

Ю.О. Прихожа, Р.М. Балабай

Інтеркаляція атомів Li в плівковий анод на основі 2H-TaSe₂ з полімерним електролітом LiClO₄/PEO: розрахунки із перших принципів

*Криворізький державний педагогічний університет, пр. Гагаріна 54, Кривий Ріг, Україна, 50086,
prihozhaya.vuliya93@gmail.com*

Розраховано повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li у міжшаровому просторі шарів анодного матеріалу, виконаного із 2H-TaSe₂, 2H-TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄, PEO та LiClO₄/PEO, заряди на атомах Se 2H-TaSe₂, що обмежують міжшаровий простір, просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини. В основу комп'ютерного експерименту покладено метод функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Ключові слова: анод акумулятора, атоми Li, плівки 2H-TaSe₂, плівки 2H-TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, плівки 2H-TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, плівки 2H-TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄/PEO, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, енергетичні рельєфи міграції.

Подано до редакції 23.11.2021; прийнято до друку 9.03.2022.

Вступ і постановка задачі

Для покращення властивостей аноду літій-іонних батарей на основі дихальогенідів перехідних металів їх доповнюють іонною рідиною, наприклад, полімерним електролітом LiClO₄/PEO [1-11]. Задля мінімізації недоліків при виготовленні таких композитів із комбінацією різних структур для анодних матеріалів, слід наперед скористатися обчислювальним експериментом, в основі якого покладено квантовий розрахунок із перших принципів.

I. Методи та моделі обчислення

Для обчислювального експерименту за

алгоритмом, що описано у працях [12-14], розроблено атомні моделі анодів у вигляді: двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂; двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂ з двома молекулами полімерного електроліту LiClO₄ на примітивну комірку, що розташовані на зовнішніх поверхнях; двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂ з двома молекулами полімерного електроліту PEO на примітивну комірку, що розташовані на зовнішніх поверхнях; двох нескінчених моношарів 2H-TaSe₂ з двома молекулами полімерного електроліту PEO та двома молекулами полімерного електроліту LiClO₄ на примітивну комірку, що розташовані на зовнішніх поверхнях.

Для відтворення атомних моделей анодів TaSe₂ з полімерними електролітами PEO, LiClO₄ з інтеркальованими атомами Li у прошарок між моношарами TaSe₂ використовувався прийом побудови суперґратки, що описано у роботах [12-14]. Просторова будова такої суперґратки була тетрагональною з відповідним атомним базисом, що відтворював атомні моделі анодів. Для уникнення взаємодії між трансляційними півками TaSe₂ уздовж кристалграфічної осі *c*, використовувалася вакуумна проміжок. Розраховано повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li у міжшарових прошарках моношарів: 2H-TaSe₂, 2H-TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄, PEO та LiClO₄/PEO, заряди на атомах Se 2H-TaSe₂, що обмежують міжшаровий простір, просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини.

Для оцінки енергетичного рельєфу міграції атомів Li з кроком переміщення 0,3111 Å уздовж міжшарового прошарку анодного матеріалу (чотири

атомні моделі анодів) при його різній наповненості 2, 4 та 6 атомами Li, обчислювалася повна енергія відповідних модельних атомних конфігурацій (рис. 1). Так, в нашому міграційному експерименті, інтеркальовані атоми Li переміщувались уздовж осі OY, що співпадає із кристалграфічним напрямком *ab* суперкомірки. На рис.1, показано ймовірний шлях міграції двох атомів Li у напрямку протилежному один від одного всередині міжшарового прошарку двох нескінченних у площині *ab* моношарів TaSe₂ при різних ступенях наповненості прошарку атомами Li.

