

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

**Расчет электронных свойств графена, декорированного частицами
Fe₃O₄, с целью применения в литий-ионных батареях**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента **2** курса **2233** группы

направления 03.04.03 Радиофизика

код и наименование направления

института физики

наименование института

Гаязова Родиона Фатыховича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

В.В.Шунаев

инициалы, фамилия

личная подпись, дата

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

уч. ст., уч. зв.

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

личная подпись, дата

Саратов 2021 г.

Оксиды переходных металлов, в частности железа, привлекают повышенное внимание исследователей из-за высокого содержания в земной коре, а также в силу своей высокой теоретической емкости (порядка 1000 мА·ч/г), которая почти в три раза превышает емкость графита. Однако аноды на основе таких металлов обладают низкой электропроводностью и не могут поддерживать структурную целостность в течение большого количества циклов заряда/разряда. В связи с этим в качестве материала для анодов литий-ионных батарей и суперконденсаторов все чаще используют композит на основе оксида железа и графена, который обладает высокой механической прочностью и гибкостью и препятствует разрушению оксида железа. Кроме того сверхпроводимость графена обеспечивает данному композиту высокую электрохимическую производительность.

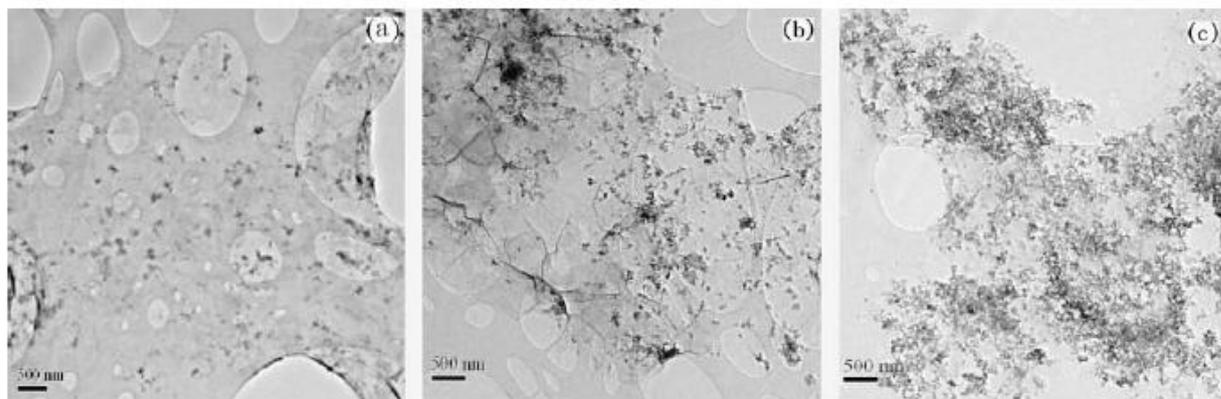
Известно, что удельная ёмкость электродов на основе углеродных наноструктур улучшается с допированием различных атомов и молекул. Это связано с тем, что емкость композитов на основе низкоразмерных углеродных структур, в частности графена, напрямую зависит от вклада квантовой емкости, которая учитывает изменение энергии Ферми с зарядом, накопленным в электроде без изменения химического состава

В связи с этим целью данной работы является Расчет квантовой емкости композита графена/Fe₃O₄ методами математического моделирования.

Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Построение атомных суперъячеек композита графена/Fe₃O₄ с различными концентрациями оксида железа
- 2) Определение энергетических параметров полученных суперъячеек
- 3) Построение графика плотности электронных состояний (DOS) полученных суперъячеек с последующим расчетом квантовой емкости

Поиск равновесных состояний, а также анализ зонной структуры рассматриваемых объектов осуществлялся в рамках метода функционала плотности в приближении сильной связи с применением самосогласованного заряда SCC DFTB.



$m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{G})$

1:9

1:4

1:1

Рис.1 Снимки композита графен/ Fe_3O_4 , сделанные при помощи просвечивающего силового микроскопа.

