

Li₄Ti₅O₁₂/Графены нийлмэл нэгдлийн электрон бүтцийн онолын судалгаа

А. Мөнхбаатар^{1,2}, Л. Сарантуяа¹, Н. Цогбадрах^{2,*}, Э. Уранбайгал¹, Г. Сэвжидсүрэн¹

¹ ШУА –ийн Физик, Технологийн хүрээлэн, Материал судлалын салбар

² Монгол улсын их сургууль, Шинжлэх ухааны сургууль, Физикийн тэнхим

Энэхүү судалгааны ажилд литийн ионы батарейн анодын материалд ашиглах шпинел Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) /Графены нийлмэл нэгдлийн электрон бүтцийг *ab initio* квант механикийн аргаар нягтын функционалийн онол (НФО)-д суурилсан QUANTUM ESPRESSO багц програм ашиглан судаллаа. Бид шпинел Li₄Ti₅O₁₂ нэгдлийн [100], [010] болон [001] гадаргуунуудыг графены дан үеэр бүрэхэд үүсэх LTO/Графены нийлмэл нэгдлийн электрон бүтцийн онолын судалгааг хийлээ. Тооцоонд тухайн байрлал дахь Ti - 3d орбитын электронуудын хувьд Кулоны түлхэлцлийн нөлөөг тооцон GGA+U ойролцоололд PAW аргаар электрон бүтцийн төлөвийн нягтыг тооцож, хориотой бүсийн өргөнийг онолоор тодорхойлов.

Түлхүүр үгс: LTO, графен, бүрэх (coating) эффект, тусгаарлагч-металлын шилжилт, НФО, PAW, GGA+U

I. Оршил

Орчин үед литийн ионы батарейн хэрэглээ эрчимтэй өсч технологийн болон онолын судалгааны хөгжүүлэлтийн ажил хурдацтай явагдаж байна. Литийн ионы батарей нь анод, катод, электролит болон тусгаарлагч гэсэн дөрвөн үндсэн хэсгээс тогтоно. Сүүлийн жилүүдэд литийн ионы батарейн анодын хэвийн, найдвартай ажиллагааг хангах үүднээс анодын материал нь судлаачдын анхаарлыг ихээхэн татах болсон юм. Учир нь одоо ашиглаж байгаа ихэнх батарейн анод материалд нүүрстөрөгчид суурилсан литийн нэгдэл (LiC₆) байдаг. Ийм анодын хувьд багтаамжийн алдагдал өндөр, бүтцийн хувьд тогтворгүй зэрэг дутагдалтай талууд байдаг тул багтаамж өндөртэй, ажиллах хугацаа урт, тогтвортой бүтэцтэй анодын шинэ материал гарган авах судалгааны ажлууд хийгдэж байна. Шпинел Li₄Ti₅O₁₂ нэгдэл нь бусад анодын материалтай харьцуулахад хүчдэл өндөр, тогтвортой бүтэцтэй, ажиллах хугацаа урт, байгаль орчинд үзүүлэх хор нөлөө багатай зэрэг олон давуу талуудтай бол хувийн гадаргуугийн талбай бага, цахилгаан дамжуулал харьцангуй муу байдаг. Эдгээр шинж чанарыг сайжруулахын тулд металлын ионоор хольцлох, дамжуулагч материалаар гадаргууг нь бүрэх эсвэл хольцолсон материал болгох гэсэн аргууд багтана [1-3]. Бид өмнөх судалгааны ажилдаа гидротермийн аргаар Li₄Ti₅O₁₂ нэгдлийг графенаар хольцлон Li₄Ti₅O₁₂/Графенаар

хольцолсон нийлмэл нэгдлийг гарган авч, бүтэц шинж чанарыг нь судлан тогтоосон болно [4]. Энэхүү *ab initio* квант механикийн аргаар шпинел Li₄Ti₅O₁₂ нэгдлийн гадаргуунуудыг графены дан үеэр бүрсэн LTO/Графены нийлмэл нэгдлийн электрон бүтцийн онолыг тооцооны үр дүнг танилцуулна.