II. Результати й обговорення

На рис. 2-5 наведено обчислені енергетичні рельєфи, що супроводжували рух інтеркальованих атомів Li в прошарки TaSe₂, TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, TaSe₂ з молекулами

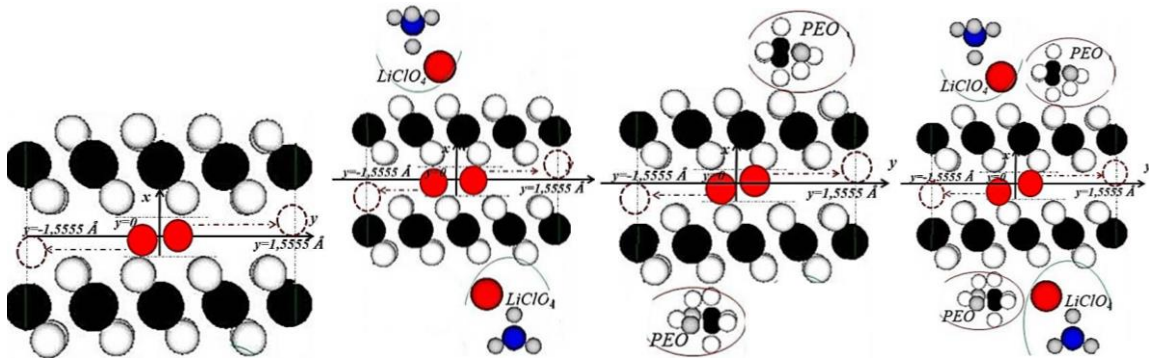


Рис. 1. Траєкторія та напрямок переміщення інтеркальованих атомів Li у міжшарових прошарках анодів, виконаних із півок 2H-TaSe₂ (а), 2H-TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄ (б), 2H-TaSe₂ з полімерним електролітом PEO (в), 2H-TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO (г).

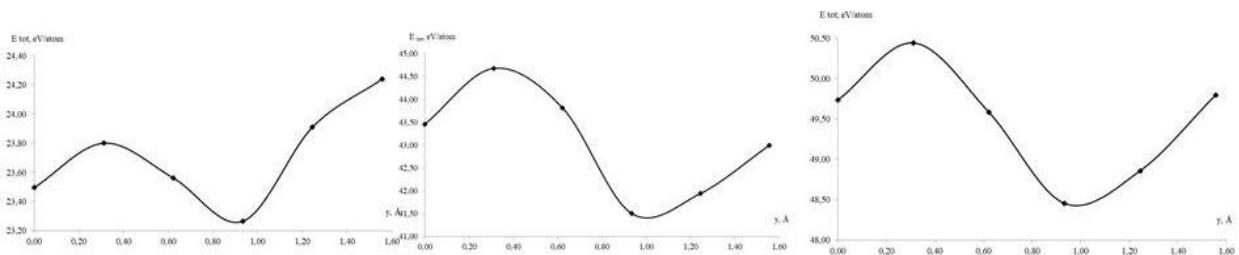


Рис. 2. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂; TaSe₂, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li; TaSe₂, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li (зліва направо).

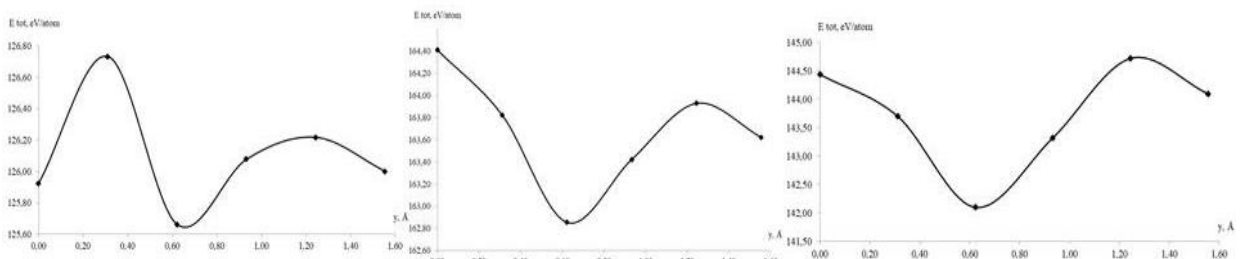


Рис. 3. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄; TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li; TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li (зліва направо).