На рис.1 изображены снимки композита графен/ Fe_3O_4 , полученные при помощи просвечивающего силового микроскопа авторами статьи, указанной внизу слайда. Массовое отношение оксида железа и графена в данной работе составляет 1:1, 1:4 и 1:9. Композиты именно с такой концентрацией железных частиц и были выбраны в качестве объектов исследования

Концентрация Fe_3O_4 варьировалась путем изменения размеров графеновой наночастицы. На слайде показана суперъячейка с массовым отношением 1:1, а также размеры исследуемых суперъячеек.

Полученные суперъячейки помещались в периодический ящик и оптимизировались методом SCC DFTB. Энергия связи частиц Fe_3O_4 с графеном рассчитывалась по формуле, представленной на слайде.

$$E_b = E(G + \text{Fe}_3\text{O}_4) - E(G) - E(\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

Таблица 1. Энергия связи

$m(Fe_3O_4):m(G)$	1:9	1:4	1:1
$E_b, \text{эВ}$	-2,36	-2,65	-1,99

Как видно из таблицы 1, энергия связи во всех рассмотренных случаях является отрицательной, что говорит о том, что образование данных композитов является энергетически выгодны. При этом наиболее прочной является связь между оксидом железа и графеном для случая 1:4.

На следующем этапе нами рассчитывалась энергия активации – это энергия, которую необходимо затратить для начала химической реакции между компонентами. С этой целью нами был построен график зависимости дисперсионной энергии, отвечающей за взаимодействие химически несвязанных атомов, от расстояния между графеном и железной частицей. Высота получившегося в результате потенциального барьера и является энергией активации.

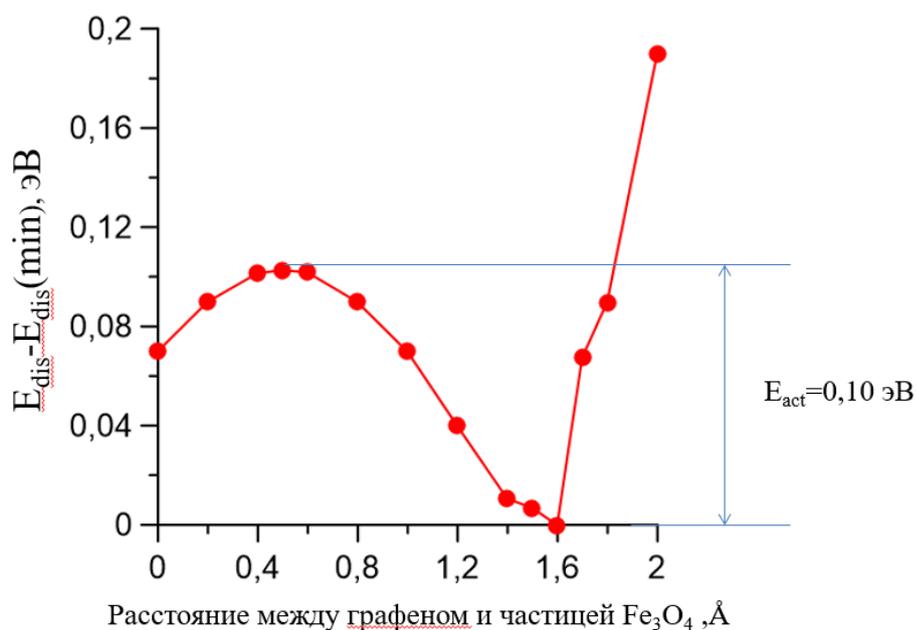


Рис.2. Зависимость энергии дисперсии от расстояния между графеном и частицей Fe₃O₄.

Как видно из рисунка, при массовом соотношении оксида железа к графену 1:1 энергия активации равна 0.1 эВ.

Аналогичные графики были построены для двух других рассматриваемых случаев.