II. Онолын загварчлал

Шпинел Li₄Ti₅O₁₂ нь эгэл үүрэндээ 56 атомтай Fd-3m (#227) огторгуйн группд харьяалагддаг куб бүтэцтэй нэгдэл юм. Бид өмнөх ажилдаа LTO нэгдлийн кристалл бүтцийг туршилтын утгатай харьцуулан үр дүнг харуулсан [4]. LTO болон графены гадаргуугийн харилцан үйлчлэлийн шинж чанарыг тодорхойлохын тулд энэхүү судалгаанд LTO нэгдлийн [100], [010], [001] кристаллографийн индекстэй гадаргууг үүсгэн графены дан үеэр бүрж LTO/Графены нийлмэл нэгдлийг үүсгэлээ. Бүрэлтийг хийхдээ LTO-ийн гадаргаас дээш дундажаар 12 Å-ийн зузаантай вакууман хоосон зай үүсгэн графены дан үеийг орууллаа. Дээрх гадаргуунуудад тохирох дан үет графены атомын бүтцийг байгуулахдаа торын параметрийг 9.82 x 8.50 Å байхаар сонгон авав. Дан үет графены нүүрстөрөгчийн атом нь LTO нэгдэл дэх Ti эсвэл O атомтай холбогдох боломжтой. Учир нь цэнэглэгдэх болон цэнэгээ алдах процессын үед шпинел Li₄Ti₅O₁₂ фазаас Li₇Ti₅O₁₂ гэсэн фаз руу шилжилт хийдэг. Энэ үед интеркаляц буюу Li⁺ ионууд нэвчих, сугарах процесс явагддаг тул

* Electronic address: Tsogbadrakh@num.edu.mn

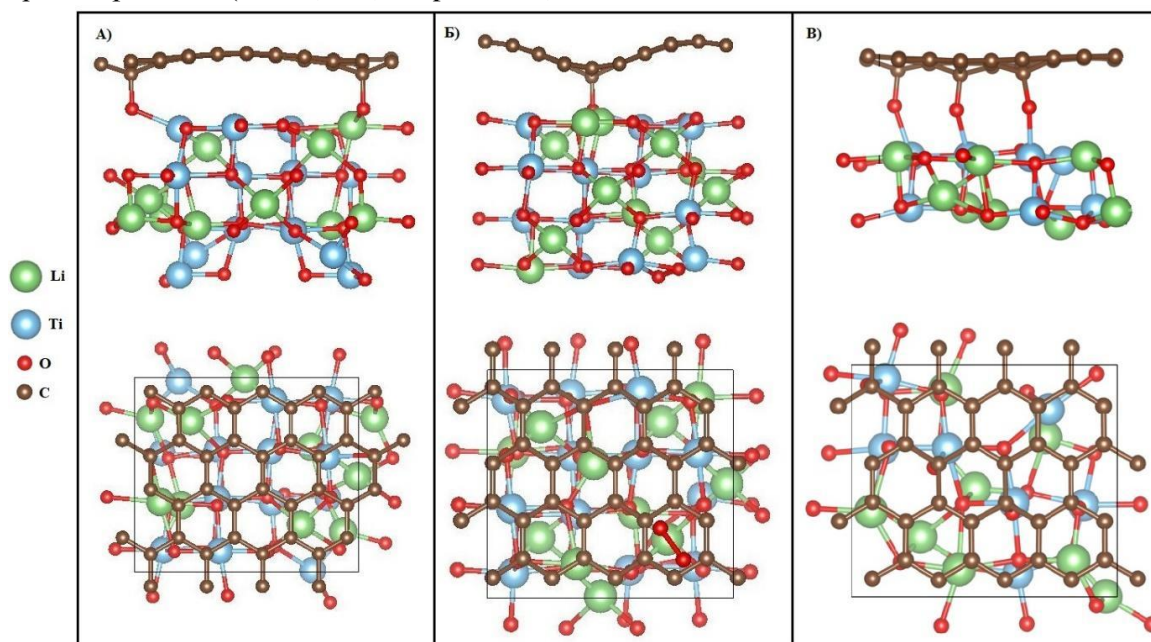
графены нүүрстөрөгчийн атом нь LTO нэгдэл дэх Ti эсвэл O-ийн атомын таслагдсан холбоосуудтай химийн холбоо үүсгэдэг. Онолын загварчлалд ашигласан LTO(100)/Графен, LTO(010)/Графен, LTO(001)/Графены нийлмэл нэгдлүүдийн торын параметрууд нь ижил бөгөөд 1-р хүснэгтэд үзүүлэв.

