



Politechnika
Częstochowska



Katedra
Fizyki

PRACA DOKTORSKA

mgr Grzegorz Kasprzak

**Stabilność i degradacja dwuwymiarowych materiałów
anodowych na bazie modyfikowanego grafenu**

Promotor:

Dr hab. inż. Artur Durajski, prof. PCz

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Konrad Gruszka

Częstochowa, 2024

Podziękowanie dla przodków,
dedykacja dla potomnych.

Dorobek naukowy autora

Artykuły, na których opiera się rozprawa doktorska:

- A1. **Grzegorz T. Kasprzak**, Konrad. M. Gruszka, Artur. P. Durajski, *Theoretical investigation of C_3N monolayer as anode material for Li/Na-ion batteries*, Acta. Phys. Pol. A 139, 621–624 (2021).
- A2. **Grzegorz T. Kasprzak**, *DFT investigation of the swelling effect in intercalated C_3N* , Acta. Phys. Pol. A 137, 776–778 (2022).
- A3. **Grzegorz T. Kasprzak**, Artur P. Durajski, *Two-dimensional B_2C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity*, Sci. Rep. 12, 11460 (2022).
- A4. **Grzegorz T. Kasprzak**, *Comparing C_3N and C_3B anode materials with graphene using DFT calculations*, Acta. Phys. Pol. A 139, 621–624 (2023).
- A5. Artur P. Durajski, **Grzegorz T. Kasprzak**, *Swelling effect of 2D BC_7 anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems*, Physica B 660, 414902 (2023).
- A6. **Grzegorz T. Kasprzak**, Radosław Szczeńniak, Artur P. Durajski, *Computational insight into bilayer NC_7 anode material for Li/Na/Mg-ion batteries*, Comput. Mater. Sci. 225, 112194 (2023).
- A7. **Grzegorz T. Kasprzak**, Marcin W. Jarosik, Artur P. Durajski, *Investigation of N_3C_5 and B_3C_5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations*, Sci. Rep. 14, 11180 (2024).

Spis treści

Abstract of the doctoral thesis	4
Streszczenie rozprawy doktorskiej	6
I Wprowadzenie	8
I.1 Motywacja	9
I.2 Hipoteza i cel pracy	9
II Gromadzenie energii. Rodzaje akumulatorów.	11
II.1 Akumulatory kwasowo-ołowiowe oraz zasadowe	12
II.2 Akumulatory litowo-jonowe	15
III Defekty strukturalne materiałów	18
III.1 Rodzaje defektów strukturalnych	18
III.2 Typowe mechanizmy niszczenia elektrod	20
IV Metodyka	24
IV.1 Teoria orbitali molekularnych	25
IV.2 Metoda funkcjonału gęstości elektronowej	30
IV.3 Procedury Obliczeniowe w Quantum ESPRESSO	33
IV.4 Dynamika molekularna ab-initio	37
V Artykuły stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień doktora	39
V.1 A1: Theoretical investigation of C ₃ N monolayer as anode material for Li/Na-Ion batteries	39
V.2 A2: DFT Investigation of The Swelling Effect in Intercalated C ₃ N	44
V.3 A3: Two-dimensional B ₂ C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity	49
V.4 A4: Comparing C ₃ N and C ₃ B anode materials with graphene using DFT calculations	59
V.5 A5: Swelling effect of 2D BC ₇ anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems	64
V.6 A6: Computational insight into bilayer NC ₇ anode material for Li/Na/Mg-ion batteries	72
V.7 A7: Investigation of N ₃ C ₅ and B ₃ C ₅ bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations	80
VI Podsumowanie i wnioski	91
Oświadczenia współautorstwa	93
Bibliografia	95

Abstract of the doctoral thesis

Two-dimensional (2D) materials are a promising platform for applications in ion battery technology due to their unique physical and chemical properties. In this doctoral thesis, entitled „Stability and degradation of two-dimensional anode materials based on modified graphene”, the destruction processes and self-regeneration mechanisms of 2D materials are investigated using ab-initio methods with density functional theory (DFT) and molecular dynamics (AIMD). The work focuses on the analysis of electronic and structural properties and on the exploration of functional parameters of electrode materials, which can significantly affect the performance and lifetime of batteries. In this work, I also focus on the use of other than classical lithium ions, i.e. magnesium and sodium ions. Due to their abundance in the Earth’s crust, these elements are much more easily available, but due to their much higher atomic masses, they bring new challenges that must be met by anode materials of high-performance and low-cost ion batteries.

