

# Влияние концентрации дефектов в графене на емкость двойного слоя в водных растворах: DFT-моделирование

С. В. Павлов, В. А. Кисленко и С. А. Кисленко

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: sergey.v.pavlov@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 31 июля 2023 г.

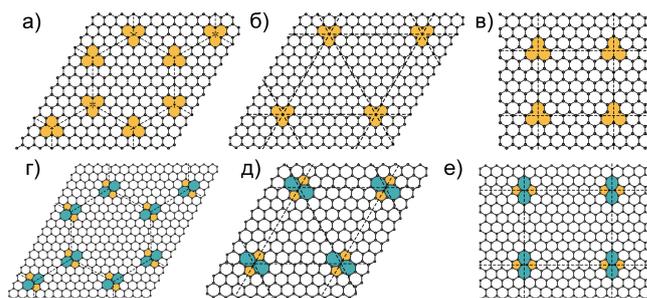
**Аннотация.** Суперконденсаторы являются перспективным типом электрохимических устройств, в первую очередь, благодаря их высокой удельной мощности. При этом, основным их недостатком является низкая удельная энергоемкость, которая может быть увеличена за счет разработки электродного материала с высокой площадью поверхности, например, на основе графена. Главный недостаток графена в этой связи — его низкая квантовая емкость, лимитирующая емкость межфазной границы электрод–электролит. В данной работе изучена возможность повышения удельной емкости межфазной границы графен–электролит за счет создания внутренних дефектов в графене: единичных вакансий и дефектов Стоуна–Уэльса. Рассчитана дифференциальная квантовая емкость графена с различной концентрацией дефектов как функция смещения энергии Ферми относительно точки Дирака при зарядке поверхности. Показано, что с ростом концентрации единичных вакансий интегральная емкость растет, выходя на плато со значением порядка  $18 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$  при концентрации более  $0.6 \text{ нм}^{-2}$ . Дефекты Стоуна–Уэльса менее эффективны для увеличения интегральной емкости межфазной границы. Емкость составляет порядка  $9\text{--}10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$  при концентрации дефектов  $\sim 1 \text{ нм}^{-2}$ . Также в работе показано влияние концентрации дефектов на константу скорости внешнесферного электронного переноса, являющейся ключевой стадией во многих электрохимических устройствах. <https://doi.org/10.33849/2023111>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Двойнослойные суперконденсаторы являются устройствами аккумуляции энергии, занимающие нишу между аккумуляторами и традиционными конденсаторами. Основными преимуществами суперконденсаторов являются их высокая удельная мощность ( $500\text{--}30\,000 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) [1, 2], высокое количество циклов заряда–разряда (более миллиона) [3, 4]. Эти преимущества связаны с поверхностным механизмом накопления энергии, обеспечивающимся адсорбцией ионов на поверхности электрода [4]. Поверхностный механизм обуславливает и главный недостаток таких устройств, состоящий в их низкой удельной плотности энергии по сравнению с традиционными аккумуляторами ( $2\text{--}8 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) [2].

В связи с этим, актуальны научные и промышленные исследования, направленные на увеличение плотности энергии суперконденсаторов. Максимальная плотность энергии может оцениваться согласно уравнению:  $E = 0.5 \cdot C \cdot V^2$ , где  $C$  — емкость суперконденсатора,  $V$  — приложенное напряжение. Как правило, емкость определяется в основном активным материалом электрода, а напряжение ограничено электрохимической стабильностью электролита [4, 5].

