



石墨烯表面 $\text{Li}_n (n < 10)$ 团聚体沉积行为的第一性原理计算

沈 丁^{1,2}, 王来贵², 唐树伟¹, 高思达¹, 孙 闻¹, 董 伟¹, 杨绍斌¹

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学 力学与工程学院, 阜新 123000)

摘 要: 采用基于密度泛函的第一性原理, 计算研究锂离子电池石墨烯负极表面 Li 原子或团聚体 $\text{Li}_n (n < 10)$ 的沉积行为, 包括最低能量构型、吸附能、差分密度电荷和态密度等性质。结果表明: 当 $n \leq 2$ 时, Li 原子以分散的形式, 优先沉积在石墨烯碳六元环中心上方位置; 随着 Li 原子数的增加, 当 $n \geq 3$ 时, Li 原子优先聚集, 以团聚体的形式沉积在石墨烯表面, 在实际中有可能形成稳定的 Li_4 、 Li_7 和 Li_9 团聚体。这表明石墨烯的最大储锂容量可能超过石墨, 但容易形成锂枝晶。电子结构分析表明, Li 原子或 Li_n 团聚体的电子转移至临近石墨烯的反键 π 轨道, Li 原子的 2s 轨道和 C 原子的 2p 轨道出现明显的杂化现象。随着 Li 原子数 n 的增多, 体系的费米能级向石墨烯反键 π 轨道移动, 金属性和电子导电性增强。 Li_n 团聚体底层的 Li—Li 键通常为离子键, 最外层的 Li—Li 键通常为共价键; Li_n 团聚体与石墨烯之间的 Li—C 键为具有部分共价键属性的离子键, 并且 Li—C 键强度随着 Li 原子数量 n 的增多而逐渐减小。

关键词: 锂离子电池; 石墨烯; Li_n 团聚体; 第一性原理; 沉积行为

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0476-09

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

引文格式: 沈 丁, 王来贵, 唐树伟, 等. 石墨烯表面 $\text{Li}_n (n < 10)$ 团聚体沉积行为的第一性原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 476–484. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37829

SHEN Ding, WANG Lai-gui, TANG Shu-wei, et al. Deposition behavior of $\text{Li}_n (n < 10)$ aggregates on graphene based on first-principles calculations[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 476–484. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37829

锂离子电池具有能量密度大、工作电压高及循环寿命长等优点, 在便携式移动电子设备和电动汽车等行业得到广泛应用。锂离子电池的储锂性能与电极材料有关, 石墨负极材料具有循环寿命长和成本低等优点, 是目前市场化程度最高和理论研究关注最多的电极材料之一。但石墨理论储锂容量为 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 不能满足锂离子电池对高容量的需求, 开发高容量锂离子电池及其电极材料成为目前储能技术领域研究的热点^[1-2]。

石墨烯具有超大的比表面积、良好的导电性和非常高的力学强度, 在储能电极材料中具有良好的

应用前景, 成为目前锂离子电池高容量负极材料研究的热点^[1-2]。郭翠静等^[3]合成的多孔石墨烯, 在 30 mA/g 电流密度下的容量达 $822 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 并且具有较高的循环性能和倍率性能。唐诗怡等^[4]采用 AFM 和拉曼成像技术研究石墨烯的嵌锂行为, 发现锂离子主要沿石墨烯表面扩散, 而在穿越石墨烯层时受阻。

贾颖^[5]采用第一性原理计算研究了 Li 在石墨烯表面的吸附和迁移行为, 发现 Li 扩散路径主要是跨越 C—C 键桥, 扩散能垒为 0.336 eV 。ZHONG 等^[6]研究了石墨烯表面锂离子的扩散系数和能垒, 推导

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874167, 21808095); 中国博士后基金资助项目(2018M641707)

收稿日期: 2020-08-07; **修订日期:** 2021-08-13

通信作者: 杨绍斌, 教授, 博士; 电话: 0418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

出能垒预测方程。YILDIRIM 等^[7]计算研究了石墨烯缺陷对 Li 原子的影响, 发现 Stone-Wales 缺陷和双空位缺陷对 Li 的结合强度更高, 并且增加缺陷密度会进一步增强与 Li 的相互作用。LIU 等^[8]计算研究发现, B 取代掺杂石墨烯可以有效提高储锂容量, 层状 C_3B 的最大储锂容量为 $714 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 约为石墨烯储锂容量的两倍。RANI 等^[9]计算发现, B 或 N 掺杂可以调节 Li 和石墨烯之间的键合特性和结合能。KOH 等^[10]计算研究了 Li 在石墨烯-富勒烯杂化体系上的吸附机理, 发现杂化体系对 Li 的吸附比石墨烯稳定, 并且 Li 优先吸附在富勒烯侧。ADEKOYA 等^[11]计算发现, 石墨烯与 C_3N_4 形成的异质结能够分散沉积更多的 Li 原子, 并且具有快速的电荷转移能力。另外, 石墨烯也可以用于锂离子电池的新型导电剂^[12-13]。

上述研究主要集中在利用石墨烯表面缺陷、元素掺杂以及复合等途径来提高石墨烯的储锂容量, Li 原子主要以分散形式沉积在石墨烯表面, 而石墨烯储锂容量与 Li 原子数量直接相关, 但目前缺乏石墨烯表面锂团聚体沉积行为的相关研究。为此, 本文采用基于密度泛函的第一性原理, 计算研究了锂离子电池石墨烯负极表面 Li 原子或团聚体 $\text{Li}_n(n < 10)$ 的最低能量构型、吸附能、差分密度电荷和态密度等性能, 以期为提高锂离子电池石墨烯负极材料的嵌锂性能提供理论指导。