The first part of the thesis presents the motivation and research goal, explaining why two-dimensional materials are crucial for future energy storage technologies. Then, different types of batteries are described, with special emphasis on lithium-ion batteries, which currently dominate the market due to their excellent performance parameters. The next part of the thesis discusses structural defects occurring in two-dimensional materials, which are crucial for understanding the mechanisms of electrode destruction. It describes the main types of defects relevant for materials with reduced dimensionality and typical degradation mechanisms that affect the performance and lifetime of these materials and, consequently, the batteries themselves.

The methodology chapter describes in detail the applied research techniques: molecular orbital theory, electron density functional method, and molecular dynamics from the first principles. These advanced methods allow precise modeling of processes at the atomic level, which is necessary to understand the behavior of materials under conditions as close as possible to the real operating conditions of batteries.

In the main part of this work, a series of two-dimensional materials such as B_2C , C_3N , C_3B , BC_7 , NC_7 , N_3C_5 and B_3C_5 were analyzed. The B_2C monolayer was investigated as anode material for magnesium batteries, showing a high theoretical charge storage capacity of 3187.55 mAh/g while retaining metallic properties after Mg ion adsorption, making it a promising anode material. AIMD simulations confirmed the stability of the B_2C structure during the charge and discharge process. The C_3N monolayer showed a transition from a semiconductor to a metallic state after Li/Na adsorption and a theoretical capacity of 267.82 mAh/g, indicating its potential as anode material for Li/Na-ion batteries.

Studies on intercalated C_3N have shown a significant increase in the interlayer distance upon intercalation of lithium and sodium ions, which may ultimately limit the application of sodium, but does not exclude its use under appropriate conditions. In a comparison of C_3B , C_3N and graphene materials, it has been shown that C_3B after Li/Na intercalation maintains stability, while C_3N does not return to the ground state upon this process, making it a less suitable anode material compared to C_3B and graphene.

The bilayer BC_7 material showed a significant swelling effect after intercalation with Na and Mg ions, which limits its application to Na/Mg-ion batteries. However, after the simulated lithium intercalation process, BC_7 shows a high theoretical capacity of 423.69 mAh/g while offering low barriers to ion diffusion on its surface. This parameter may make it a promising anode material. Studies on the NC_7 material have shown its high thermal stability and its metallic character in mono- and bilayer forms. At the same time, NC_7 after intercalation with Li ions shows a high theoretical capacity of 683.14 mAh/g, but large volume changes after intercalation with Na and Mg eliminate this material as a candidate for anode for batteries in which Na or Mg ions are used instead of lithium. New materials, such as B_3C_5 and N_3C_5 , were also investigated for their potential use as anode materials. B_3C_5 exhibits excellent electrical conductivity, relatively low diffusion barrier for Li ions (0.27 eV) and high theoretical capacity of 579.57 mAh/g, which suggests its high suitability as an anode material. N_3C_5 loses stability after intercalation with Li ions, which excludes it from further analysis. The dissertation ends with a summary of the most important conclusions and indication of potential directions for further research, with particular emphasis on practical applications of the studied materials in the production of modern ion batteries and their self-regeneration ability, which can significantly extend their lifetime and improve their efficiency.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Materiały dwuwymiarowe (2D) stanowią obiecującą platformę do zastosowań w technologii akumulatorów jonowych ze względu na ich unikalne właściwości fizyczne i chemiczne. W tej rozprawie doktorskiej, zatytułowanej „Stabilność i degradacja dwuwymiarowych materiałów anodowych na bazie modyfikowanego grafenu”, badane są procesy niszczenia oraz mechanizmy samoregeneracji materiałów 2D za pomocą metod ab-initio z użyciem teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz dynamiki molekularnej (AIMD). Praca koncentruje się na analizie właściwości elektronowych i strukturalnych oraz na eksploracji parametrów użytkowych materiałów elektrod, które mogą znacząco wpłynąć na wydajność i żywotność akumulatorów. W pracy, skupiam się jednocześnie na zastosowaniu innych niż klasycznych jonów litu, tj. jonów magnezu oraz sodu. Ze względu na ich liczne występowanie w skorupie ziemskiej pierwiastki te są znacznie łatwiej dostępne, lecz ze względu na ich znacznie większe masy atomowe niosą ze sobą nowe wyzwania, jakie muszą spełnić materiały anodowe wysokowydajnych i tanich akumulatorów jonowych.