Хүснэгт 1. LTO (100), LTO(010), LTO(001), Графен болон LTO (100)/Графен, LTO(010)/Графен болон LTO(001)/Графен композит нэгдлүүдийн торын параметр.

	a(Å)	b(Å)	Г
LTO (100), LTO(010), LTO(001)	8.69	8.69	90°
Графен	9.82	8.50	90°
LTO (100)/Графен			
LTO (010)/Графен	9.82	8.50	90°
LTO (001)/Графен			

LTO(100), LTO(010), LTO(001) гадаргуу болон графены дан үеийн кристалл бүтцийг байгуулахад эдгээр 2 бүтцийн торын параметрт үүсэх нийт зөрүү нь 0.94 Å (~9.4%) байв. Нийлмэл нэгдлүүдийн кристалл бүтэц нь LTO-ийн бүтцийг дагаад тэгш өнцөгт бүтэцтэй байх тул атомын байрлалыг релаксаци хийх нь тохиромжтой. LTO (001)/Графен нийлмэл нэгдлийн кристалл бүтцийг загварчлахдаа нийт зузаан нь ойролцоогоор 6 Å байв. Цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын онолын загварчлалд валентын электроны бүтцийг $\text{Li}(1s^2, 2s^1)$, $\text{Ti}(3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^1)$,

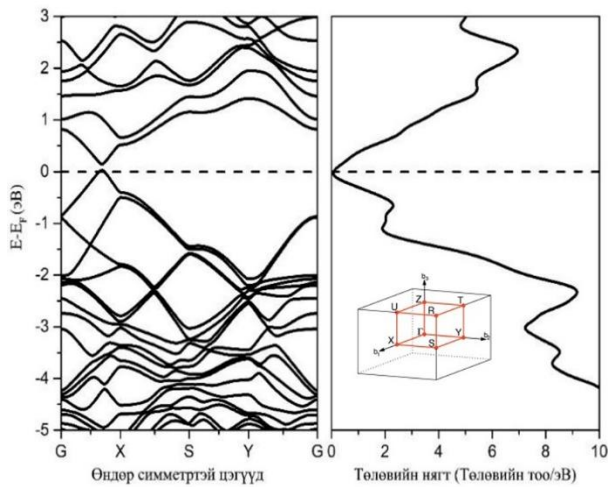
$\text{O}(2s^2, 2p^4)$ байхаар, графенаар бүрсэн үеийн бүтцийг загварчлахдаа валентын электроны бүтцийг $\text{C}(2s^2, 2p^2)$ байхаар сонгон авсан. PAW-ийн базис функцийн тайралтын энергийг 40 Ry, цэнэгийн нягтын тайралтыг 320 Ry байхаар сонгов. Тооцоонд LTO/Графены нийлмэл бүтэц үүсгэснээр кристаллографийн тухайн чиглэл дагуу чөлөөт гадарга үүсгэх тул Monkroost-Pack-ийн схемийг $3 \times 2 \times 1$ байхаар сонгон авч тооцов [7]. Энэхүү тооцоог Нягтын Функционалийн Онол (НФО)-д тулгуурласан QUANTUM ESPRESSO пакет програмын [10, 11] PAW аргыг ашиглан параллель ажиллагаатай сервер компьютер ашиглан тооцоог гүйцэтгэв. Торын параметруудыг хөдөлгөөнгүй бэхэлж атомын байрлалуудыг релаксацид оруулсан. Электронуудын солилцол ба корреляцийн функционалийг тооцоолохдоо ерөнхий градиентын ойролцоолол (GGA) хэрэглэв. Тооцоонд бүх релаксацид орсон атомууд дээрх хүч нь 0.001 эВ/Å -аас бага болох үед зогсохоор тохируулав. Ti - 3d орбиталын Кулоны түлхэлцлийн хүчний нөлөөг тооцохдоо U-ийн [12] утгыг 8 эВ байхаар [5] сонгон авч бодолтыг явуулав. Гадаргуугийн харилцан үйлчлэлийг тооцож байгаа учир Ван дер Ваалсын (VdW) засварыг оруулж тооцоог хийв [8]. Харин өөртөө нийцсэн орны биш тооцоог тетраэдр аргаар гүйцэтгэв [9].



