 2). При этом происходит удлинение связей C–C, и в результате этого лист графена выгибается в сторону атомов кислорода. Чем больше атомов кислорода в группе, тем больше деформация листа графена. При малом количестве кислорода — это сегменты сферы (структуры **13**, (C₆₀O₇), **14**, (C₆₀O₉), **15**, C₉₆H₂₄O₁₀), при большом — складки на поверхности GO (структура **16**, C₉₆H₂₄O₂₁). В результате того, что поверхность GO содержит “вогнутости”, кластер оксида кремния может завестись в этих “ямках”. Расчет показывает, что положение в “яме” энергетически более выгодно, чем на “бугре”. Более того, если поверхностный атом кремния, не связанный с кислородом, контактирует с кислородом, лежащим на поверхности графена, он разрывает связь C–O и образует связь Si–O, т.е. срывает атом кислорода с углеродной поверхности и образует фрагмент поверхностного слоя SiO_x.

Это приводит к тому, что в вогнутостях поверхности GO с противоположной от кислорода стороны адсорбируются кластеры оксида кремния (структуры **17**, (C₆₀O₉ · Si₂₉O₇); **18**, (C₆₀O₉ · Si₂₉O₂₈); **19**, C₉₆H₂₄O₂₁ · Si₂₉O₂₈, $E_{\text{ads}} = -3.47$ эВ, $E_i = -0.4$ эВ/O). Такие структуры наиболее стабильны в процессе литирования–делитирования, а атомы лития распределены по атомам кислорода кластера оксида кремния (структуры **20**, (C₆₀O₉ · Si₂₉O₂₈ · Li₁₂), **21**, C₉₆H₂₄O₂₁ · Si₂₉O₂₈ · Li₁₆), где для структуры **21** средняя энергия связи лития с композитом $E_i = -2.8$ эВ/Li. При увеличении количества лития часть лития связывается с кислородом на поверхности графена (структуры **22**, (C₆₀O₉ · Si₂₉O₂₈Li₂₄), **23**, C₉₆H₂₄O₂₁ · Si₂₉O₂₈ · Li₂₈),

