

Аннотация

Допирование MoS_2 является доступным способом модификации функциональных свойств. Среди прочих элементов, атомы Nb и N способны эффективно встраиваться в решетку MoS_2 , являются эффективными р-допантами. В рамках работы были изучены оптимальные относительные распределения этих гетероатомов в решетке MoS_2 с использованием квантово-химических расчетов. Модельные структуры MoS_2 с термодинамически выгодным распределением гетероатомов изучались в контексте электрохимических приложений: рассчитаны энергии связи Li с различными центрами на поверхности допированного MoS_2 , проведены первопринципные молекулярно-динамические симуляции для допированного MoS_2 при интеркаляции лития в большой концентрации.

Тема работы

Квантово-химическое исследование влияния допирования дисульфида молибдена (MoS_2) атомами азота и ниобия на электрохимические свойства.

Состав коллектива

Алексеев Виктор Александрович (e-mail: valexev01@gmail.com, alekseev@niic.nsc.ru), инженер 1 категории, аспирант лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Научный руководитель д.х.н., г.н.с. лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН Булушева Любовь Геннадьевна.

Научное содержание работы

Дисульфид молибдена (MoS_2) является перспективным анодным материалом благодаря слоистой структуре и большой теоретической емкости в $670 \text{ мАм} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Однако, из-за низкой электропроводности и плохой обратимости реакции конверсии чистый MoS_2 требует модификации, простейшей из которых является допирование.

Допирование может быть произведено атомами азота на место атомов серы, атомами ниобия на месте атомов молибдена в решетке MoS_2 . Интерес использования данных гетероатомов связан с доступностью прекурсоров азота и ниобия, существованием простых синтетических подходов допирования, появлением дополнительных адсорбционных центров и возможностью увеличения проводимости за счет введения гетероатомов азота и ниобия.

Некоторые работы последних лет свидетельствуют о увеличении электрохимической емкости MoS_2 после включения гетероатомов азота в структуру материала^{1,2}. Наблюдаемое увеличение может быть связано как с увеличением проводимости, так и с созданием дополнительных высокоэнергетических положений связывания атомов лития. В данной работе было проведено исследование роли азота в наблюдаемом увеличении ёмкости с помощью квантово-химических расчетов, проведения симуляций методом молекулярной-динамики из первых принципов.

Квантово-химические расчеты в работе велись при помощи пакета программ Quantum ESPRESSO, использующего формализм теории функционала плотности и базис плоских волн для исследования электронной структуры периодических твердых тел. При исследовании азот допированного MoS_2 были оптимизированы суперячеики $4 \times 4 \times 1$ 2H и 1T MoS_2 с содержанием азота 0, 4.21 и 12.5 ат.%. В каждом случае проводился поиск распределения атомов азота в структуре с минимальной полной энергией. Определившись с оптимальным распределением гетероатомов, изучалось взаимодействие MoS_2 с атомами лития с содержанием $\text{Li}_{0.875}\text{MoN}_x\text{S}_{2-x}$, $\text{Li}_1\text{MoN}_x\text{S}_{2-x}$, $\text{Li}_{1.5}\text{MoN}_x\text{S}_{2-x}$. Выбор атомов лития в такой концентрации позволяет изучить стабильность структур в зависимости от концентрации примесных атомов азота, известно, что чистый MoS_2 разлагается при содержании атомов лития при стехиометрии около Li_1MoS_2 . Для этого проводились симуляции структур молекулярной динамикой из первых принципов. В результате было показано, что наличие атомов азота в концентрации 12.5 ат.% приводит к более ранней деградации MoS_2 . Для допированного азотом MoS_2 состава $\text{MoN}_{0.04}\text{S}_{1.96}$ было показано что несмотря на большую энергию

связи лития с азотными центрами интеркаляция лития происходит с концентрацией, характерной для чистого MoS₂.

При изучении стабильности ниобий допированного MoS₂ существует вопрос влияния гетероатомов на относительную стабильность 1Т и 1Н фаз для монослоев MoS₂. Была проведена серия расчетов полной энергии суперячеек разных размеров с концентрацией Nb 1.56, 2.04, 2.78, 4.00, 11.11 ат. %. Для каждой суперячейки сравнивались равномерное расположение атомов ниобия и расположение в виде троек. Расчеты показали, что при увеличении концентраций ниобия энергия 1Т фазы относительно 2Н падает, то есть примесные атомы ниобия стабилизируют 1Т фазу. Как для 2Н, так и для 1Т фазы атомы ниобия предпочтительно располагаются в виде кластеров из трех атомов около гексагональных пустот. В отличие от влияния примесных атомов азота, наличие 10 ат.% гетероатомов Nb не привело к разрушению 2Н структуры MoS₂.

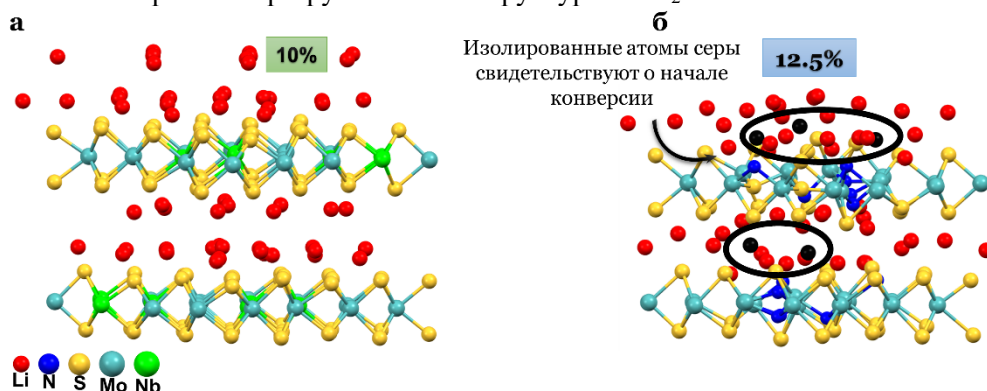


Рисунок 1 – Кадры хода молекулярно-динамической симуляции Nb (а) и N (б) допированного 2Н-MoS₂. В случае допирования атомами азота структура начинает разрушаться.

1. Liu, Q. *et al.* The origin of the enhanced performance of nitrogen-doped MoS₂ in lithium ion batteries. *Nanotechnology* **27**, (2016).
2. Kotsun, A. A. *et al.* Effect of molybdenum disulfide doping with substitutional nitrogen and sulfur vacancies on lithium intercalation. *Journal of Alloys and Compounds* **947**, 169689 (2023).

Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Использование дополнительных ресурсов кластера позволило ускорить получение вычислительных результатов. Для оптимизации некоторых структур требовался большой объем оперативной памяти (~120G). Работу с этими структурами удалось проделать только благодаря узлам очереди x1230g9q ИВЦ НГУ.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Алексеев В.А., Булушева Л.Г. Квантово-химическое исследование влияния допирования дисульфида молибдена (MoS₂) атомами азота на электрохимические свойства В сборнике Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов XV Симпозиума с международным

- участием, 3–7 июля 2023 года.–Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.,2023.– С.283.– ISBN9785901688533. DOI: 10.26902/THERM_2023_270
2. Алексеев В.А. , Булушева Л.Г. Квантово-химическое исследование влияния допирования дисульфида молибдена (MoS₂) атомами N и Nb на электрохимические свойства В сборнике Четвертая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ».–ИНХ СО РАН.,2023.– С.136.– ISBN9785901688526. DOI: 10.26902/Graphene-23-134