Pierwsza część rozprawy przedstawia motywację i cel badawczy, wyjaśniając, dlaczego dwuwymiarowe materiały są kluczowe dla przyszłych technologii magazynowania energii. Następnie opisane są różne rodzaje akumulatorów, ze szczególnym uwzględnieniem akumulatorów litowo-jonowych, które ze względu na ich znakomite parametry użytkowe obecnie dominują na rynku. W kolejnej części pracy omawiane są defekty strukturalne występujące w materiałach dwuwymiarowych, które są kluczowe dla zrozumienia mechanizmów niszczenia elektrod. Opisano w niej główne rodzaje defektów istotne z punktu widzenia materiałów o obniżonej wymiarowości oraz typowe mechanizmy degradacji, które wpływają na wydajność i żywotność tych materiałów a przez to samych akumulatorów.

Rozdział poświęcony metodyce szczegółowo opisuje zastosowane techniki badawcze: teorię orbitali molekularnych, metodę funkcjonału gęstości elektronowej oraz dynamikę molekularną z pierwszych zasad. Te zaawansowane metody pozwalają na precyzyjne modelowanie procesów na poziomie atomowym, co jest niezbędne do zrozumienia zachowania materiałów w warunkach możliwie zbliżonych do rzeczywistych warunków pracy akumulatorów.

W głównej części pracy przeanalizowano szereg dwuwymiarowych materiałów, takich jak B_2C , C_3N , C_3B , BC_7 , NC_7 oraz N_3C_5 i B_3C_5 . Monowarstwa B_2C została zbadana jako materiał anodowy dla akumulatorów magnezowych, wykazując wysoką teoretyczną pojemność magazynowania ładunku wynoszącą 3187.55 mAh/g, jednocześnie umożliwiając zachowanie właściwości metalicznych po adsorpcji jonów Mg, co czyni ją obiecującym materiałem anodowym. Symulacje AIMD potwierdziły stabilność struktury B_2C podczas procesu ładowania i rozładowania. Monowarstwa C_3N ujawniła przejście od stanu półprzewodnikowego do metalicznego po adsorpcji Li/Na oraz teoretyczną pojemność wynoszącą 267.82 mAh/g, co wskazuje na jej potencjał jako materiał anodowy dla akumulatorów Li/Na-ion.

Badania nad interkalowanym C_3N wykazały znaczny wzrost odległości między warstwami po interkalacji jonów litu i sodu, co ostatecznie może ograniczać zastosowanie sodu, ale nie wyklucza jego użycia w odpowiednich warunkach. W porównaniu materiałów C_3B , C_3N i grafenu,

wykazano, że C_3B po interkalacji Li/Na zachowuje stabilność, podczas gdy C_3N nie wraca do stanu podstawowego po interkalacji, co czyni go mniej odpowiednim materiałem anodowym w porównaniu do C_3B i grafenu.

Dwuwarstwowy materiał BC_7 wykazał znaczny efekt pęcznienia po interkalacji jonami Na i Mg , co ogranicza jego zastosowanie do akumulatorów Na/Mg -ion. Jednak po przeprowadzeniu procesu symulowanej interkalacji litem, BC_7 wykazuje wysoką pojemność teoretyczną 423.69 mAh/g jednocześnie oferując niskie bariery dyfuzji jonowej po jego powierzchni. Parametr ten, może czynić go obiecującym materiałem anodowym. Badania nad materiałem NC_7 wykazały jego wysoką stabilność termiczną oraz jego metaliczny charakter w formie mono- i dwuwarstwowej. Jednocześnie NC_7 po interkalacji jonami Li wykazuje wysoką pojemność teoretyczną równą 683.14 mAh/g , jednak duże zmiany objętości po interkalacji Na i Mg eliminują ten materiał jako kandydata na anodę dla akumulatorów w których zamiast litu używa się jonów Na lub Mg .