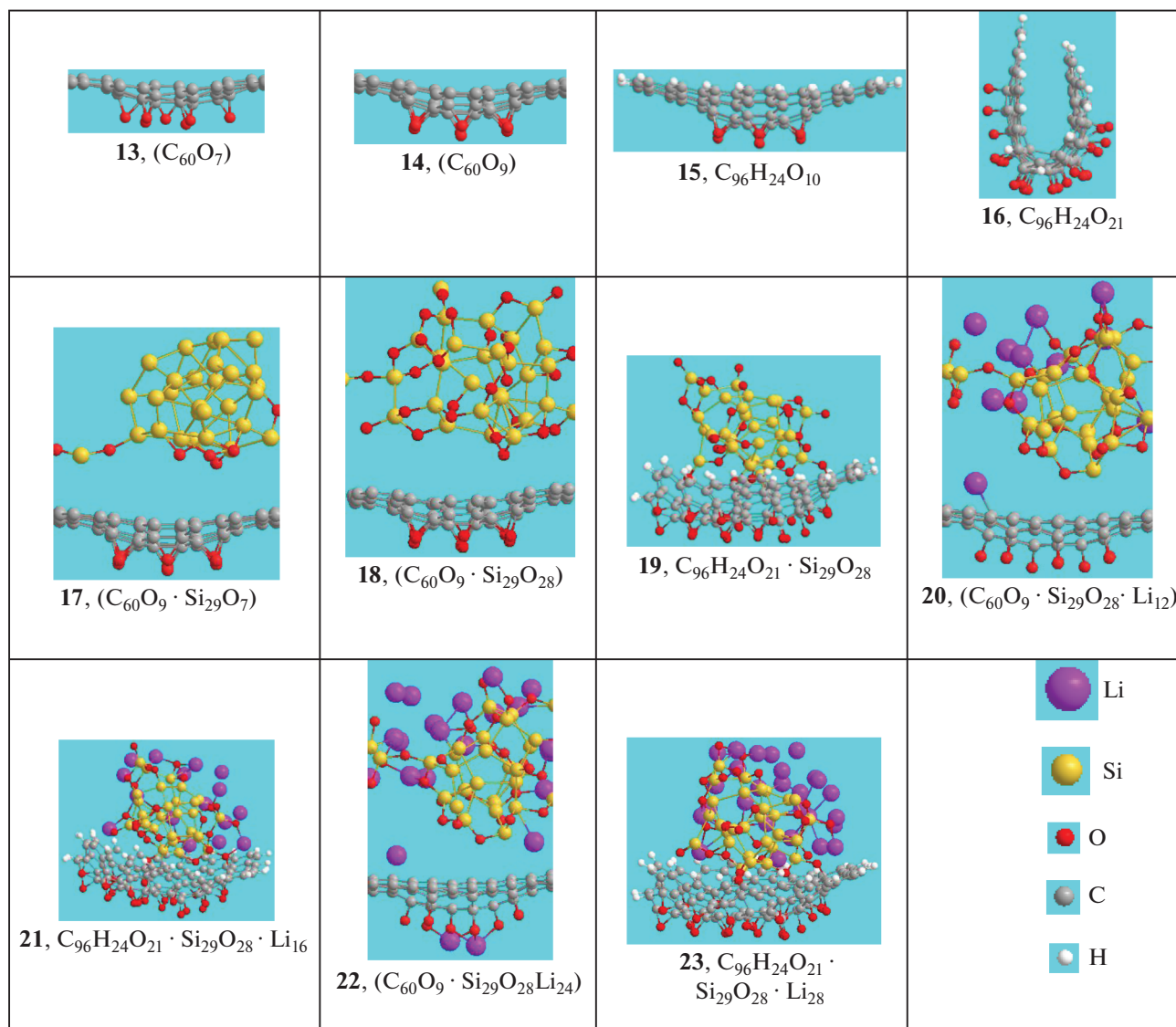


Рис. 2. Структуры оксида графена (GO) и результата адсорбции оксида кремния на GO.

где для структуры **23** средняя энергия связи лития с композитом равна -2.1 эВ/Li.

Структурные параметры. Рассчитанное расстояние $R(\text{C}-\text{C})$ в графене (как в рассчитанном с периодическими условиями, так и в моделирующем его кластере) равно 1.42 Å (структуры **1**, (C₆₀), **2**, C₉₆H₂₄). В случае GO (структуры **13**, (C₆₀O₇), **14**, (C₆₀O₉), **15**, C₉₆H₂₄O₁₀) покрытие поверхности графена кислородом приводит к образованию мостиковых связей C–O–C в случае малого количества кислорода (структуры **13**, (C₆₀O₇), **14**, (C₆₀O₉), **15**, C₉₆H₂₄O₁₀) и к появлению двойных связей C=O и пероксидных групп C–O–O–C (O–O 1.45 – 1.46 Å) в случае большого количества кислорода (**16**, C₉₆H₂₄O₂₁). Расстояния между атомами углерода и кислорода $R(\text{C}=\text{O}) = 1.51$ – 1.66 Å,

а в случае мостиковых связей C–O–C $R(\text{C}-\text{O}) = 1.47$ – 1.48 Å. Расстояния $R(\text{C}-\text{C})$ в шестигранниках, контактирующих с кислородом, составляют 1.35 – 1.55 Å, что приводит к деформации листа графена в местах кислородной адсорбции. При большом количестве кислорода образуются складки, а при малом количестве – бугорки с выпуклостью в сторону кислорода высотой, например, $\Delta h_{\text{CCmax}} = 1.44$ Å в случае структуры **13**, (C₆₀O₇).