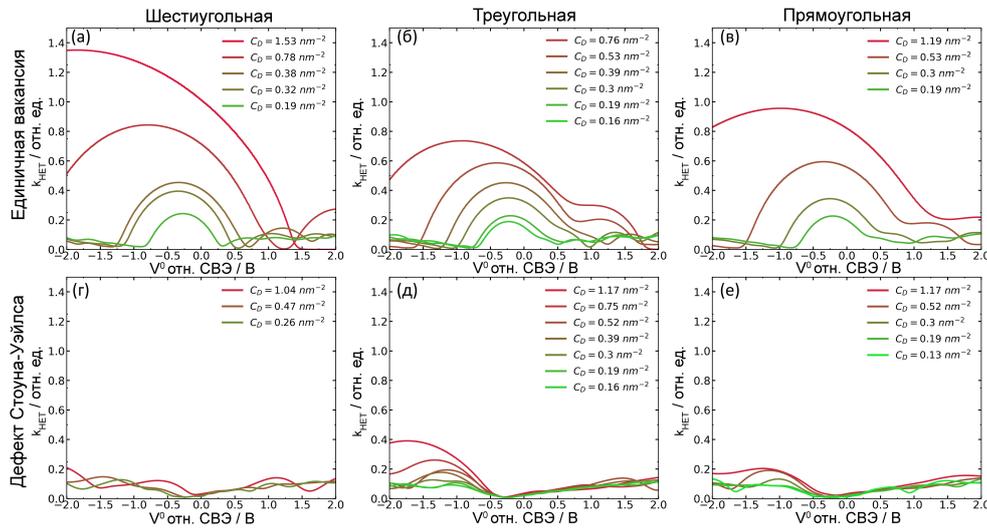
Для увеличения емкости двойного электрического слоя используются различные пористые углеродные материалы, обладающие высокой площадью поверхности. При этом, при использовании тонкостенных углеродных наноструктур, состоящих из однослойных или малослойных графеновых структур, обнаруживается удивительно низкая удельная емкость, порядка  $5 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$  [6, 7], что заметно меньше удельной емкости, наблюдаемой на стеклоуглероде и металлах. Этот эффект объясняется так называемой квантовой емкостью графена, связанной с его низкой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми [7–9].



**Рисунок 1.** Изображение (а–в) единичных вакансий и (г–е) дефектов Стоуна–Уэльса, формирующую шестиугольную (а, г), треугольную (б, д) и прямоугольную (в, е) суперрешетки.

Для увеличения квантовой емкости графена, используется допирование графена примесными атомами. Как было показано ранее [10], допирование электродов азотом приводит к существенному росту удельной емкости суперконденсаторов на основе графеноподобных материалов за счет роста квантовой емкости поверхности. Также исследовались и другие гетероатомы, такие как бор, фосфор, сера, кремний [8, 9]. С помощью квантово-химических расчетов показано, что примесные атомы могут увеличивать плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми, что приводит к увеличению квантовой емкости.

Помимо примесных атомов и функциональных групп, неоднократно было показано, что внутренние дефекты поверхности графена также могут создавать электронные состояния вблизи уровня Ферми [11–13]. Причем, эти состояния локализованы в пространстве, что экспериментально подтверждается, например, для единичных вакансий с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии [14] и сканирующей туннельной микроскопии [15].



**Рисунок 2.** Константа скорости внешнесферного неадиабатического переноса на поверхности графена, содержащего (а–в) единичную вакансию, (г–е) дефект Стоуна–Уэльса, в зависимости от стандартного потенциала редокс-пары  $V^0$ . Дефекты упорядочены в суперрешетки: (а, г) — гексагональная, (б, д) — треугольная, (в, е) — прямоугольная.

В частности, ранее исследовался ряд внутренних дефектов поверхности графена на его квантовую емкость [16] и кинетику электронного переноса [11, 17]. Однако эффект концентрации дефектов остался за рамками этих исследований. При этом, в работах показано, что влияние дефектов может иметь нелинейный характер из-за взаимодействия близкорасположенных дефектов [18, 19].

В данной работе исследуется влияние концентрации единичных вакансий и дефектов Стоуна–Уэльса, расположенных в виде периодической суперрешетки с разной геометрией: шестиугольной, треугольной и прямоугольной.