Nowe materiały, takie jak B_3C_5 i N_3C_5 , również zostały przebadane pod kątem ich potencjalnego zastosowania jako materiały anodowe. B_3C_5 wykazuje doskonałą przewodność elektryczną, relatywnie niską barierę dyfuzji dla jonów Li (0.27 eV) i wysoką pojemność teoretyczną równą 579.57 mAh/g , co sugeruje jego wysoką przydatność jako materiał anodowy. N_3C_5 traci stabilność po interkalacji jonami Li , co wyklucza go z dalszych analiz. Rozprawa kończy się podsumowaniem najważniejszych wniosków oraz wskazaniem potencjalnych kierunków dalszych badań, ze szczególnym uwzględnieniem praktycznych zastosowań badanych materiałów w produkcji nowoczesnych akumulatorów jonowych oraz ich zdolności do samoregeneracji, co może znacząco wydłużyć ich żywotność i poprawić wydajność.

Rozdział I

Wprowadzenie

Wśród wielu systemów akumulatorowych, akumulatory litowo-jonowe są wykorzystywane jako podstawowe magazyny energii i są obecnie stosowane w większości urządzeń przenośnych i elektronicznych, takich jak laptopy czy telefony komórkowe. Akumulatory litowo-jonowe działają poprzez przemieszczanie jonów litu między katodą i anodą, a sam transport jonów odbywa się za pośrednictwem elektrolitu. Maksymalizacja pojemności magazynowania energii była intensywnie badana w ciągu ostatnich trzech dekad [1, 2]. Niemniej jednak, w celu dalszego zwiększenia ich możliwości, zastąpienie komercyjnej anody grafitowej (która ma niską pojemność teoretyczną) materiałami zapewniającymi większe możliwości magazynowania energii ma kluczowe znaczenie dla udoskonalenia przyszłych systemów energetycznych [3]. Niebagatelny staje się również problem tzw. samoregeneracji materiałów, gdyż podczas eksploatacji akumulatora jego główny element, jakim są elektrody, ulega degradacji poprzez pojawianie się defektów w jego strukturze, co w znaczącym stopniu zmniejsza sprawność baterii i skraca jej żywotność [4]. Defekty te mogą obejmować pęknięcia, separację warstw, a także chemiczne zmiany w materiale elektrodowym, które prowadzą do jego osłabienia. Zjawisko to można w znacznym stopniu ograniczyć, jeżeli zachodzi proces samonaprawy, czyli w głównej mierze uzupełniania ubytków materiału na poziomie atomowym. Sam proces samoregeneracji jest z atomowego punktu widzenia niezwykle złożony, jednak rozważania dotyczące degradacji mogą nam go nieco przybliżyć. Na przykład, obserwacje mikroskopowe i symulacje komputerowe mogą pomóc w identyfikacji mechanizmów odpowiedzialnych za degradację i regenerację, co w przyszłości może prowadzić do opracowania bardziej trwałych materiałów anodowych.

Ostatnio bardzo cienkie materiały dwuwymiarowe (2D) zyskały ogromne zainteresowanie w dziedzinie urządzeń do magazynowania energii ze względu na ich unikalne właściwości elektryczne i mechaniczne [5–8]. Rodzina materiałów 2D rozrosła się od grafenu do fosforenu, borofenu, silicenu, heksagonalnego azotku boru, disiarczków metali przejściowych i innych. Prawie wszystkie materiały 2D mają podobne zalety takie jak duża powierzchnia w stosunku do masy oraz wysoka przewodność elektryczna i cieplna - co stanowi o kluczowych parametrach akumulatorów. Niestety ze względu na ograniczone oddziaływania międzyatomowe w materiałach 2D, są one bardziej podatne na pojawianie się różnorodnych defektów strukturalnych, gdyż w procesie ładowania i rozładowania ogniwa szczególnie narażona na uszkodzenia jest powierzchnia materiału, a w tym przypadku cała masa tworząca materiał stanowi jego powierzchnię.