1 理论计算方法

在锂离子电池石墨烯负极的充电过程中, Li 原子逐步沉积在石墨烯表面, 反应可以描述为 $\text{G} + n\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_n\text{-G}$; 其中 G 为 6×6 的石墨烯超胞, n 为 Li 原子数量, $\text{Li}_n\text{-G}$ 为石墨烯表面沉积 Li 原子或 $\text{Li}_n(n < 10)$ 团聚体形成的化合物。采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法的 CASTEP 软件包^[14]对 $\text{Li}_n\text{-G}$ 化合物的最低能量构型、吸附能、差分密度电荷和态密度等性质进行理论计算。计算过程中交换关联能采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函和范德华修正的 Grimme 方法^[15]计算。通过收敛性测试, 平面波展开的截断能设为 500 eV , Monkhorst-Pack 型 k 点网格分布^[16]设为 $5 \times 5 \times 1$, 原子的总能量收敛标准设

为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 力收敛标准设为 0.2 eV/nm 。为了消除周期性镜像之间的影响, 真空层选取 2 nm 。计算得到 6×6 的石墨烯超胞中 C—C 键长为 0.1420 nm , 与文献^[17]的结果一致。

为了研究石墨烯表面沉积 Li 原子或 Li_n 团聚体形成化合物的热力学稳定性, 定义吸附能^[18]为:

$$\Delta E_{\text{ab}} = [E(\text{Li}_n\text{-G}) - E(\text{G}) - nE(\text{Li})]/n \quad (1)$$

式中: $E(\text{G})$ 、 $E(\text{Li})$ 和 $E(\text{Li}_n\text{-G})$ 分别为石墨烯超胞的总能量、单个 Li 原子的能量和石墨烯表面沉积 Li 原子或 Li_n 团聚体的 $\text{Li}_n\text{-G}$ 化合物的总能量。当 ΔE_{ab} 为负值, 表明 Li 原子或 Li_n 团聚体能够稳定沉积在石墨烯表面。

2 结果和讨论

2.1 沉积构型分析

石墨烯表面沉积单个 Li 原子, 最可能有三种位置, 分别为碳六元环中心正上方(记为 H 位), C—C 键中心正上方(记为 B 位), C 原子正上方(记为 T 位), 如图 1 所示。通过结构优化发现, Li 原子在 H 位的吸附能量 ΔE_{ab} 最低, 为 -1.9030 eV ; 在 B 位和 T 位的 ΔE_{ab} 依次增大, 分别为 -1.5282 和 -1.5275 eV 。计算结果表明, 单个 Li 原子优先沉积在石墨烯的 H 位, 其沉积高度 h 最小, 为 0.1803 nm ; Li 原子与石墨烯发生相互作用, 导致石墨烯碳平面发生上下位移, Δh 值也最小, 仅为 0.0009 nm ; 此时, 对应 Li 与 C 原子之间的平均距离为 $d_{\text{Li-C}}$ 为 0.2295 nm , 非常接近石墨嵌锂化合物 LiC_6 中 Li—C 键的键长 (0.2331 nm)。

当石墨烯表面沉积 2 个 Li 原子时, 其沉积构型以及 ΔE_{ab} 、 h 、 Δh 、 $d_{\text{Li-C}}$ 与 Li 原子之间距离的关系见图 2。随着 Li 原子之间距离的增大, ΔE_{ab} 值逐渐降低并趋于平缓, h 值先降低后小幅增高; 表明 2 个 Li 原子优先以分散的形式沉积在石墨烯碳六元环中心上方位置。当 2 个 Li 原子相隔一个碳六元环, 距离为 0.5054 nm 时, h 值最小, 为 0.1776 nm , Δh 为 0.0014 nm ; 此时对应 $d_{\text{Li-C}}$ 值也最小, 为 0.2282 nm , 比单个 Li 原子沉积在石墨烯 H 位的 $d_{\text{Li-C}}$ 更小; 表明 2 个 Li 原子以这种构型沉积在石墨烯表面, Li 原子与石墨烯之间的相互作用较强。