## 2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT — density functional theory) производилось с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [20]. Использовался метод проектора присоединенных плоских волн и приближение обобщенного градиента (GGA — general gradient approximation) для описания обменно-корреляционного взаимодействия в форме PBE [21]. Использовалась стандартная версия PAW-PBE псевдопотенциала для углерода с 4 валентными электронами. Энергия обрезания базиса плоских волн была равна 500 эВ в процессе геометрической оптимизации и 700 эВ при расчетах с фиксированной геометрией для получения энергии системы и расчета электронной структуры. Используемые приближения показывают хорошее согласие расчетной постоянной решетки графена, составляющей 0.2458 нм, с экспериментальным значением 0.246 нм [22]. Расчеты электронной структуры производились с использованием k-сетки Монкхорста–Пака [23] с размерностью от 5 × 5 × 1 до 45 × 45 × 1 в зависимости от размера системы. Выбор k-сетки был обусловлен сходимость плотности электронных состояний по этому параметру. Критерий сходимости по энергии составлял  $10^{-6}$  эВ.

Рассматривались два типа дефектов поверхности графена: единичная вакансия и дефект Стоуна–Уэльса. Рассмотрены структуры, в которых данные дефекты формируют три различных вида суперрешетки: шестиугольную, треугольную и прямоугольную. На рисунке 1 приведены фрагменты графенового листа с различными суперрешетками дефектов. Концентрация дефектов варьировалась в диапазоне от  $0.16 \text{ нм}^{-2}$  до  $1.5 \text{ нм}^{-2}$  с помощью изменения размера расчетной суперячейки и периода суперрешетки дефектов. Размеры расчетных ячеек вдоль плоскости графена составляли от  $9.8 \text{ \AA} \times 9.8 \text{ \AA}$  до  $24.6 \text{ \AA} \times 24.6 \text{ \AA}$ . Длина ячейки вдоль направления, перпендикулярного плоскости графена, составляла  $20 \text{ \AA}$ .

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Константа скорости внешнесферного переноса электрона

Используя модель Герिशера [24] и концепцию квантовой емкости графена [11, 25], была количественно оценена константа скорости внешнесферного электронного переноса с поверхности графена в условиях нулевого перенапряжения, содержащего дефекты, согласно уравнению:

$$k_{HET} = \frac{2\pi|H|^2}{\hbar} \Delta z \int_{-\infty}^{\infty} W_{ox}(E) f(E - E_F) \rho(E) dE, \quad (1)$$

где  $H$  — матричный элемент Гамильтониана,  $W_{ox}$  — распределение частиц в окисленной форме, на которые происходит перенос электрона,  $f(E)$  — распределение Ферми,  $\rho(E)$  — плотность электронных состояний поверхности электрода,  $E_F$  — энергия Ферми материала электрода. Подробнее методология учета квантовой емкости при смещении уровня Ферми при контакте электрода с электролитом, содержащим окислительно-восстановительную пару, приведена в работе [11]. Рассматривался диапазон потенциалов от -2 В до 2 В относительно стандартного водородного

электрода (СВЭ). Емкость двойного слоя  $C_{EDL}$  полагалась равной  $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ , температура —  $300 \text{ К}$ . Значение абсолютного потенциала стандартного водородного электрода было взято равным  $4.5 \text{ В}$  [26, 27].

На рисунке 2 представлены зависимости константы скорости гетерогенного переноса электрона  $k_{HET}$  в зависимости от потенциала электрода относительно СВЭ для различных концентраций дефектов и различной геометрии суперрешетки. Из полученных зависимостей видно, что в случае единичных вакансий с ростом концентрации дефектов константа скорости существенно растет, при этом расширяется диапазон потенциалов, в которых наблюдается увеличение константы скорости переноса электрона. Для наименьшей рассмотренной концентрации наблюдается достаточно узкий диапазон потенциалов, в котором наблюдается электрокаталитический эффект, проявляется его селективная природа, как это было показано ранее в работе [11]. При увеличении концентрации дефектов увеличивается квантовая емкость графена, что приводит к более медленному изменению заселенности уровней при изменении потенциала. Таким образом, уменьшается селективность электрокатализа и гетерогенный перенос электрона ускоряется в более широком диапазоне потенциалов. При этом, наблюдается слабая зависимость от геометрии суперрешетки, в которую выстроены единичные вакансии.