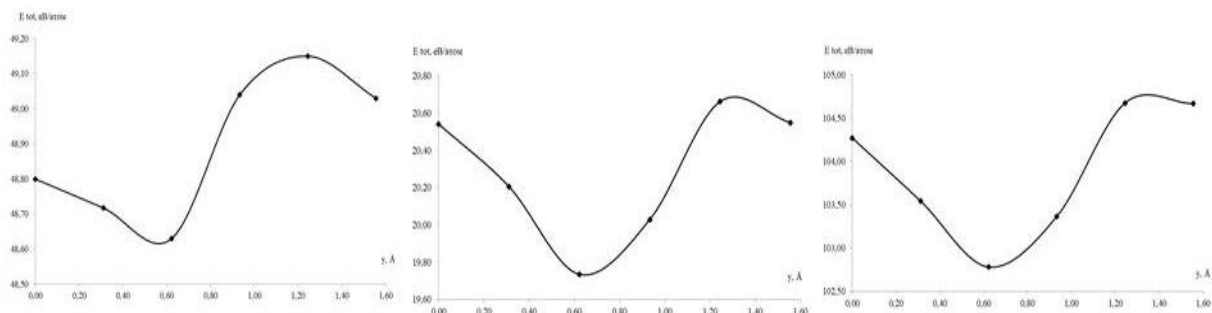


Рис. 4. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO; TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li; TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li (зліва направо).

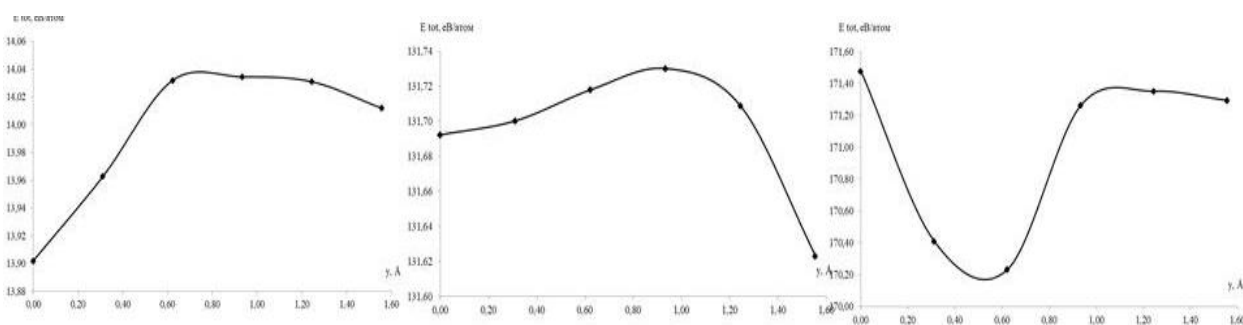


Рис. 5. Міграційні енергетичні рельєфи атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO; TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, що містить вже 2 інтеркальовані атоми Li; TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, що містить вже 4 інтеркальовані атоми Li (зліва направо).

полімерних електролітів LiClO₄ та PEO при їх наповненості в 2, 4, 6 атомами Li. Так, з графіків видно, що при русі атомів Li уздовж вісі OY у міжшарових просторах чистого TaSe₂ та TaSe₂ з доданими молекулами полімерного електроліту LiClO₄ або PEO присутні декілька енергетичних мінімумів та максимумів, тоді, як при русі атомів металу вздовж міжшарового простору TaSe₂ з доданими молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO у тому ж напрямку присутній тільки один енергетичний бар'єр.

Використовуючи енергетичні рельєфи руху інтеркальованих атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з різними композитними добавками (молекули полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO) та при різних його наповненостях атомами Li, було обчислено енергетичні бар'єри міграції інтеркальованих атомів.

Найменша енергозатратність при русі атомів Li спостерігається при їх інтеркаляції в анод, виконаного із матеріалу TaSe₂ із доданими молекулами полімерного електроліту LiClO₄ або PEO, при пустому прошарку та попередньо наповненому двома атомами Li.