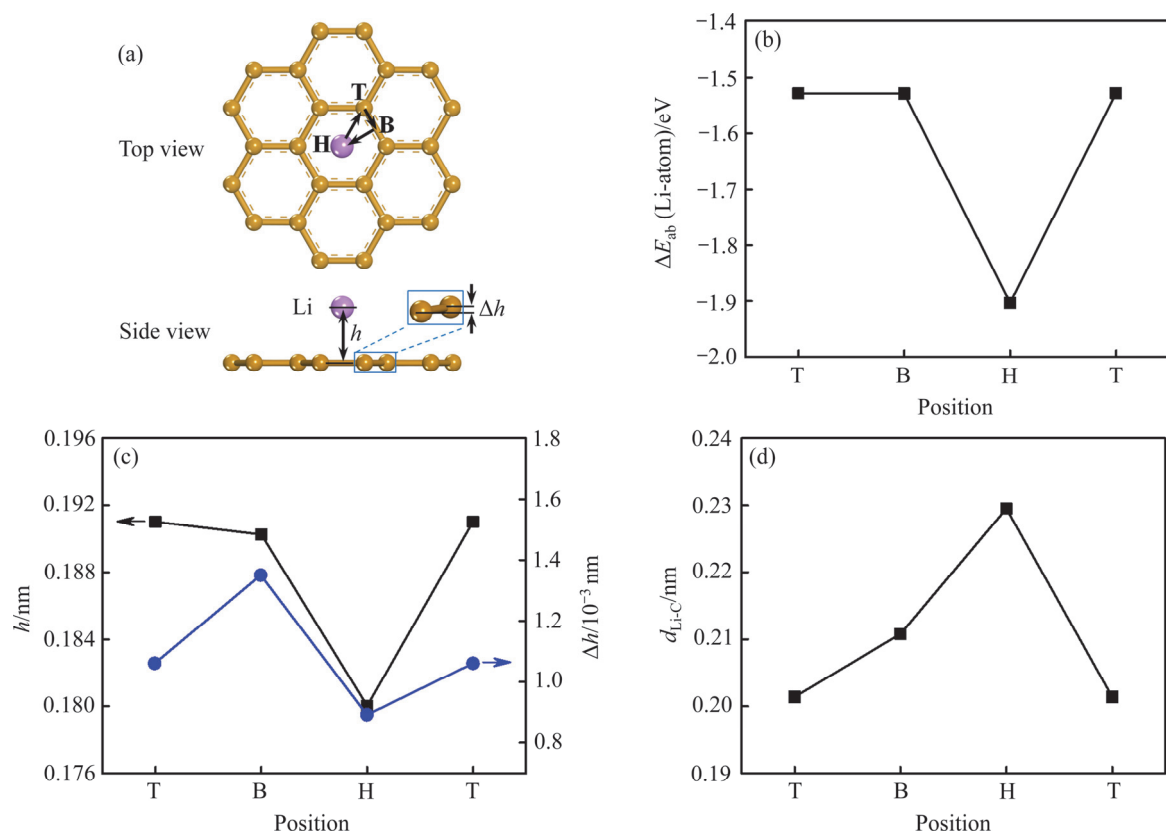


图1 石墨烯表面单个 Li 原子的沉积行为

Fig. 1 Deposition behavior of single Li atom on graphene: (a) Deposition position; (b) ΔE_{ab} ; (c) h and Δh ; (d) d_{Li-C}

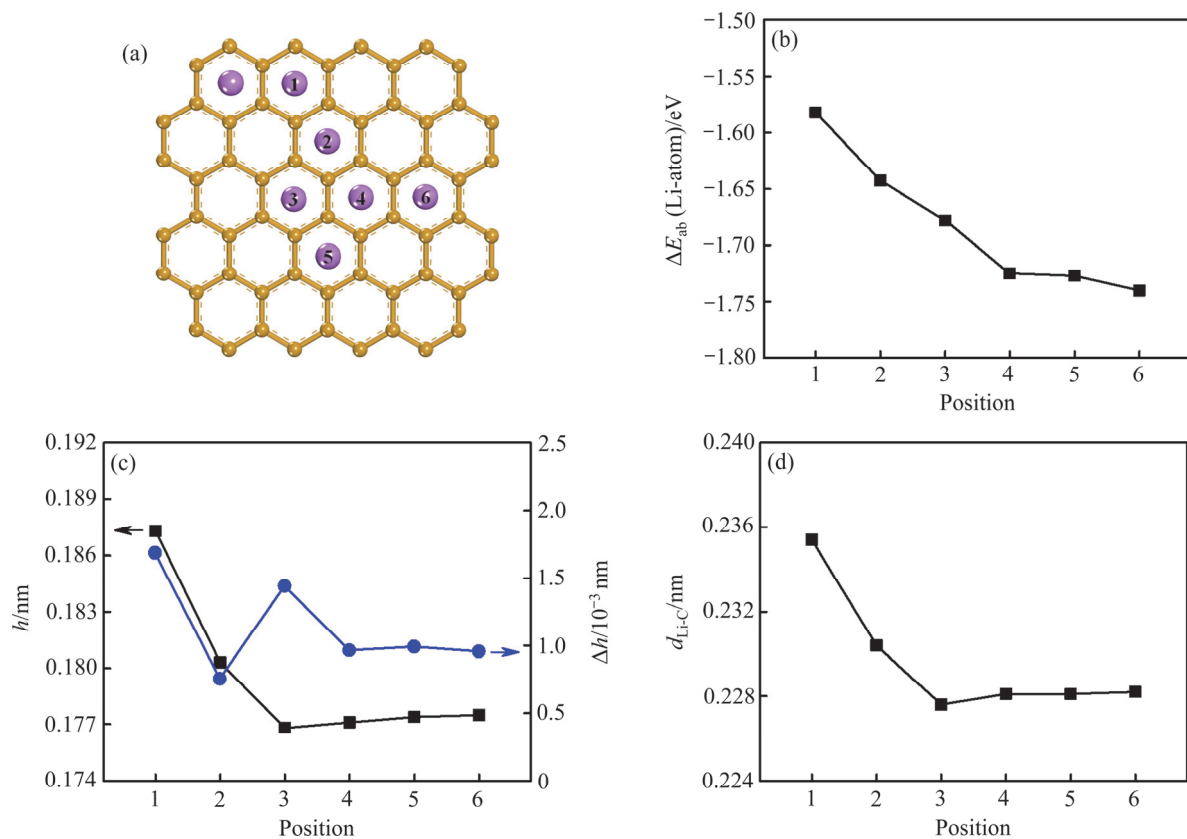


图2 石墨烯表面 2 个 Li 原子的沉积行为

Fig. 2 Deposition behavior of two Li atoms on graphene: (a) Deposition position; (b) ΔE_{ab} ; (c) h and Δh ; (d) d_{Li-C}