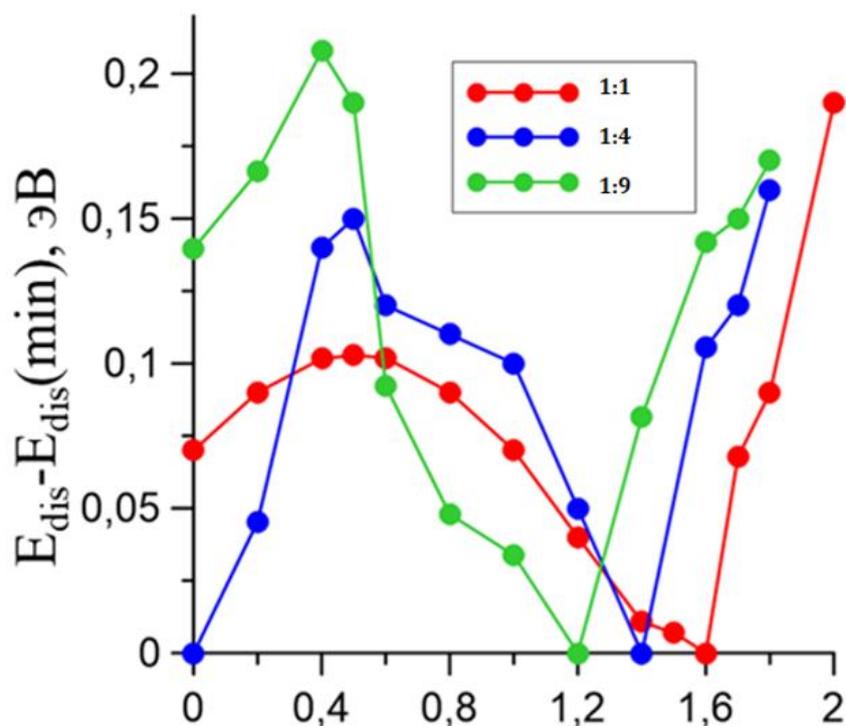


Рис.3 Энергия активации

Таблица 2. Расстояние между графеном и частицей Fe_3O_4 , Å

$m(Fe_3O_4):m(G)$	1:9	1:4	1:1
E_{act} , эВ	0.21	0.15	0.10

Как видно, из таблицы 2 наибольшую энергию активации необходимо затратить в случае минимальной концентрации железных частиц 1:9 (0.21 эВ)

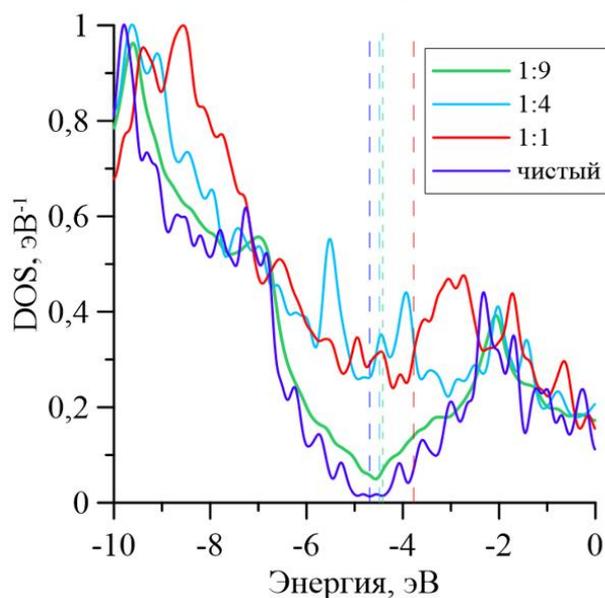


Рис.4 Графики плотности электронных состояний (DOS)

На Рис.4 изображены графики плотности электронных состояний (DOS) для чистого графена и для графена с различной концентрацией железных частиц Fe_3O_4 на поверхности. Уровень Ферми обозначен пунктирной линией, и мы видим, что при добавлении железных частиц уровень Ферми смещается вправо с -4.68 эВ до -3.77 эВ . Также мы видим, что если при концентрации 1:9 локальный минимум на уровне Ферми от чистого графена сохраняется, то при концентрации 1:4 он уже отсутствует, что говорит о значительных изменениях в электронных свойствах материала.