Так, величини енергетичних бар'єрів, при русі інтеркальованих атомів Li у міжшаровому прошарку TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO, склали значення 0,02 еВ/атом, 0,04 еВ/атом при русі в пустому прошарку та попередньо наповненому двома атомами Li відповідно. Порівняно невелику енергозатратність бачимо при

міграції атомів Li в анодному матеріалі TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, вздовж вісі y на ділянці траєкторії, що відповідає діапазону переміщення між $y = 0,9333 - 1,2444$ Å. Тут величина енергетичних бар'єрів майже не змінюється і дорівнює 0,12 еВ/атом, 0,11 еВ/атом, а при $y = 1,5555$ Å стрімко падає до значення в 0,01 еВ/атом. Найбільше значення величини енергетичного бар'єру (6,47 еВ/атом) при міграції атомів Li в чистому анодному матеріалі TaSe₂ вздовж вісі y на ділянці траєкторії, що відповідає діапазону переміщення від $y = 0$ Å до $y = 0,6222$ Å з подальшим спаданням (0,94 еВ/атом) при $y = 0,9333 - 1,5555$ Å.

Спостерігалось зростання значення величини енергетичного бар'єра із збільшенням кількості інтеркальованих атомів Li, що заповнювали міжшаровий простір усіх досліджуваних анодних матеріалів, окрім TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO при міграції атомів Li на ділянках $y = 0,9333 - 1,5555$ Å. Тут повна енергія системи значно зменшилась до значення 0,01 еВ/атом. Так, наявність значних енергетичних бар'єрів на початкових кроках міграції атомів Li можна пояснити взаємодією внутрішнього шару Se з атомами Li.

Слід зазначити, що повна енергія досліджених атомних систем, віднесена до 1 атома, значно зростає із збільшенням кількості атомів в атомному базисі примітивної комірки. Так, повна енергія системи на кінцевому кроці траєкторії міграції атомів Li у пустому прошарку TaSe₂ складала значення

24,24 еВ/атом, тоді, як при попередній наповненості прошарку у 4 атоми – 49,80 еВ/атом. Аналогічна картина спостерігалася й у випадках з композитними анодами: TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO.

На рис. 6 наведено перерізи [110] та [100] просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки.

З рис. 6 по інтенсивному сірому кольору бачимо, що найбільше значення електронної густини

припадає на області взаємодії атомів Li з внутрішнім шаром Se півнок TaSe₂, тоді як у незаповненому міжшаровому просторі TaSe₂, електронна густина розподілена рівномірно вздовж усього прошарку. Аналізуючи перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки, видно, що при збільшенні інтеркальованих атомів Li у міжпівшовному просторі TaSe₂, електронна густина припадає більше на ту область у межах координатної вісі у, де перебуває атом Li. З табл.1 видно, що

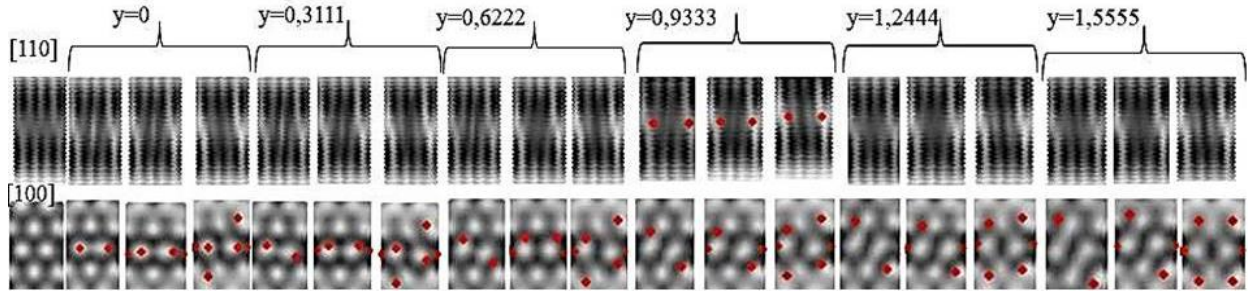


Рис. 6. Перерізи [110] та [100] просторових розподілів густини валентних електронів у межах комірки, атомний базис якої моделює два моношари TaSe₂, з інтеркальованими у міжшаровий простір атомами Li, при наповненості в 2, 4, 6 атомів для $y = 0 - 1,5555 \text{ \AA}$.