W ramach prezentowanych badań przeprowadziłem analizę porównawczą nowych materiałów 2D, ich struktur geometrycznych i parametrów wydajnościowych jako materiałów anodowych w akumulatorach. W szczególności skupiłem się na modelowaniu stabilności strukturalnej i właściwości elektrycznych wybranych materiałów dwuwymiarowych (BC_7 , NC_7 , C_3B , C_3N , B_3C_5 , N_3C_5) modyfikowanych przez domieszkowanie substytucyjne bazy grafenowej w kontekście potencjalnych zastosowań jako anody dla akumulatorów nie tylko opartych o ogniwa litowo-jonowe, ale również badane pod kątem przydatności użycia elektrolitów sodowo-jonowych oraz magnezowo-jonowych, wybranych ze względu na ich wielokrotnie większą dostępność w przyrodzie. Z technicznego punktu widzenia, pierwsze obliczenia zostały przeprowadzone w ramach teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) [9, 10], zaimplementowanej w pakiecie Quantum-Espresso [11, 12]. Następny krok polegał na modelowaniu zjawisk dynamicznych występujących podczas eksploatacji ogniwa akumulatorowych. W tym celu została użyta metoda dynamiki mo-

lekularnej pozwalająca na precyzyjny opis procesów na poziomie atomowym mających kluczowe znaczenie dla funkcjonowania materiału elektrod podczas ich pracy. Obliczenia dynamiki molekularnej wykonane zostały w temperaturze 300 K przy użyciu oprogramowania CP2K [13–21].

I.1 Motywacja

Najczęściej stosowanym materiałem w produkcji anody w akumulatorach litowo-jonowych jest grafit [22, 23]. Z kolei grafit w dużym uproszczeniu składa się z warstw grafenowych połączonych siłami Van der Waalsa [24]. Poza podstawowym problemem poprawy wydajności parametrów elektrod, równie istotnym jest problem degradacji elektrod podczas cyklu ładowania i rozładowywania. Degradacja elektrod prowadzi do zmniejszenia ich efektywności, co w znacznym stopniu skraca żywotność akumulatora i zwiększa koszty eksploatacji oraz ilość odpadów elektronicznych. Z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia, maksymalizowanie żywotności ogniw jest kluczowe, ponieważ pozwala na obniżenie kosztów operacyjnych i redukcję wpływu na środowisko, co jest szczególnie istotne w kontekście rosnących wymagań związanych z ekologicznymi i zrównoważonymi rozwiązaniami.

W związku z tym, poszukiwanie materiałów o wyższej trwałości i lepszych właściwościach magazynowania energii staje się priorytetem. Nowe materiały mogą nie tylko poprawić efektywność energetyczną akumulatorów, ale również przyczynić się do stworzenia bardziej wydajnych i długotrwałych systemów magazynowania energii. Możliwości, jakie dostarczają obecnie metody obliczeniowe *ab-initio*, pozwalają na szybkie i efektywne badanie potencjalnych nowych materiałów poprzez modyfikacje struktur już istniejących, co jest bardziej opłacalne i mniej czasochłonne niż tworzenie i testowanie nowych materiałów w laboratoriach. Synteza i badanie realnie występujących materiałów jest skomplikowane i kosztowne, wymaga zaawansowanego sprzętu i aparatury badawczej, co nierzadko stanowi poważne wyzwanie dla naukowców. Kosztowne i czasochłonne eksperymenty mogą być znacznie usprawnione dzięki teoretycznym badaniom, które umożliwiają przewidywanie właściwości nowych materiałów przed ich synteżowaniem. Dlatego kluczowe jest przeprowadzanie badań podstawowych opartych na teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), które pozwalają na precyzyjne zrozumienie procesów fizycznych zachodzących na elektrodach ogniwa w skali atomowej oraz na przewidywanie ich właściwości. Takie badania mogą wskazać nowe, obiecujące materiały, które mogą zaspokoić rosnące wymagania związane z wydajnością i trwałością akumulatorów, co jest niezbędne dla rozwoju nowoczesnych technologii magazynowania energii.