Зураг 1. А) LTO (100)/Графен, Б) LTO (010)/Графен, В) LTO (001)/Графены нийлмэл нэгдлийн релаксацид орсон байдал хажуу тал (дээд мөрөнд) болон дээд тал (доод мөрөнд) -аас нь харуулсан байдал.

Ш. Тооцооны үр дүн

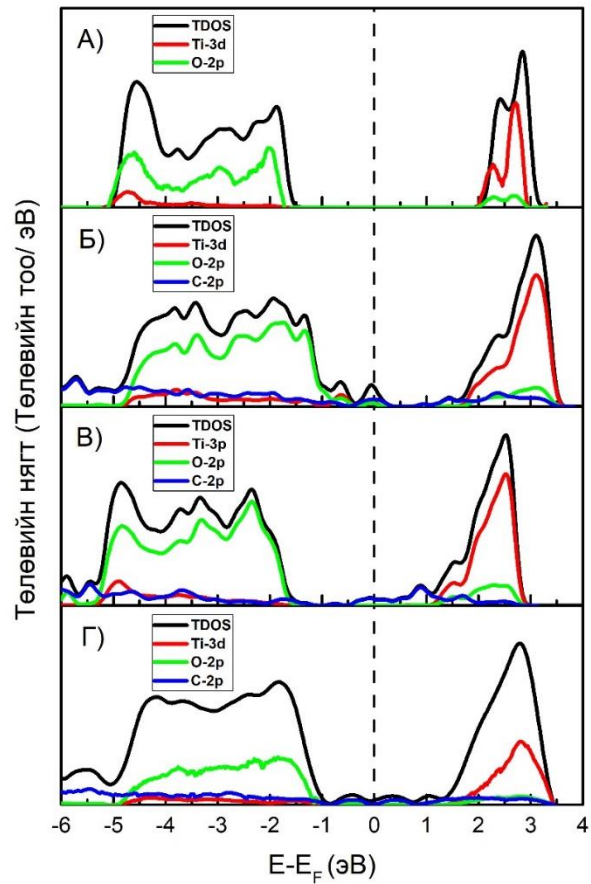
LTO(100)/Графен, LTO(010)/Графен болон LTO(001)/Графены нийлмэл нэгдлүүдийн атомын байрлалууд релаксацид оруулахад LTO-ийн гадаргын хүчилтөрөгийн атомын таслагдсан холбоос графены нүүрстөрөгчийн атомуудтай химийн холбоо (химосорбц) үүсгэж холбогдохдоо графены хотойлт үүссэн байгааг 1-р зурагт харуулав. Эндээс харахад хамгийн тогтвортой бүтэц буюу хотойлт бага үзүүлж байгаа нь LTO(001)/Графены нийлмэл нэгдэл байв (1 (В) - р зурагийг үз).



Зураг 2. Графены бүсийн бүтэц (зүүн) ба нийт төлөвийн нягт (баруун).

Үүний дараа графены электроны төлөвийн нягт болон бүсийн тооцоог хийж гүйцэтгэв (Зураг 2). LTO-ийн бүтцийг дагуулан графеныг орторомбо бүтэцтэй сонгон авсан учир Брюлейны бүсийн G, X, S, Y, G цэгүүдийг [13] сонгон авч тооцоог гүйцэтгэхэд бусад судлаачдын ажилтай тохирч байсан [14]. Бидний өмнөх ажилд цэвэр LTO-ийн электроний төлөвийн нягтыг онолоор тооцоход хориотой бүсийн өргөн 3.54 эВ гарсан байдаг [5, 6] (3 (А)-р зураг үз). LTO(100), LTO(010) болон LTO(001) нэгдлүүдийг графены нимгэн үеэр бүрсэний дараах нийлмэл нэгдлийн электрон бүтцийн төлөвийн нягтыг 3 (Б, В, Г) -р зурагт үзүүлээ. LTO-ийн [100], [010] болон [001] гадаргуунуудыг үүсгэхэд LTO-ийн O-2p орбиталтай графены нүүрстөрөгчийн атомын C-2p төлөв эрлийзжилтэнд орж хориотой бүсийг дайран өнгөрч Ферми түвшинг огтолж байгаа нь тусгаарлагч шинж чанаас металл шинж