Кластер кремния покрывается атомами кислорода (структуры **7**, Si₂₉O₇, и **11**, Si₂₉O₂₈, Si–O 1.5 – 1.7 Å), образуя поверхностные фрагменты Si–O_x. Расстояние между атомами кремния и концевыми атомами кислорода ($>\text{Si}=\text{O}$) $R(\text{Si}=\text{O}) = 1.51$ – 1.66 Å, в случае мостиковых связей ($=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{O}$) $R(\text{Si}-\text{O}) = 1.64$ – 1.73 Å.

При адсорбции кластеров кремния и оксида кремния на графен не происходит заметных изменений расстояний $R(\text{Si}-\text{C}) = 3.0\text{--}3.2 \text{ \AA}$, $R(\text{O}-\text{C}) = 2.9\text{--}3.0 \text{ \AA}$, $\text{Si}-\text{O} 1.5\text{--}1.7 \text{ \AA}$ (структуры **4**, $(\text{C}_{60}\text{Si}_{29})$, **5**, $\text{C}_{96}\text{H}_{24}\text{Si}_{29}$, **8**, $(\text{C}_{60} \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_7)$, **9**, $\text{C}_{96}\text{H}_{24} \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_7$, **12**, $(\text{C}_{60} \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28})$), при этом поверхность графена лишь слегка “дышит” в месте контакта. Иное дело, когда они адсорбируются на оксид графена, где $R(\text{O}-\text{C}) = 3.1 \text{ \AA}$ и $R(\text{C}-\text{O}_c) = 1.45 \text{ \AA}$ (структуры **17**, $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_7)$, **18**, $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28})$, **19**, $\text{C}_{96}\text{H}_{24}\text{O}_{21} \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28}$), тогда оксид графена частично “оборачивает” кластер оксида кремния.

Заряды. Адсорбция атомов кислорода на поверхность графена сопровождается переносом электронной плотности с графена на кислород O_c , в результате чего на адсорбированных атомах кислорода появляется отрицательный заряд, равный $-0.4e$. Соответственно, связанные с ними атомы углерода заряжаются положительно, расстояния $\text{C}-\text{C}$ удлиняются, в результате чего появляется локальная пространственная деформация листа графена в месте контакта кислорода с выпуклостью в сторону кислорода.

Распределение зарядов в кластере кремния (Si_{29} , структура **3**) неравномерно. Поверхностные атомы кремния заряжены положительно, объемные — отрицательно (в пределах $\pm 0.5e$). С этой точки зрения понятно, почему положительно заряженные поверхностные атомы кластера кремния легко “стаскивают” с поверхности графена отрицательно заряженные атомы кислорода O_c . Покрытие кластера кремния кислородом (например, образование кластера $\text{Si}_{29}\text{O}_{28}$ со структурой **11**) приводит к тому, что заряд на концевых и мостиковых атомах кислорода равен $-0.5e$ и $-0.6e$ соответственно. Поверхностные атомы кремния по-прежнему заряжены положительно, а объемные — отрицательно, но атомные заряды возрастают до $0.5\text{--}0.9e$.

Из этих результатов следует, что “чистые” кластеры кремния являются акцепторами, а окисленные — донорами, поэтому первые должны лучше всего адсорбироваться на окисленные участки поверхности графена и снимать с них атомы кислорода, а вторые — с вогнутыми фрагментами оксида графена, обладающими акцепторными свойствами.

Сравнение зарядов показывает, что средние заряды $Q(\text{O}_{\text{mid}})$ на атомах кислорода изолированного и адсорбированного на поверхность оксида графена кластера $\text{Si}_{29}\text{O}_{28}$ близки и равны $-0.59e$ и $-0.62e$ соответственно. Аналогично, средние заряды на атомах кислорода $Q((\text{O}_c)_{\text{mid}})$ изолированного оксида графена и GO , на котором адсорбирован кластер $\text{Si}_{29}\text{O}_{28}$, равны $-0.40e$ и $-0.38e$ соответственно. Это приводит к тому, что для атомов лития энергетически выгоднее адсорбироваться

на поверхность оксида кремния по сравнению с GO . Заряд адсорбированного кластера оксида кремния $Q(\text{Si}_{29}\text{O}_{28})$ равен $-1.34e$ (поскольку часть электронной плотности с оксида графена переходит на кластер оксида кремния).