当石墨烯表面沉积 3 个 Li 原子, 沉积构型包含团聚体构型和分散构型, 见图 3。吸附能计算结果表明, 与分散构型相比, 3 个 Li 原子优先形成团聚体, 以平行于石墨烯平面的三角形构型沉积在石墨烯表面, 吸附能 ΔE_{ab} 最低, 为 -1.6769 eV , 如图 3(a) 所示。在能量最低构型中, Li 原子的平均沉积高度 h 为 0.1938 nm , 比单个 Li 原子和 2 个 Li 原子的沉积平均高度都高; $d_{\text{Li-C}}$ 值为 0.2414 , 比 LiC_6 中 Li—C 键长 (0.2331 nm) 长; 而 $d_{\text{Li-Li}}$ 值为 0.2771 nm , 比金属 Li 的 Li—Li 键长短。这表明平行于石墨烯平面的三角形构型 Li_3 团聚体与石墨烯之间的相互作用, 比单个 Li 原子或 2 个 Li 原子沉积时的相互作用有所减弱。

随着石墨烯表面沉积 Li 原子数量的增多, 当 $n \geq 3$ 时, Li 原子均以团聚体的形式沉积在石墨烯表面。不同 Li_n 团聚体沉积构型的吸附能 ΔE_{ab} 、以及最低能量构型的 h 、 Δh 、 $d_{\text{Li-C}}$ 、 $d_{\text{Li-Li}}$ 与 Li 原子数量

n 之间的关系见图 4。随着 Li 原子数量 n 的增多, Li_n 团聚体最低吸附能整体呈现先大幅度增加后趋于平稳的趋势; 当 n 为 4、7 和 9 时, 最低吸附能相对较低, 这表明锂离子电池石墨烯表面在实际中有可能沉积形成稳定的 Li_4 、 Li_7 和 Li_9 团聚体。

需要注意的是, 石墨烯碳六元环中心正上方的 H 位是 Li 原子最稳定的位置, 但是由于 Li_n 团聚体内部存在相互作用, Li 原子沉积位置会发生偏离, 当继续沉积 Li 原子时, Li 原子会试图沉积在临近碳六元环上方或团聚体 Li 原子的上方, 从而使石墨烯的最大储锂容量可能超过石墨, 但容易形成锂枝晶。随着 Li 原子数量 n 的增多, 最低能量构型中团聚体最底层的 Li 原子到石墨烯平面的平均距离 h 、 Δh 值和 $d_{\text{Li-C}}$ 值都呈现整体逐渐增大的趋势, $d_{\text{Li-C}}$ 值整体呈现先降低后趋于稳定的趋势; 这表明 Li_n 团聚体与石墨烯之间的相互作用逐渐减弱。

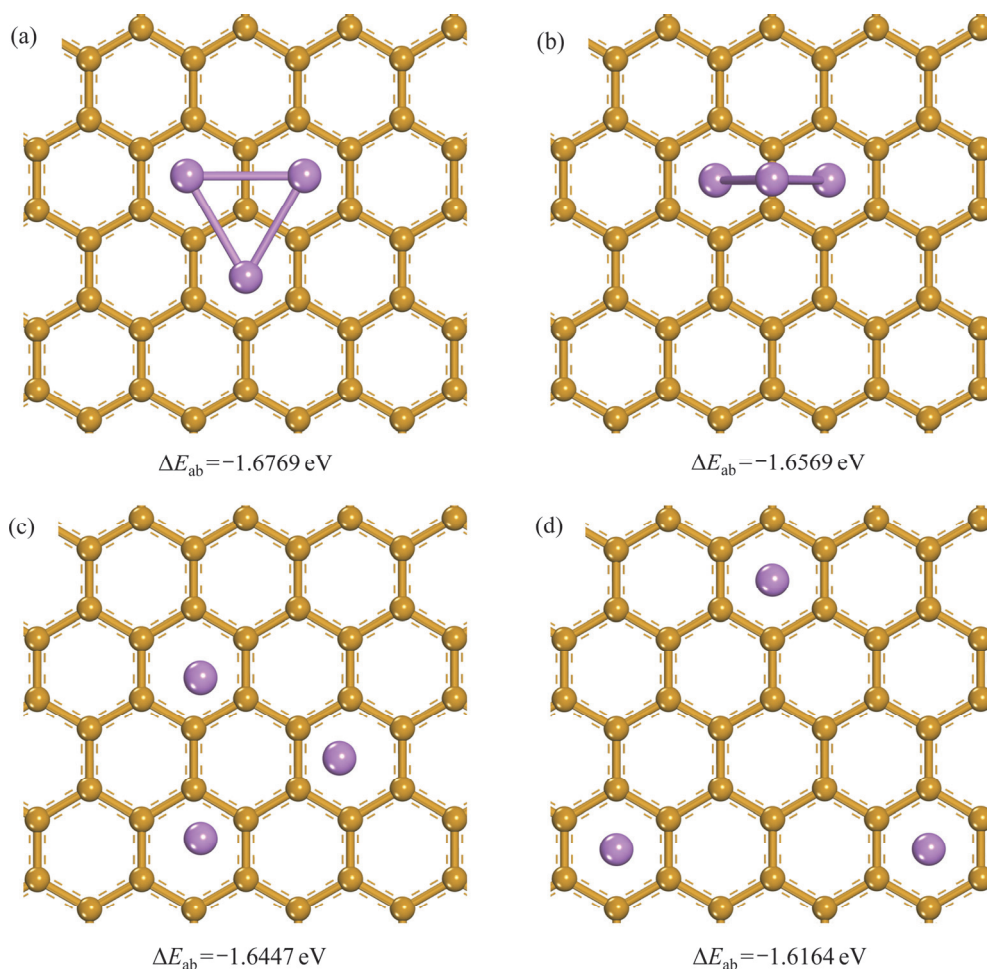


图 3 石墨烯表面 3 个 Li 原子的沉积构型

Fig. 3 Deposition configurations of three Li atoms on graphene: (a) Parallel triangular type; (b) Vertical triangular type; (c) Disperse type closer to each other; (d) Disperse type farther away