Таблиця 1

Значення зарядів на атомах Se на кінцевому кроці міграції атомів Li ($y = 1,5555 \text{ \AA}$) залежно від типу анодного матеріалу

Номер атома Se	Заряд, <i>ee</i>	Заряд, <i>ee</i>	Заряд, <i>ee</i>	Заряд, <i>ee</i>
TaSe ₂				
	Порожній прошарок	Наповненість прошарку 2 атомами Li	Наповненість прошарку 4 атомами Li	Наповненість прошарку 6 атомами Li
2	4,020812	4,185801	4,149317	4,079412
5	4,011354	4,163270	4,117679	4,062081
7	4,029822	4,208887	4,213425	4,196816
10	4,014123	4,146755	4,008055	3,944986
11	4,014219	4,144442	4,011618	3,949930
14	4,029904	4,200690	4,217696	4,196820
16	4,007084	4,176107	4,133276	4,065615
19	4,002818	4,166039	4,112542	4,069962
TaSe ₂ з молекулами полімерного електроліту PEO				
2	5,019559	5,022983	5,000147	4,999738
5	4,643792	4,663858	4,786035	4,777329
7	4,964219	4,962260	4,944664	4,944675
10	4,924350	4,921297	4,902715	4,899896
11	4,922870	4,917670	4,905098	4,902763
14	4,962511	4,960387	4,941160	4,940439
16	4,991114	5,000878	5,022669	5,017344
19	4,101882	4,128461	4,541804	4,967250
TaSe ₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO ₄				
2	5,026054	5,026522	5,027030	5,011385
5	4,998418	5,000552	5,000754	5,002060
7	4,973298	4,976433	4,978934	4,985447
10	4,994641	4,993887	4,992868	4,992471
11	4,993595	4,992768	4,991126	4,989834
14	4,975174	4,978789	4,982598	4,988096
16	4,968583	4,964526	4,968650	4,957053
19	4,977863	4,982581	4,979794	4,982013

Таблиця 1 (продовження)

TaSe ₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO ₄ та PEO				
2	4,933664	4,940877	4,933436	4,952982
5	4,949544	4,951386	4,947882	4,958869
7	4,974578	4,970283	4,970103	4,970353
10	4,98726	4,984213	4,983985	4,984573
11	4,980834	4,979134	4,978905	4,978638
14	4,968501	4,964191	4,963547	4,964447
16	5,076402	5,095651	5,095085	5,099072
19	4,986552	5,005945	5,005730	4,996763

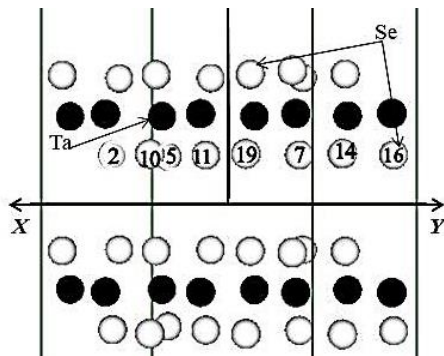


Рис. 7. Атоми Se 2H-TaSe₂, що обмежують міжшаровий простір, та їх нумерація у межах примітивної комірки для розрахунку ефективних зарядів.

значення електричних зарядів на атомах Se збільшуються при наявності молекул полімерного електроліту в плівках TaSe₂.

З рис. 8-9 бачимо, що розподіли електронної густини в околах радіусом 1 Å атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe₂, при різних наповненості прошарку TaSe₂ атомами металу була рівномірною. При цьому розташування рухливих атомів Li було на кінцевому кроці міграції ($y = 1,5555 \text{ \AA}$) у межах примітивної комірки. Що не можна сказати про досліджуваний анодний матеріал на основі TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ або (та) PEO. Тут розподіл електронної густини мав різні конфігурації в околах радіусом 1 Å атомів Se у залежності від ступеня

наповненості міжшарового прошарку атомами Li та наближеності цих атомів Se до молекул полімерного електроліту PEO (номери 7, 14, 16 у межах примітивної комірки).