Литирование. Результаты расчетов методом молекулярной динамики. До сих пор мы говорили о температурах, близких к 0 K . Посмотрим, что происходит при переходе к более высоким температурам. На рис. 3 приведены суммарные картины смещений атомов в комплексах $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28} \cdot \text{Li}_{12})$, структуры **24–26**, $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28} \cdot \text{Li}_{24})$, структуры **27–29**, $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28} \cdot \text{Li}_{54})$, структуры **30, 31**, полученные методом молекулярной динамики при нагревании от 0 до 300 K за 1.5 ps и далее до 500 K за $3\text{--}5 \text{ ps}$.

Видно, что атомы лития предпочитают положения вблизи поверхностных атомов кислорода кластера оксида кремния O и места в промежутках между кластерами оксида кремния. При этом в случае структуры **24** ($\text{Li}/\text{O} = 1/2$) литий рассредоточен по кластерам оксида кремния, а в случае структур **27** и **30** ($\text{Li}/\text{O} = 1/1$ и $2/1$) — по кластерам оксида графена и атомам кислорода O_c на поверхности графена. При большом количестве лития ($\text{Li}/\text{O} = 2/1$) он начинает отрывать кислород (O_c) от углерода уже при температуре, близкой к 300 K .

Таким образом, литирование поверхности оксида графена с нанесенными на нее кластерами оксида кремния проходит преимущественно по атомам кислорода, однако поверхностные атомы кислорода кластера оксида кремния (O) и атомы кислорода на поверхности графена (O_c) играют разную роль. Миграция лития происходит по атомам кислорода, связанным с кремнием, при соотношении $\text{Li}/\text{O} \leq 1/2$ и захватывает атомы кислорода O_c , покрывающие графен, при $\text{Li}/\text{O} \geq 1$.

Можно сказать, что отрыв лития при миграции будет проходить легче от атомов O_c , покрывающих графен, чем от атомов кислорода кластера оксида кремния (O). Следовательно, для отрыва лития от оксида кремния требуется больше энергии, чем для его отрыва от оксида графена. Вследствие этого при определенном напряжении можно извлечь часть лития, однако останется “остаточное” количество, для изъятия которого данного напряжения не хватит. Это выражается в заниженном значении кулоновской эффективности первых зарядно-разрядных циклов таких материалов, исследованных нами в работе [46]. Несомненно, свой вклад в снижение кулоновской эффективности вносят и процессы восстановления электролита на поверхности материала при внедрении в него ионов лития. Однако для электродов на основе композита кремний–восстановленный оксид графена, исследованных в работе [46], это значение обычно составляло $\sim 80\%$,