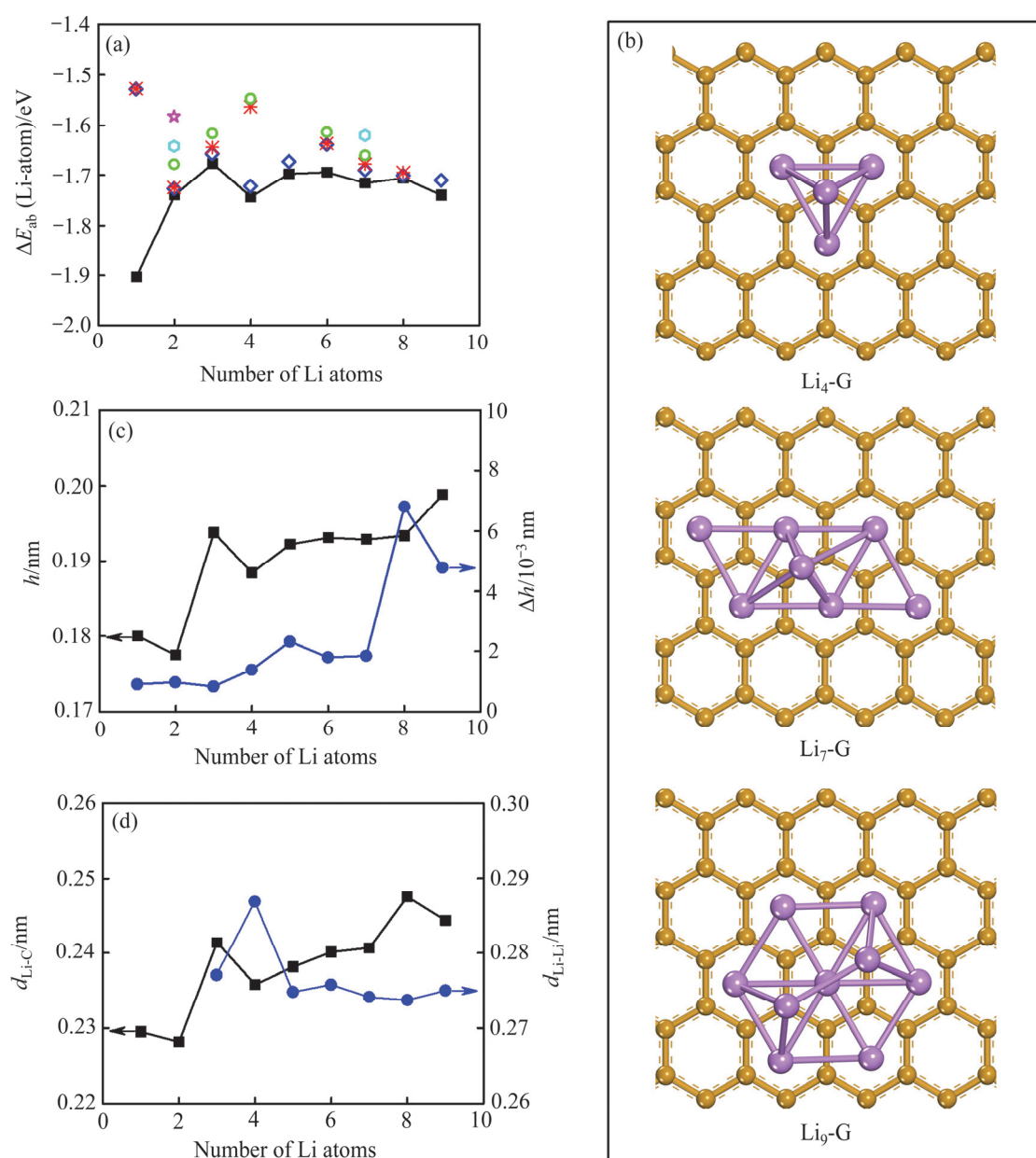


图4 石墨烯表面 Li_n 团聚体的沉积行为与 Li 原子数之间的关系

Fig. 4 Relationship between deposition behavior of Li_n aggregate on graphene and number of Li atoms: (a) ΔE_{ab} ; (b) h and Δh ; (c) d_{Li-C} and d_{Li-Li} ; (d) Steady-state configuration of Li_n -G ($n=4, 7, 9$)

2.2 电子结构分析

为了分析石墨烯表面 Li_n 团聚体的电荷转移情况, 对石墨烯表面沉积单个 Li 原子、 Li_4 、 Li_7 和 Li_9 团聚体的能量最低构型进行电子结构分析, 电子密度差分分析结果如图 5 所示。其中电荷密度差分通过 $\Delta\rho=\rho[Li_n-G]-\rho[nLi]-\rho[G]$ 计算得到, $\rho[Li_n-G]$ 、 $\rho[nLi]$ 、 $\rho[G]$ 分别代表 Li_n -G、 n 个 Li 原子和石墨烯超胞的电子密度, 图中红色区域为 Li 原子失去电子形成的失电子区域, 蓝色区域为石墨烯表面或 Li_n 团聚体内部的得电子区域。

由图 5 可知, 当石墨烯表面沉积单个 Li 原子, Li 原子失去大量电子, 并转移到石墨烯表面临近的反键 π 轨道, 在石墨烯表面出现明显的电子聚集区域。当石墨烯表面沉积 Li_4 团聚体时, 团聚体整体呈现失电子状态, 大部分电子转移至石墨烯表面临近的反键 π 轨道, 少部分电子聚集在 Li_4 团聚体中心内部。当石墨烯表面沉积 Li_7 和 Li_9 团聚体时, 团聚体整体也呈现失电子状态, 并且团聚体内部出现局域的失电子区域和得电子区域, Li 原子之间的相互作用更复杂。