I.2 Hipoteza i cel pracy

Celem pracy jest wyznaczenie właściwości oraz analiza porównawcza materiałów dwuwymiarowych typu grafenowego, które mogłyby potencjalnie znaleźć zastosowanie do produkcji elektrod do akumulatorów. W szczególności skupiłem się na modelowaniu stabilności strukturalnej i właściwości elektronicznych wybranych materiałów dwuwymiarowych w kontekście potencjalnych zastosowań jako anody do akumulatorów jonowych. W ramach rozprawy doktorskiej poszukiwania skoncentrowane były głównie na wybraniu pewnej grupy materiałów anodowych stosowanych w akumulatorach litowo lub sodowo jonowych, oraz przeprowadzeniu teoretycznych obliczeń kwantowo-mechanicznych opartych o teorię funkcjonału gęstości elektronowej. Jako, że najpowszechniej stosowanymi w produkcji akumulatorów elektrodami są anody grafenowe, nasze badania postanowiliśmy skupić na zbadaniu warstw grafenowych odpowiednio modyfiko-

wanych przez częściowe zastąpienie atomów węgla, atomami boru i azotu. W przeprowadzonych badaniach postanowiliśmy odpowiedzieć na pytanie, które pozwoliło ukształtować hipotezę badawczą „*Domieszkowanie substytucyjne warstw grafenowych borem poprawia, a azotem pogarsza własności elektryczne i strukturalne materiału anodowego w kontekście wykorzystania go w akumulatorach jonowych*”. Prowadzone obliczenia dotyczą materiałów, w których pewne atomy węgla z warstwy grafenowej zastąpiono odpowiednio borem i azotem w różnych stosunkach stechiometrycznych, BC_7 , NC_7 , C_3B , C_3N , B_3C_5 , N_3C_5 , C_8 . Uzyskane wyniki potwierdzają hipotezę. Przeprowadzone obliczenia pod kątem interkalowanych atomów litu, sodu i magnezu wykazały najwyższą stabilność dla litu i wysoki efekt puchnięcia dla układów interkalowanych jonami Na i Mg. Z kolei sam fakt domieszkowania borem nadaje materiałowi charakter p -doped natomiast domieszkowanie azotem zmienia charakter grafenu na n -doped. Okazuje się, że różnica jednego elektronu walencyjnego w porównaniu atomów boru, węgla i azotu ma niemałe znaczenie dla materiału i jego właściwości elektrycznych jak również mechanicznych.

Rozdział II

Gromadzenie energii. Rodzaje akumulatorów.

Ciągły wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną wraz z postępującym rozwojem odnawialnych źródeł energii, stwarza miejsce dla rozwoju magazynów energii. Sposoby magazynowania energii możemy podzielić na pięć rodzajów: mechaniczne, elektrochemiczne, chemiczne, elektryczne oraz termiczne. Wśród mechanicznych sposobów wyróżnić możemy:

- magazyny pneumatyczne, gromadzące sprężone powietrze najczęściej w jaskiniach lub kopalniach dające sprawność w zależności od zastosowanych rozwiązań na poziomie 40-75 procent.
- elektrownie szczytowo-pompowe, gromadzące energię potencjalną grawitacji odpowiednio pompując wodę między górnym i dolnym zbiornikiem dając sprawność rzędu 70-80 procent.
- kinetyczne magazyny energii, gdzie energia elektryczna zamieniana jest na energię kinetyczną ruchu obrotowego koła zamachowego i na odwrót przy sprawności 80-95 procent [25, 26].