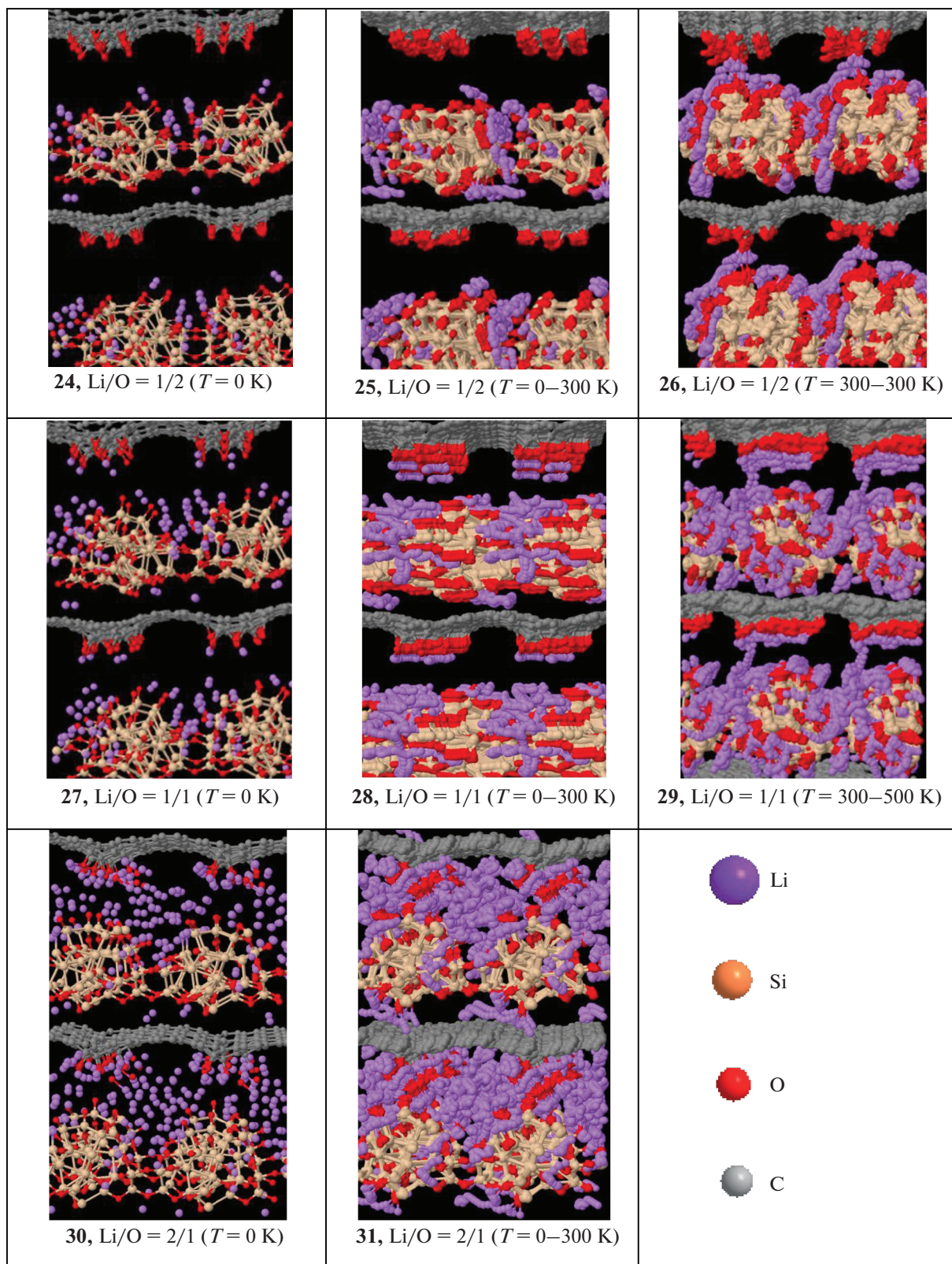


Рис. 3. Смещения атомов при нагревании за 1.5 пс в комплексе $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28} \cdot \text{Li}_{12})$ (структуры 24, 25) от 0 до 300 K и выдержка в течение 1.5 пс при 300 K (структура 26), $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28} \cdot \text{Li}_{24})$ (структуры 27, 28) при нагревании от 0 до 300 K и от 300 до 500 K (структура 29), $(\text{C}_{60}\text{O}_9 \cdot \text{Si}_{29}\text{O}_{28} \cdot \text{Li}_{54})$ (структуры 30, 31) – при нагревании от 0 до 300 K.

а значение кулоновской эффективности на первых циклах – порядка 40%.