Нерівномірний вигляд мають також перерізи [110] просторових розподілів густин валентних електронів в околі внутрішніх атомів Se для анодного матеріалу на основі TaSe₂ з доданими молекулами полімерного електроліту LiClO₄ та з додаванням молекул двох типів електролітів LiClO₄ та PEO. При цьому вигляд розподілів електронної густини валентних електронів мало змінювався із різним ступенем наповненості прошарку TaSe₂ атомами Li.

Для більш глибокого розуміння фізичних механізмів, що супроводжують рух атомів Li в міжшаровому просторі анодного матеріалу та перерозподілу заряду валентних електронів усіх атомів – учасників процесу, були розраховані ефективні електричні заряди на атомах Se плівки 2H-TaSe₂, що обмежують міжшаровий простір.

В табл.1 наведено значення ефективних електричних зарядів, розрахованих в околиці радіусом 1 Å біля атомних остовів Se з номерами 2, 5, 7, 10, 11, 14, 16, 19 (у межах атомного базису), що викладають міжшаровий прошарок моношарів TaSe₂, TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄, TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту PEO, TaSe₂ з молекулами полімерних електролітів LiClO₄ та PEO. Бачимо, що значення ефективних електричних зарядів на атомах Se у плівці TaSe₂ змінюються залежно від номера атома Se, положення інтеркальованого атома Li відносно атома Se, для

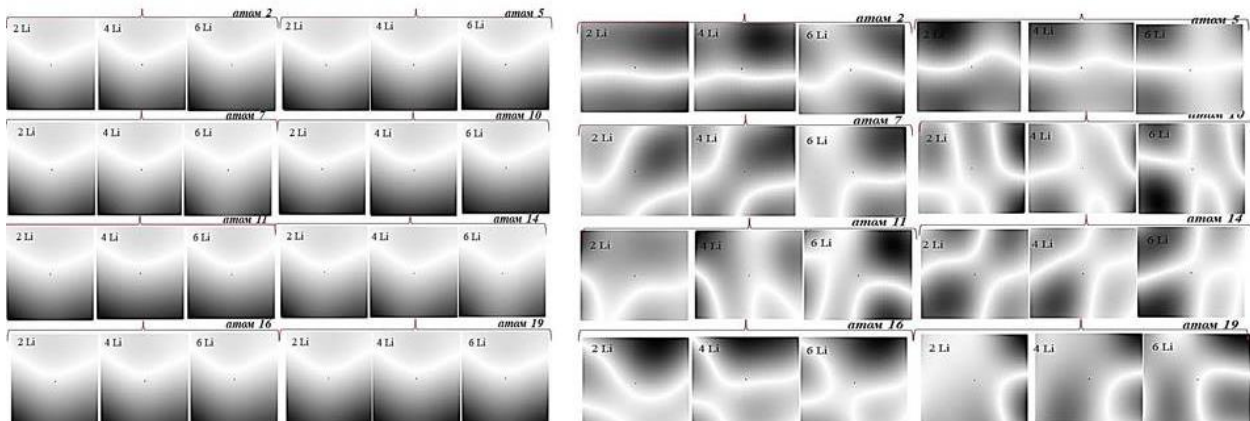


Рис. 8. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів в околах радіусом 1 Å атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe₂ (зліва) та плівки TaSe₂ з молекулами полімерного електроліту LiClO₄ (справа), при різній її наповненості атомами металу та розташуванні рухливих атомів Li на кінцевому кроці міграції ($y = 1,5555 \text{ \AA}$).