В случае дефектов Стоуна–Уэльса кинетика переноса слабо зависит от концентрации дефектов за исключением треугольной суперрешетки. В этом случае наблюдается рост константы скорости переноса электрона в диапазоне от  $-2 \text{ В}$  до  $-0.5 \text{ В}$  приблизительно в 4 раза в случае концентрации дефектов равной  $1.17 \text{ нм}^{-2}$  по сравнению с концентрацией равной  $0.16 \text{ нм}^{-2}$ .

### 3.2. Квантовая емкость графена с дефектами

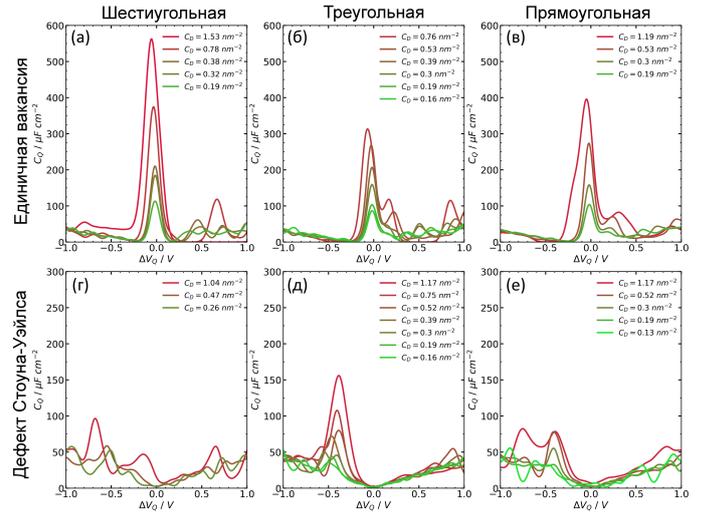
Общая дифференциальная емкость межфазной границы графен–электролит  $C_{\Sigma}$  может быть определена через квантовую емкость графена  $C_Q$ , зависящую от электронных свойств поверхности и классическую емкость двойного слоя  $C_{EDL}$ , согласно уравнению [28]:

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDL}}. \quad (2)$$

При этом, общее падение потенциала на межфазной границе  $V_{\Sigma}$  может быть также разбито на две составляющие:  $V_{\Sigma} = V_Q + V_{EDL}$ , где  $V_Q$  — локальное падение потенциала в графене и  $V_{EDL}$  — падение потенциала в двойном слое. Локальное падение потенциала в графене отражает смещение уровня Ферми на величину  $-|e|V_Q$  и связано с поверхностным зарядом графена  $\sigma$  [28, 29]:

$$\sigma = \frac{|e|}{S} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(E)(f(E) - f(E + |e|V_Q))dE, \quad (3)$$

где  $S$  — площадь поверхности графена,  $e$  — элементарный заряд. Тогда дифференциальная емкость двойного слоя и дифференциальная квантовая емкость определяются следующими соотношениями:



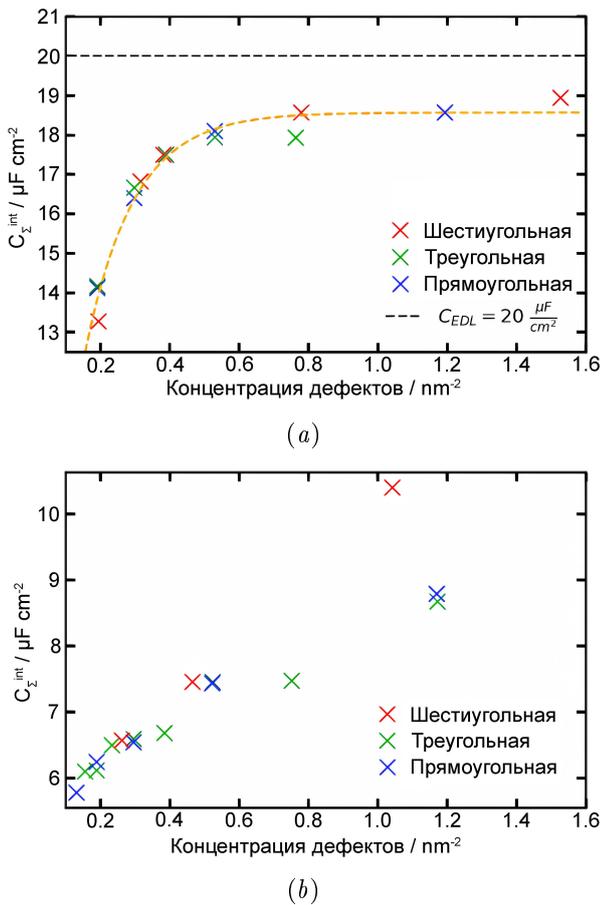
**Рисунок 3.** Зависимость дифференциальной квантовой емкости от изменения напряжения на графене, содержащем (а–в) единичную вакансию и (г–е) дефектов Стоуна–Уэльса, формирующих шестиугольную (а, г), треугольную (б, д) и прямоугольную (в, е) суперрешетки.