адсорбированных кластеров Si_nO_x и их количества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных расчетов можно сказать, что относительно малое количество адсорбированного кислорода деформирует поверхность оксида графена, образуя локальные поверхностные выпуклости в сторону адсорбированных атомов кислорода O_c , большое количество – приводит к образованию складок на поверхности. Результаты расчетов находят подтверждение в экспериментальных работах. Согласно [47], GO содержит графитовые участки – результат неполного окисления базисной плоскости с сохранением сотовой структуры, а также неупорядоченные участки, содержащие адсорбированный кислород, где sp^3 -гибридизованные углеродные кластеры располагаются несколько выше или ниже плоскости sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Этот вывод подтвержден прямой визуализацией атомов решетки и топологических дефектов в монослое оксида графена с использованием высокого разрешения просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM) [48, 49]. В диапазоне температур от 25 до 1100°C среднее отношение C/O_c постепенно изменяется от 0.8 до 12.5. Расчеты показывают, что в местах скопления атомов кислорода энергетически наиболее выгодно расположение в соотношении $\text{C}/\text{O}_c = 6/2$ (над связью C–C на расстоянии $R(\text{O}–\text{O}) = 2.5 \text{ \AA}$). Оптическое микроскопическое изображение поверхности оксида графена [50, 51] демонстрирует большое количество складок, что коррелирует с результатами расчета.

Кластеру Si_nO_x энергетически выгодно находиться с вогнутой стороны поверхности (противоположной от адсорбированного кислорода). Это стабилизирует положение кластеров и препятствует “сносу” оксида кремния при литировании.

Миграция лития проходит как по атомам кислорода оксида кремния (O), так и по адсорбированным атомам кислорода (O_c). Поскольку средний заряд на O почти вдвое превышает заряд на O_c , литий предпочитает контакты с кластерами оксида кремния. При литировании–делитировании атомы лития, связанные с O_c , будут уходить при меньшем напряжении, чем связанные с кластерами Si_nO_x . Таким образом, можно сказать, что проводимость по литию будет зависеть от относительного количества Li/O и Li/ O_c . Миграция лития проходит по атомам кислорода, связанным с кремнием, в случае малого соотношения $\text{Li}/\text{O} \leq 1/2$ и захватывает атомы O_c , покрывающие графен, в случае $\text{Li}/\text{O} \geq 1$. При этом можно ожидать зависимость проводимости по ионам лития от размеров

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на ВЦ ИПХФ РАН по теме государственного задания № АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang B., Ceder G. // Nature. 2009. V. 458 P. 190. <https://doi.org/10.1038/nature07853>
2. Zhang H., Braun P.V. // Nano Lett. 2012. V. 12 P. 2778. <https://doi.org/10.1021/nl204551m>
3. Qu L., Liu Y., Baek J.-B., Dai L. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 1321. <https://doi.org/10.1021/nn901850u>
4. Giovanni M., Poh H.L., Ambrosi A. et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 5002. <https://doi.org/10.1039/C2NR31077E>
5. Tang Y., Yang Z., Dai X. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 16566. <https://doi.org/10.1039/C2CP41441D>
6. Mehdi D. Esrafil, Fahimeh Sharifi, Parisa Nematollahi // J. Molecul. Graphics Modell. 2016. V. 69. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2016.08.005>
7. Wehling T., Novoselov K., Morozov S. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 173. <https://doi.org/10.1021/nl072364w>
8. Guo B., Fang L., Zhang B., Gong J.R. // Insciences J. 2011. P. 80. <https://doi.org/10.5640/insc.010280>
9. Tang Y., Zhou J., Shen Z. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 93985. <https://doi.org/10.1039/c6ra14476d>
10. Tang Y., Chen W., Shen Z. et al. // Carbon. 2017. V. 111. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.028>
11. Tang Y., Liu Z., Shen Z. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2017. V. 238. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.039>
12. Tang Y., Shen Z., Ma Y. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 207. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.048>
13. Tang Y., Zhang M., Chen W. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 121. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.037>
14. Tang Y., Chen W., Shen Z. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 2284. <https://doi.org/10.1039/C7CP07397F>
15. Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 270. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>