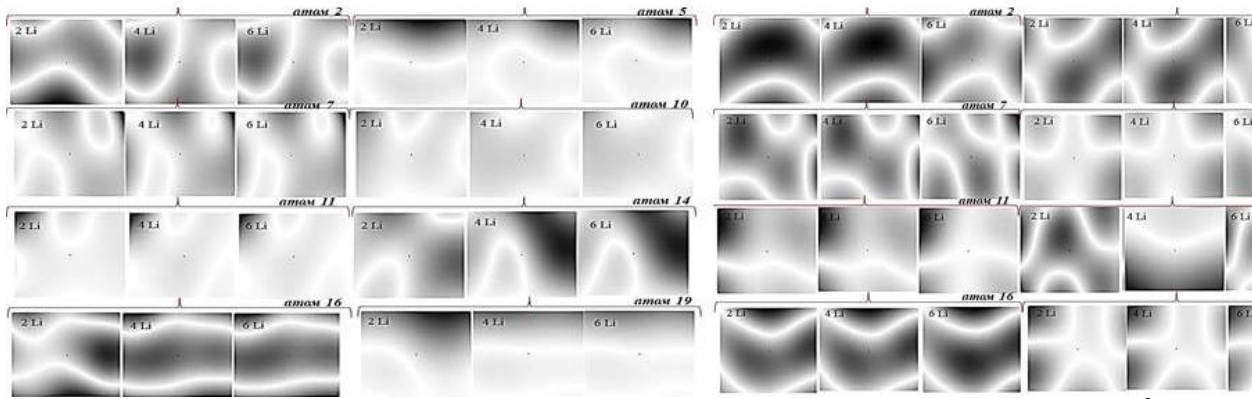


Рис. 9. Перерізи $[110]$ просторових розподілів густини валентних електронів в околах радіусом 1 \AA атомів Se, що знаходились у внутрішній частині плівки TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO (зліва) та плівки TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту LiClO_4 та PEO (справа), з інтеркальованими у міжшаровий прошарок атомів Li на кінцевому кроці міграції.

якого розраховується ефективний електричний заряд та залежно від наповненості прошарку атомами Li. В анодному матеріалі батареї, до якого додано полімерний електроліт, значення зарядів на атомах Se, із зміною положення атому Li, майже не змінюються.

Тобто, у моделі аноду акумулятора на основі плівки TaSe_2 з полімерним електролітом LiClO_4 та (або) PEO спостерігається рівномірність електричних зарядів на атомах Se, що не може не відбитися на енергозатратності міграційних рухів атомів Li в аноді. Це підтверджується нашими розрахунками енергетичних бар'єрів, оцінених при русі атомів металу вздовж міжшарового простору TaSe_2 з доданими молекулами полімерних електролітів LiClO_4 та PEO, який має практично монотонний характер у порівнянні з іншими типами модельних анодів. З табл. 1 видно, що значення ефективних зарядів, обчислених на атомах Se, що обмежують чистий міжшаровий прошарок TaSe_2 та міжшаровий прошарок TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO відрізняються на величину, що близька до значення $0,75ee$. Так, значення ефективних зарядів на атомах Se в аноді, виконаного із чистих плівок TaSe_2 становили $4,05ee$, тоді як для композитних анодів TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO це значення збільшилось до $4,8ee$.

Висновки

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено плівки дихальогенідів перехідних металів, а саме –

TaSe_2 , TaSe_2 з полімерним електролітом $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$, для анодів літій-іонних батарей. Для розроблених моделей анодів іонних батарей розраховано: повну енергію, енергетичні рельєфи та бар'єри міграції атомів Li в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із плівок TaSe_2 , TaSe_2 з молекулами полімерних електролітів LiClO_4 або (та) PEO, при різній наповненості їх атомами Li; просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини; заряди на атомах Se плівок TaSe_2 , що обмежують їх міжшаровий простір.

Зафіксовано зростання значення величини енергетичного бар'єра із збільшенням кількості інтеркальованих атомів Li, що заповнювали міжшаровий простір усіх досліджуваних анодних матеріалів, окрім TaSe_2 з молекулами полімерного електроліту PEO при міграції атомів Li. Встановлено, що значення ефективних електричних зарядів на атомах Se у плівці TaSe_2 з композитними добавками різні і залежать від положення атома Se відносно молекул полімерів, положення інтеркальованого атома Li відносно атома Se та від наповненості прошарку атомами Li. В аноді акумулятора на основі плівки TaSe_2 з полімерним електролітом LiClO_4 та (або) PEO спостерігається рівномірність електричних зарядів на атомах Se, які обмежують прошарок, в якому рухаються атоми Li, що відбивається на характері енергозатратності міграційних рухів атомів Li в аноді – він становиться монотонним.