$$C_Q = \frac{d\sigma}{dV_Q} \quad (4)$$

$$C_{EDL} = \frac{d\sigma}{dV_{EDL}} \quad (5)$$

Емкость двойного слоя  $C_{EDL}$  полагалась постоянной в работе и не зависящей от потенциала [28], и была равна  $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ . Это значение соответствует типичному значению для водных растворов.

На рисунке 3 приведена дифференциальная квантовая емкость в зависимости от смещения потенциала графена от потенциала нулевого заряда  $\Delta V_Q$  для единичной вакансии и дефекта Стоуна–Уэльса в различной концентрации и различной геометрии суперячейки. Для единичных вакансий дифференциальная емкость имеет максимум вблизи потенциала нулевого заряда, что связано с положением локализованного электронного состояния, образующегося при удалении атома углерода, вблизи уровня Ферми, как это показано, например, в работах [11, 17]. При этом, дифференциальная квантовая емкость растет с ростом концентрации вакансий, достигая значения порядка  $300\text{--}400 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$  при концентрации порядка  $1 \text{ нм}^{-2}$ . Также можно заметить уширение и смещение пика вблизи потенциала нулевого заряда при увеличении концентрации дефектов, что вероятно связано с их взаимодействием и нарушением электрон-дырочной симметрии [30]. Наблюдается слабая зависимость от геометрии суперрешетки, так же как это было для константы скорости гетерогенного переноса электрона, обсуждаемой в разделе 3.1. В случае дефекта Стоуна–Уэльса пиковые значения квантовой емкости не превышают  $150 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ . Наибольшая зависимость от концентрации наблюдается для треугольной суперрешетки, так же как и в случае с константой переноса электрона (см. рисунок 2(д)).



**Рисунок 4.** Зависимость интегральной емкости графена, содержащего (a) единичные вакансии и (b) дефекты Стоуна–Уэльса, упорядоченные в обоих случаях в виде суперрешетки. Желтая пунктирная линия служит только ориентиром для глаз.

Также была рассчитана интегральная емкость межфазной границы графен–электролит из значений дифференциальной емкости путем интегрирования в диапазоне потенциалов  $\pm 0.6$  В (что соответствует диапазону стабильности воды в симметричном суперконденсаторе,  $V_{EW} = 1.2$  В):

$$C_{\Sigma}^{int} = \frac{1}{V_{EW}} \int_{-V_{EW}/2}^{V_{EW}/2} C_{\Sigma}(V_{\Sigma}) dV_{\Sigma} \quad (6)$$

Результаты представлены на рисунках 4(a) и (b) для единичной вакансии и дефекта Стоуна–Уэльса, соответственно. На рисунке 4(a) наблюдается нелинейная зависимость интегральной емкости с выходом на плато в области  $18\text{--}19 \mu\text{F cm}^{-2}$ , почти достигая значения классической емкости двойного слоя, равной  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  (отмечена на рисунке 4(a) черной пунктирной линией), при концентрациях единичных вакансий более  $0.6 \text{ nm}^{-2}$ . Зависимости от геометрии суперрешетки, в которую выстроены единичные вакансии, не наблюдается.

Для дефекта Стоуна–Уэльса результаты расчетов интегральной емкости приведены на рисунке 4(b). В рассмотренной области концентраций наблюдается рост интегральной емкости с 6 до  $\sim 9\text{--}10 \mu\text{F cm}^{-2}$ .