Mulliken 布居分析表明, 石墨烯表面沉积单个 Li 原子、 Li_4 、 Li_7 和 Li_9 团聚体的能量最低构型中, Li 原子平均 Mulliken 布居分别为 1.15、0.58、0.58 和 0.40, 石墨烯表面临近的 C 原子平均 Mulliken 布居为 $-0.12 \sim -0.13$; 这表明随着 Li 原子数量 n 的

增多, Li_n 团聚体向石墨烯转移的平均电荷数逐渐减少。

为了定性研究石墨烯表面 Li_n 团聚体内部以及与石墨烯的成键情况, 引入电子局域密度函数(ELF)对电子进行定域分析, 结果如图 6 所示。其中 ELF

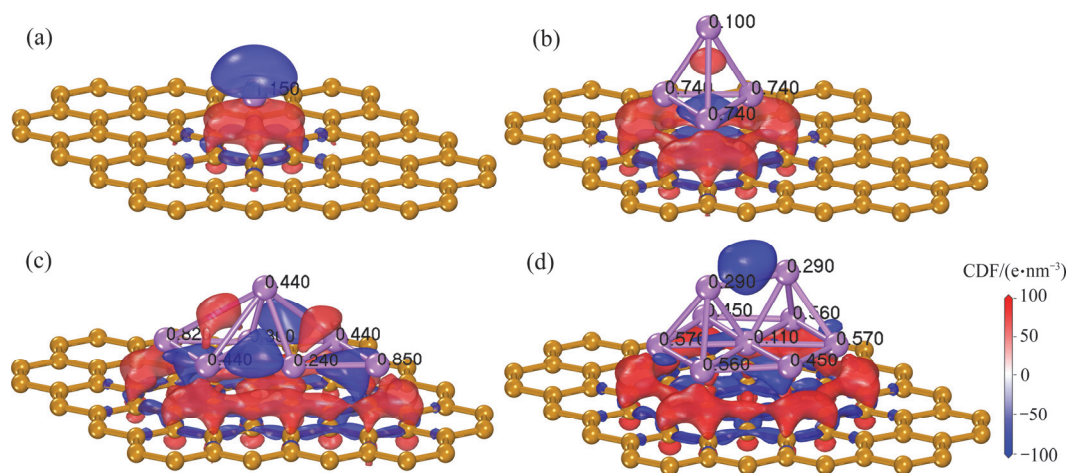


图 5 石墨烯表面沉积 Li 原子或 Li_n 团聚体的电子密度差分图(图中数据为 Li 原子 Mulliken 布居)

Fig. 5 Three-dimensional charge density difference(CDF) of Li atom or Li_n aggregate on graphene (Data in figure are Mulliken population of Li atom): (a) Li-G; (b) Li_4 -G; (c) Li_7 -G; (d) Li_9 -G

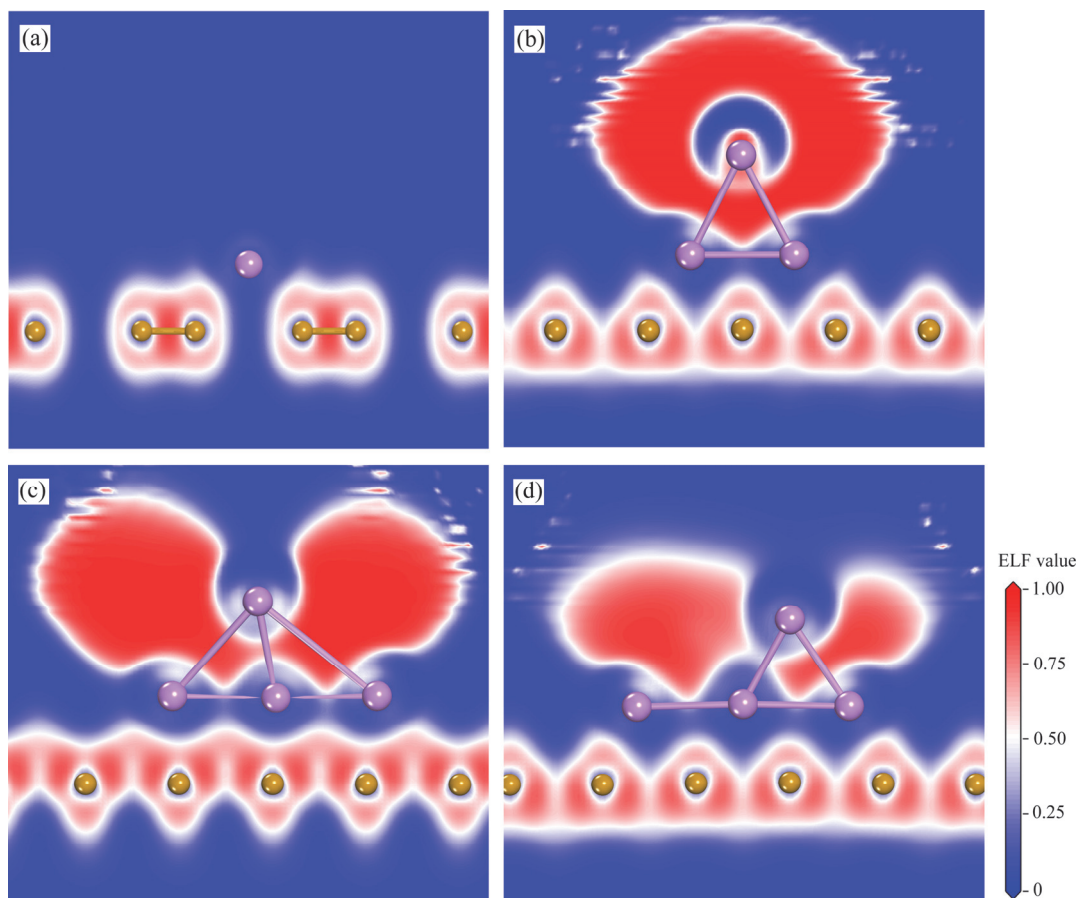


图 6 石墨烯表面沉积 Li 原子或 Li_n 团聚体的 ELF 图

Fig. 6 Electron localization function(ELF) of Li atom or Li_n aggregate on graphene: (a) Li-G; (b) Li_4 -G; (c) Li_7 -G; (d) Li_9 -G