Прихожа Ю.О. – аспірант кафедри фізики та методики її навчання;

Балабай Р.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та методики її навчання.

- [1] Wu, Yueshen, H. Lian, J. He, Appl. Phys. Lett., *Lithium Ion Intercalation in Thin Crystals of Hexagonal TaSe_2 Gated by a Polymer Electrolyte* 112, 023502 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5008623>.
- [2] T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin, Energy & Environmental Science, *Lithium ion battery application..* 7, 209 (2014).
- [3] A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera, Nano, Micro Small, *Lithium Intercalation Compound Dramatically Influences the Electrochemical Properties* 11(5), 605 (2015); <https://doi.org/10.1002/sml.201400401>.

- [4] S. Yang, C. Jiang, S. Wei, Appl. Phys. Rev., *Gas Sensing in 2D Materials* 4, 021304 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4983310>.
- [5] J.-A. Yan, M. Cruz, B. Cook, Sci. Rep., *Structural, Electronic and Vibrational Properties of Few-layer 2H- and 1T-TaSe₂* 5, 16646 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep16646>.
- [6] B. Brown, B.E. Beernts, Acta Cryst., *Layer Structure Polytypism Among Niobium and Tantalum Selenides*, 18, 31 (1965); <https://doi.org/10.1107/S0365110X65000063>.
- [7] K.Sh. Rabadanov, M.M. Gafurov, M.A. Akhmedov, Bull. Of Dagestan State Univ. Iss.1. Natural Science, 34(2), 98 (2019).
- [8] W.G. Syromyatnikow, L.P. Paskal, O.A. Mashkin, Usp. Khimii, *Polymeric electrolytes for lithium-containing chemical power elements*, 265 (1995).
- [9] F. Kadijk, R. Huisman, F. Jeillinek, Recueil, *Niobium and Tantalum Diselenides* 83(7), 768 (1964); <https://doi.org/10.1002/recl.19640830718>.
- [10] J. Shi, X. Chen, L. Zhao, Adv. Mater., *Chemical Vapor Deposition Grown Wafer-Scale 2D Tantalum Diselenide With Robust Charge-Density-Wave Order*, 1 (2018); <https://doi.org/10.1002/adma.201804616>.
- [11] Ab initio calculation. Web source: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>.
- [12] R.M Balabai, Yu. O. Prikhozha, Journal of Physical Research, *Intercalation and accumulation of Na atoms in SnS₂ films: first principles calculation* 23(3), 3703 (2019).
- [13] R.M. Balabai, Yu.O. Prikhozha, Physics and Chemistry of Solid State, *Intercalation of Li Atoms in a SnS₂ Anode of Battery: ab initio Calculation*, 20(2), 120-126 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.120-126>.
- [14] R. Balabai, Yu.O. Prikhozha, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, *The Comparison of Intercalation of Na and Li Atoms in a SnS₂ Anode of Battery: ab initio Calculation* 19(2), 273 (2021).

Yu.O. Prikhozha, R.M. Balabai

Intercalation of Li Atoms in TaSe₂ Film's Anode with LiClO₄/PEO Polymer Electrolyte: First Principles Calculation

Kryvyi Rih State Pedagogical University, 54 Gagarina Ave., Kryvyi Rih, Ukraine, 50086, prihozhaya.yuliy93@gmail.com

Using the methods of electron density functional and pseudopotential from the first principles, the total energy, energy reliefs and migration barriers of Li atoms in the interlayer space of layers of anode material made of 2H-TaSe₂, 2H-TaSe₂ with molecules of polymer electrolytes LiClO₄, PEO and LiClO₄/PEO, charges on Se atoms limit the interlayer space 2H-TaSe₂, spatial distributions of valence electron density and their cross sections.

Keywords: anode of battery, Li atoms, 2H-TaSe₂ films, 2H-TaSe₂ with molecules of polymer electrolytes LiClO₄, 2H-TaSe₂ with molecules of polymer electrolytes PEO, 2H-TaSe₂ with molecules of polymer electrolytes LiClO₄/PEO, electron density functional, *ab initio* pseudopotential, energy reliefs of migration.