Spośród elektrochemicznych magazynów energii elektrycznej można wyróżnić:

- wtórne ogniwa elektrochemiczne (tzw. akumulatory), które wytwarzają energię na skutek reakcji chemicznych zachodzących w elektrolicie oraz na styku elektrolitu i elektrod osiągając sprawność na poziomie 60 - 90 procent, zależną od użytej technologii.
- utleniająco-redukcyjne baterie przepływowe, w których dwa elektrolity zawierające rozpuszczone jony metali są pompowane do elektrod oddzielonych membraną przepuszczającą protony. Elektrolit może być przechowywany w zewnętrznych zbiornikach, których pojemność determinuje ilość zgromadzonej energii. Sprawność tego typu rozwiązań jest rzędu 60-75 procent [25, 26].

Grupa magazynów chemicznych dotyczy przede wszystkim ogniw paliwowych, w których energię elektryczną uzyskuje się w wyniku utleniania paliwa przeważnie wodoru. Sprawność jest rzędu 30-44 procent.

Do magazynów elektrycznych zaliczyć można:

- superkondensatory, charakteryzujące się dużą gęstością mocy i wysoką sprawnością dochodzącą do 98 procent.
- cewki nadprzewodzące SMES (z ang. superconducting magnetic energy storage), które magazynują energię w polu magnetycznym o indukcji dochodzącej do kilkunastu Tesli. Pole magnetyczne powstaje na skutek przepływu stałego prądu elektrycznego przez nadprzewodzące uzwojenie cewki. Magazyny takie posiadają dużą sprawność (75-80 procent) oraz zdolność do gromadzenia dużej ilości energii. Wysoka cena powoduje, że mają głównie zastosowanie naukowe i militarne.

Ostatni rodzaj magazynów to termalne magazyny energii elektrycznej. Energia jest przechowywana w postaci ciepła w zbiorniku z czynnikiem najczęściej soli, ogrzanej do temperatury topnienia. Następnie energia cieplna zmieniana jest na elektryczną w klasycznych generatorach parowych [25, 26].

Tabela II.1: Wybrane parametry magazynów energii [25, 26].

Rodzaj magazynu energii	Masowa gęstość energii [Wh/kg]	Objętościowa gęstość energii [Wh/l]	Sprawność energetyczna [%]	Liczba cykli pracy
pneumatyczne	-	2-6	41-75	>10000
szczytowo-pompowe	0,2-2	0,2-2	70-80	>15000
kinetyczne	5-30	20-80	80-90	20tyś-10mln
ogniwa wodoro-	33-330	600 (200bar)	34-44	1tyś-10tyś
kwasowo-ołowiowe	30-45	50-80	75-90	250-1500
NiCd	15-45	15-110	60-80	500-3tyś
NiMH	40-80	80-200	65-75	600-1200
Li-Ion	60-200	200-400	85-98	500-10tyś
baterie przepływowe	15-50	20-70	60-75	>10000
super kondensatory	1-15	10-20	85-98	10tyś-100tyś
SMES	-	6	75-80	-

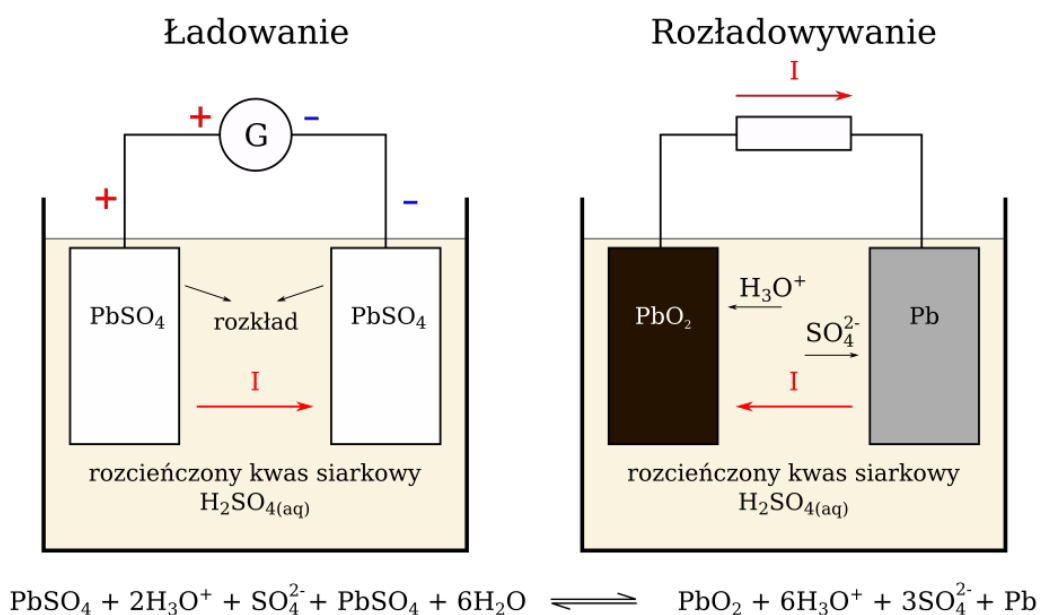
II.1 Akumulatory kwasowo-ołowiowe oraz zasadowe