的范围为0~1,当ELF为0.75~1时表现为较强的共价键,当ELF为0.5~0.75时表现为金属键,当ELF为0~0.5时表现出较强的离子键。

由图6可知,当石墨烯表面沉积单个Li原子时,Li原子与石墨烯之间形成的Li—C键为离子键。当石墨烯表面沉积Li₄团聚体时,团聚体底层的Li原子与石墨烯之间的Li—C键以及底层Li原子之间的Li—Li键均为离子键;团聚体顶部与底部的Li原子共享电子,形成的Li—Li键为共价键。当石墨烯表面沉积Li₇和Li₉团聚体时,团聚体与石墨烯之间同样为离子键结合;而Li_n团聚体的成键比较复杂,团簇底层的Li—Li键通常为离子键,最外层的Li—Li键通常为共价键,而内部有可能为离子键,也可能为共价键,这与团聚体的构型以及电荷转移有关。结合Li原子平均Mulliken布居分析,随着Li原子数量 n 的增多,Li_n团聚体向石墨烯转移的电荷数逐渐减少,导致石墨烯与Li原子形成Li—C离子键强度逐渐减弱,这与团聚体最底层Li原子到石墨烯平面的平均距离 h 和 $d_{\text{Li-C}}$ 值逐渐增大的变化规律一致。

石墨烯以及表面沉积单个Li原子、Li₄、Li₇和Li₉团聚体的态密度图如图7所示。对于石墨烯,

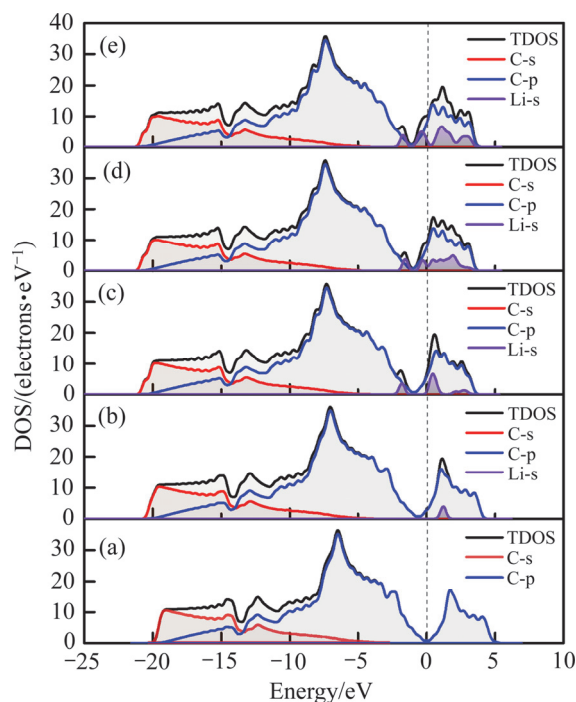


图7 石墨烯及表面沉积Li原子或Li_n团聚体的态密度图
Fig. 7 Density of states of Li atom or Li_n aggregate on graphene: (a) G; (b) Li-G; (c) Li₄-G; (d) Li₇-G; (e) Li₉-G

-20~-10 eV为石墨烯sp²杂化形成的 δ 键,-10~0 eV为石墨烯的 π 轨道,0~5 eV为石墨烯的反键 π 轨道。当石墨烯表面沉积Li原子以后,Li原子的2s电子注入石墨烯的反键轨道,石墨烯反键轨道的电子态峰升高;同时Li原子的2s轨道和C原子的2p轨道出现杂化现象,二者形成的Li—C键为具有部分共价键属性的离子键。随着Li原子数量 n 的增多,费米能级向反键轨道移动,费米能级始终有电子态,Li_n-G体系的金属性和电子导电性逐渐增强。

3 结论

1) 石墨烯表面沉积Li原子或Li_n($n < 10$)团聚体,吸附能计算结果表明,当 $n \leq 2$ 时,Li原子以分散的形式,优先沉积在石墨烯碳六圆环中心正上方位置;当 $n \geq 3$ 时,Li原子优先聚集,以团聚体的形式沉积在石墨烯表面,在实际中有可能形成稳定的Li₄、Li₇和Li₉团聚体。

2) 电子结构分析表明,Li原子或Li_n团聚体的电子转移至临近石墨烯的反键 π 轨道,Li原子的2s轨道和C原子的2p轨道出现明显的杂化现象。随着Li原子数 n 的增多,Li_n-G体系的费米能级向石墨烯反键 π 轨道移动,体系的金属性和电子导电性增强。

3) Li_n团聚体底层的Li—Li键通常为离子键,最外层的Li—Li键通常为共价键;团聚体与石墨烯之间的Li—C键为具有部分共价键属性的离子键,并且Li—C键强度随着Li原子数量 n 的增多而逐渐减小。

REFERENCES

- [1] RACCICHINI R, VARZI A, PASSERINI S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 271–279.
 - [2] DONG Y F, WU Z S, REN W C, et al. Graphene: A promising 2D material for electrochemical energy storage[J]. Science Bulletin, 2017, 62(10): 724–740.
 - [3] 郭翠静, 沈进冉, 李展鹏, 等. 多孔石墨烯的制备与储锂性能研究[J]. 电源技术, 2020, 44(2): 153–155, 222.
- GUO Cui-jing, SHEN Jin-ran, LI Zhan-peng, et al. Synthesis and lithium storage performances of porous graphene[J].