При этом, наибольшее значение наблюдается для шестиугольной суперрешетки.

#### 4. ВЫВОДЫ

С помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) исследовано влияние концентрации единичных вакансий и дефектов Стоуна–Уэльса в графене на кинетику электронного переноса с его поверхности в широком диапазоне потенциалов от  $-2$  В до  $2$  В относительно стандартного водородного электрода. Обнаружено увеличение константы переноса электрона при увеличении концентрации дефектов, а также расширение области электрокатализа, что уменьшает его селективность.

Кроме того, исследовано влияние концентрации дефектов на дифференциальную и интегральную емкости. Показано, что единичные вакансии существенно увеличивают дифференциальную квантовую емкость графена в области около потенциала нулевого заряда. При этом дефект Стоуна–Уэльса влияет на квантовую емкость слабее. Это сказывается на интегральной емкости межфазной границы электрод–электролит, посчитанной для водных растворов. Показано, что единичные вакансии сильнее увеличивают емкость межфазной границы графена с водным электролитом, чем дефекты Стоуна–Уэльса ( $18\text{--}19 \mu\text{F cm}^{-2}$  для единичных вакансий против  $9\text{--}10 \mu\text{F cm}^{-2}$  для дефектов Стоуна–Уэльса). Это делает использование этого типа дефектов перспективным в области дизайна наноуглеродных электродных материалов с малослойными и однослойными графеновыми структурами для суперконденсаторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lu M 2013 *Supercapacitors: materials, systems, and applications* (John Wiley & Sons)
- Simon P and Gogotsi Y 2008 *Nat. Mater.* **7** 845–854
- Miller J R and Simon P 2008 *Electrochem. Soc. Interface* **17** 31
- Schütter C, Pohlmann S and Balducci A 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900334
- Béguin F, Presser V, Balducci A and Frackowiak E 2014 *Adv. Mater.* **26** 2283–2283
- Arruda T M, Heon M, Presser V, Hillesheim P C, Dai S, Gogotsi Y, Kalinin S V and Balke N 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 225–231
- Zhang L L et al 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9618–9625
- Xu Q, Yang G, Fan X and Zheng W 2019 *ACS Omega* **4** 13209–13217
- Mousavi-Khoshdel M, Targholi E and Momeni M J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 26290–26295
- Chen J et al 2016 *Angew. Chem., Int. Ed.* **55** 13822–13827
- Kislenko V A, Pavlov S V and Kislenko S A 2020 *Electrochim. Acta* **341** 136011
- Luican-Mayer A et al 2016 *2D Mater.* **3** 031005
- Ijäs M, Ervasti M, Uppstu A, Liljeroth P, Van Der Lit J, Swart I and Harju A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075429
- Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, Rossell M D, Crommie M and Zettl A 2008 *Nano Lett.* **8** 3582–3586
- Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F and Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804
- Kislenko V A, Pavlov S V, Fedorov M V and Kislenko S A 2021 *JETP Lett.* **114** 263–268
- Pavlov S V, Kislenko V A and Kislenko S A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 18147–18155

18. Xu W Y, Zhang L Z, Huang L, Que Y D, Wang Y L, Lin X and Du S X 2019 *Chin. Phys. B* **28** 046801
19. Kumar K, Thakur R, Sharma M and Singh A 2017 *AIP Conf. Proc.* **1832** 050139
20. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
21. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
22. Zhu H, Huang P, Jing L, Zuo T, Zhao Y and Gao X 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 2063–2068
23. Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
24. Gerischer H 1969 *Surf. Sci.* **18** 97–122
25. Sun S, Qi Y and Zhang T Y 2015 *Electrochim. Acta* **163** 296–302
26. Memming R 2015 *Semicond. Electrochem.* 49–64
27. Bard A J, Faulkner L R and White H S 2022 *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (John Wiley & Sons)
28. Zhan C, Neal J, Wu J and Jiang D e 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 22297–22303
29. Zhou Q, Ju W, Liu Y, Li J and Zhang Q 2020 *Appl. Surf. Sci.* **510** 145448
30. Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109