16. *Lu G., Ocola L.E., Chen J.* // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 445502.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445502>
17. *Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 228.
<https://doi.org/10.1039/B917103G>
18. *Chen D., Feng H., Li J.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 6027.
<https://doi.org/10.1021/cr300115g>
19. *Mkhoyan K., Contryman A., Silcox et al.* // *Microscopy and Microanalysis*. 2010. V. 16 (S2). P. 1704.
<https://doi.org/10.1017/s1431927610053961>
20. *Zhu Y., Murali S., Cai W. et al.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
21. *Becerril H.A., Mao J., Liu Z. et al.* // *ACS Nano*. 2008. V. 2. P. 463.
<https://doi.org/10.1021/nl100375n>
22. *Li D., Mueller M.B., Gilje S. et al.* // *Nature Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 101.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
23. *Srinivas G., Burrell J.W., Ford J., Yildirim T.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 11323.
<https://doi.org/10.1039/c1jm11699a>
24. *Pei Z., Li L., Sun L. et al.* // *Carbon*. 2013. V. 51. P. 156.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.024>
25. *Wang L., Lee K., Sun Y.-Y. et al.* // *ACS Nano*. 2009. V. 3. P. 2995.
<https://doi.org/10.1021/nl100667s>
26. *Mattson E.C., Pande K., Unger M. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 10698.
<https://doi.org/10.1021/jp122853>
27. *Long Y., Zhang C., Wang X. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 13934.
<https://doi.org/10.1039/c1jm12031j>
28. *He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 53.
[https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00144-4)
29. *Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J.* // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 4477.
<https://doi.org/10.1021/jp9731821>
30. *Esfarili M.D., Sharifi F., Nematollahi P.* // *J. Molecul. Graphics Modelling*. 2016. V. 69. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jmkgm.2016.08.005>
31. *Esfarili M.D.* // *Chem. Select*. 2018. V. 3. P. 12072.
<https://doi.org/10.1002/slct.201802579>
32. *Delley B.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 508.
33. *Delley B.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 7756.
<https://doi.org/10.1063/1.1316015>
34. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
35. *Grimme S.* // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
36. *Szabo T., Berkesi O., Forgo P. et al.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 2740.
<https://doi.org/10.1021/cm060258>
37. *Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А.* // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. С. 251.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n03ABEH004367?locatt=label:RUS>
38. *Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J. et al.* // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1058.
<https://doi.org/10.1021/nl8034256>
39. *Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 10697.
<https://doi.org/10.1021/ja8021686>
40. *Esfarili M.D., Sharifi F., Nematollahi P.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 387. P. 454.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.127>
41. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
42. *Kresse G., Furthmuller J.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
43. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>
44. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 09, Revision B.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
<https://doi.org/10.1063/1.464906>
45. *Chai J.-D., Head-Gordon M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10 P. 6615.
<https://doi.org/10.1039/b810189b>
46. *Korchun A.V., Evshchik E.Yu., Baskakov S.A. et al.* // *Chim. Techno Acta*. 2020. V. 7. P. 259.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>
47. *Kornilova D.Yu., Gubin S.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1965.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620130021>
48. *Vats N., Rauschenbach S., Sigle W. et al.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 4952.
<https://doi.org/10.1039/c8nr00402a>
49. *Gomez-Navarro C., Meyer J.C., Sundaram R.S. et al.* // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 1144.
<https://doi.org/10.1021/nl9031617>
50. *Kornilov D.Y., Kasharina L.A.* // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. V. 10. P. 1072.
<https://doi.org/10.1134/s2075113319050125>
51. *Perrozzi F., Croce S., Treossi E. et al.* // *Carbon*. 2014. V. 77. P. 473.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.052>