- Chinese Journal of Power Sources, 2020, 44(2): 153–155, 222.
- [4] 唐诗怡, 鹿高甜, 苏 毅, 等. 石墨烯嵌锂的拉曼成像[J/OL]. 物理化学学报, 2020, 36: 2001007. [2020–07–29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1892.O6.20200317.1619.006.html>.
- TANG Shi-yi, LU Gao-tian, SU Yi, et al. Raman mapping of lithiation process on graphene[J/OL]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36: 2001007. [2020–07–29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1892.O6.20200317.1619.006.html>.
- [5] 贾 颖. Li 在石墨烯表面吸附与迁移的第一性原理研究[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 43–47.
- JIA Ying. First principle calculations on adsorption and diffusion behavior of Li on graphene surface[J]. Materials Reports, 2019, 33(S2): 43–47.
- [6] ZHONG Ke-hua, YANG Yan-min, XU Gui-gui, et al. An ab initio and kinetic Monte Carlo simulation study of lithium ion diffusion on graphene[J]. Materials(Basel, Switzerland), 2017, 10(7): 761.
- [7] YILDIRIM H, KINACI A, ZHAO Z J, et al. First-principles analysis of defect-mediated Li adsorption on graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(23): 21141–21150.
- [8] LIU Y Y, ARTYUKHOV V I, LIU M J, et al. Feasibility of lithium storage on graphene and its derivatives[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(10): 1737–1742.
- [9] RANI B, JINDAL V K, DHARAMVIR K. Energetics of a Li atom adsorbed on B/N doped graphene with monovacancy[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 240: 67–75.
- [10] KOH W S, MOON H S, LEE S G, et al. A first-principles study of lithium adsorption on a graphene-fullerene nanohybrid system[J]. ChemPhysChem, 2015, 16(4): 789–795.
- [11] ADEKOYA D, ZHANG S Q, HANKEL M. 1D/2D C_3N_4 /graphene composite as a preferred anode material for lithium ion batteries: importance of heterostructure design via DFT computation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(23): 25875–25883.
- [12] 李 用, 吕小慧, 苏方远, 等. 石墨烯/炭黑杂化材料: 新型、高效锂离子电池二元导电剂[J]. 新型炭材料, 2015, 30(2): 128–132.
- LI Yong, LÜ Xiao-hui, SU Fang-yuan, et al. A graphene/carbon black hybrid material: A novel binary conductive additive for lithium-ion batteries[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(2): 128–132.
- [13] WEI Xu-fang, GUAN Yi-biao, ZHENG Xiao-hui, et al. Improvement on high rate performance of LiFePO_4 cathodes using graphene as a conductive agent[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 748–754.
- [14] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [15] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [16] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [17] CHANG C, YIN S, XU J. Exploring high-energy and mechanically robust anode materials based on doped graphene for lithium-ion batteries: A first-principles study[J]. RSC Advances, 2020, 10(23): 13662–13668.
- [18] LEE E, PERSSON K A. Li absorption and intercalation in single layer graphene and few layer graphene by first principles[J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4624–4628.

Deposition behavior of Li_n ($n < 10$) aggregates on graphene based on first-principles calculations

SHEN Ding^{1,2}, WANG Lai-gui², TANG Shu-wei¹, GAO Si-da¹, SUN Wen¹, DONG Wei¹, YANG Shao-bin¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000;

2. School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Deposition behavior of Li atoms or aggregates Li_n ($n < 10$) on graphene negative electrodes for lithium-ion batteries was investigated by the first principles calculations based on density functional theory, including the lowest energy configuration, adsorption energy, charge density difference and density of states. The results show that Li atom preferentially deposits above the center of the carbon six-membered ring of graphene in a dispersed form when $n \leq 2$. As the number of Li atoms increases, Li atoms preferentially aggregate to reunite and deposit on graphene when $n \geq 3$. It is possible to form Li_4 , Li_7 and Li_9 stable agglomerates in the charging process of the lithium ion battery, which indicates that the maximum lithium storage capacity of graphene may exceed that of graphite. However, the lithium dendrites will form easily. The electronic structure analysis shows that the electrons of Li atom or Li_n aggregates transfer to the anti-bonded π orbital of graphene, and the 2s orbital of Li atom and the 2p orbital of C atom are obviously hybridized. The Fermi level of the system moves to the graphene anti-bond π orbital as the number of Li atoms n increases, which leads to the result that the metallicity and electronic conductivity increase. The Li—Li bond at the bottom of the Li_n agglomerate is usually an ionic bond and the outermost Li—Li bond is usually a covalent bond. The Li—C bond between the Li_n agglomerate and graphene is an ionic bond with partial covalent bond property and the strength of the Li—C bond gradually decreases as the number of Li atoms n increases.

Key words: lithium ion battery; graphene; Li_n agglomerates; first-principles; deposition behavior

Foundation item: Projects(51874167, 21808095) supported by the National Natural Science Foundation of China;

Project(2018M641707) supported by the China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2020-08-07; **Accepted date:** 2021-08-13

Corresponding author: YANG Shao-bin; Tel: +86-418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

(编辑 何学锋)