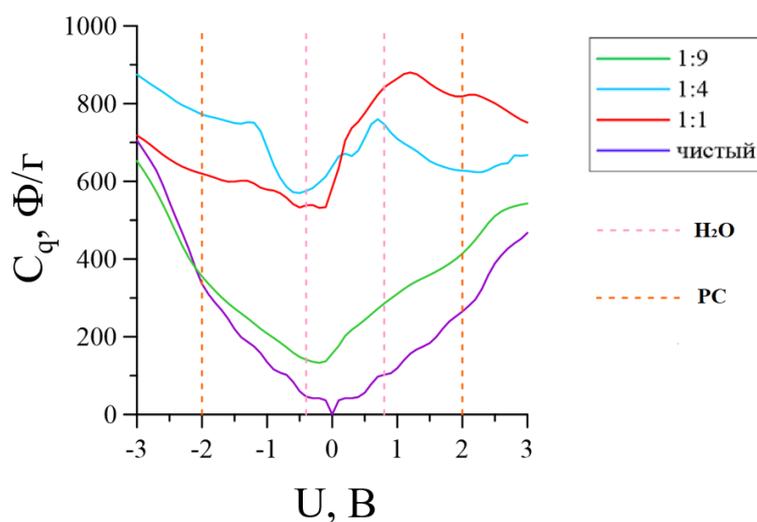


Рис.5 Графики квантовой ёмкости

На Рис.5 представлены графики зависимости квантовой емкости от напряжений для чистого графена и для графена с различной концентрацией железных частиц Fe₃O₄ на поверхности. Как мы видим, при массовом отношении оксида железа к графену 1:9 уже происходит смещение минимума квантовой емкости от 0 до -0.2 Вольт, что характерно для графена с наличием различных дефектов примесей. Однако при данной концентрации некое подобие симметрии еще сохраняется. При массовом соотношении 1:4 минимум квантовой емкости наблюдается при значении -0.7 Вольт и симметрия относительно минимума уже заметно нарушается. При соотношении 1:1 минимум возвращается в 0, однако симметрия полностью нарушается.

Таблица 3 Квантовая ёмкость относительно квантовой ёмкости на уровне Ферми для графена и композитов графена/Fe₃O₄(в Ф/г) на границах устойчивости электролитных систем с водой или пропиленкарбонатом.

m(Fe ₃ O ₄):m(G)	Cq(U)-Cq(0), Ф/г			
	-0.4 В (red. H ₂ O)	0.8 В (ох. H ₂ O)	-2.0 В (red. PC)	2.0 В (ох. PC)
Чистый графен	45.8	102.2	335.8	265.0
1:9	-15.8	129.2	198.6	257.3
1:4	-63.5	107.9	133.3	-11.3
1:1	-36.4	267.2	44.8	243.8

Из таблицы 3 видно, что значение квантовой емкости при 0 Вольт при увеличении концентрации от 1:4 к 1:1 снижается. Это говорит о том, что рост нефарадеевской составляющей емкости начиная с соотношения 1:4 прекращается, а значит дальнейшее увеличение концентрации оксида железа на поверхности графена не имеет смысла, если речь идёт об использовании данного композита в суперконденсаторах.

Пунктирными линиями на этом графике обозначены напряжения, соответствующие границам устойчивости электролитных систем с водой или пропиленкарбонатом в качестве растворителя.

Значения квантовой емкости на этих границах показаны на слайдах. Как видно из данного слайда, с ростом напряжения вклад нефарадеевской составляющей в емкость графена с оксидом железа на поверхности является не столь значительным, как для чистого графена. На некоторых границах устойчивости вклад нефарадеевской составляющей даже уменьшается.

Заключение

- Получены атомные суперъячейки композитов графен/ Fe_3O_4 с массовыми соотношениями, соответствующими экспериментам.
- Определено, что наиболее устойчивым является связь графена с частицами оксида железа, когда $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{G}) = 1:4$.
- Установлено, что при $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{G}) = 1:4$ квантовая емкость при 0В принимает максимальное значение. Дальнейшее увеличение концентрации оксида железа на поверхности графена ведет к уменьшению нефарадеевской составляющей емкости.