чанартай болж цахилгаан дамжуулалыг сайжируулсан байна гэж үзлээ.



Зураг 3. А) цэвэр LTO кристалл, Б) LTO(100)/Графен, В) LTO(010)/Графен ба Г) LTO(001)/Графены нийлмэл нэгдлүүдийн нийт төлөвийн нягт ба Ti-3d, O-2p, C-2p орбитал дээр проекцолсон электрон төлөвийн нягт.

ДҮГНЭЛТ

Бид энэхүү тооцоогоор LTO нэгдлийн [100], [010] болон [001] гадаргуунуудыг сонгон авч графены дан үеэр бүрэхэд LTO [001] гадарга дээрх графены хувьд хамгийн бага хотойлт үзүүлж байгааг харууллаа. LTO-ийн гадаргын атомуудын тасарсан холбоосуудаас хүчилтөрөгчийн атомууд нь графены нүүрстөрөгчийн атомуудтай химийн холбоо (химосорбц) үүсгэн холбогдож байна. LTO-ийн O-2p орбиталтай эрлийзжилтэнд орсон графены C-2p-ийн төлөв хориотой бүсийг дайран өнгөрөхдөө Ферми түвшинг огтолж байгаа нь тусгаарлагчаас металл уруу шилжилт (insulator-metal transition) болсоноор цахилгаан дамжуулалыг сайжируулсан байна гэж үзлээ. Эдгээр үр дүнгээс LTO/Графены нийлмэл нэгдлүүдийн электрон бүтэц нь металл шинж

чанар үзүүлж байгаа нь бидний өмнөх туршилтын үр дүнтэй сайн тохирч байна.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү тооцоог хийх боломж олгосон ШУА – ийн Математик Тоон Технологийн Хүрээлэнгийн Параллель Тооцоолох Төвд талархал илэрхийлье.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

- [1] Zhao, B., Ran, R., Liu, M., & Shao, Z. (2015). A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 98, 1–71.
- [2] Yan, H., Zhang, D., Qilu, Duo, X., & Sheng, X. (2020). A review of Spinel Lithium Titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as Electrode Material for Advanced Energy Storage Devices. *Ceramics International*.
- [3] Yi, T.-F., Yang, S.-Y., & Xie, Y. (2015). Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(11), 5750–5777.
- [4] Л. Сарантуяа нар Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн судалгаа. *Физик, Технологийн хүрээлэн, Бүтээл №46*, 2019.
- [5] Sarantuya L et al., Structural and electronic properties of the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *Mong. J. Chem.*, 20(46), 2019, 7-12.
- [6] Sarantuya L et al., Carrier and Transition Metals (M = Nb, Cr and Fe) Doping Effects on Structure and Electronic Structure in Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Compounds, *Solid State Phenomena* 310 (2020), 88.
- [7] Monkhorst .H. J , Pack .J. D, Special points for brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188-5192.
- [8] Ukpung, A. M. (2015). First principles study of van der Waals heterobilayers. *Computational Condensed Matter*, 2, 1–10.
- [9] Blochl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. (1994) Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 49, 16223-16233
- [10] Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39) (2009) 395502.
- [11] Giannozzi, P. et al Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 465901.
- [12] Cococcioni, M. de Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method, *Physical Review B* 71 (2005) 035105
- [13] Wahyu, S. *et al.* High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. *Computational Materials Science* (2010)
- [14] Ould NE, M. L., El hachimi, A. G., Boujnah, M., Benyoussef, A., & El Kenz, A. (2018). Comparative study of electronic and optical properties of graphene and germanene: DFT study. *Optik*, 158, 693–696.