Bez względu na to czy mamy do czynienia z akumulatorami kwasowymi, zasadowymi, litowo-jonowymi czy też ogniwami galwanicznymi lub zwykłymi bateriami w których zachodzi odwracalna reakcja chemiczna to w każdym przypadku mamy do czynienia z procesami zachodzącymi na styku elektroda elektrolit. W wewnętrznej budowie każdego akumulatora energii możemy

wyróżnić elektrody katodę, anodę, separator oraz elektrolit. Na styku elektroda - elektrolit zachodzą reakcje chemiczne redukcji i utleniania redoks. W przypadku ogniów galwanicznych czy zwykłych baterii jednorazowych, na elektrodach zachodzi nieodwracalna reakcja chemiczna, której efektem jest uwolnienie energii elektrycznej w postaci przepływu prądu przez dołączony do ogniwa odbiornik. Działanie akumulatorów wielokrotnego użytku opiera się na odwracalnej reakcji chemicznej. Nie odbywa się to bez utraty pojemności, która jest wynikiem strukturalnej degeneracji elektrod.

- Akumulatory kwasowo-ołowiowe.

Ten rodzaj akumulatorów powstał najwcześniej bo w 1859 roku. Pierwsze takie ogniwo stworzył Gaston Plante, fizyk francuski. Składało się ono z cienkich blach ołowianej i z tlenku ołowiu, oddzielonych płótnem lnianym. Najogólniej rzecz ujmując, zasadę działania ogniwa kwasowo - ołowianego przedstawia Rysunek II.1.

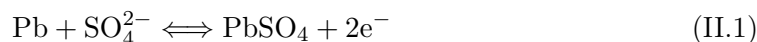


Rysunek II.1: Schemat działania akumulatora kwasowo ołowianego.

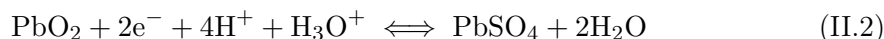
Niezależnie od wybranej konstrukcji akumulatora, czy jest to szczelne AGM (Absorbed Glass Mat, gdzie elektrolit zaabsorbowany jest w separatorze z porowatej maty z włókien szklanych), GEL (w którym elektrolit ma konsystencję żelu powstałą z wodnego roztworu kwasu siarkowego i krzemionki), Ca-Ca (akumulatory wapniowe z kratkami wykonanymi z ołowiu z domieszką wapnia), czy zwykłe otwarte konstrukcje, reakcje zachodzące na styku elektrody i elektrolitu są takie same. W naładowanym do pełna akumulatorze, elektrolit w postaci 37 procentowego roztworu kwasu siarkowego posiada największą gęstość. W procesie rozładowania stężenie kwasu maleje, a reakcje zachodzące na powierzchniach elektrod prowadzą do przemiany ich w siarczan ołowiu PbSO_4 . W akumulatorze rozładowanym zupełnie stężenie kwasu jest bliskie zeru.

Podczas procesu ładowania następuje reakcja przeciwna. Stężenie kwasu rośnie, do elektrolitu uwalniane są jony, a elektrody ponownie zmieniają się w ołowianą oraz z tlenku ołowiu. Dokładnie opisują te procesy równania reakcji chemicznych zachodzących na elektrodach [27, 28]. Podczas gdy prąd przepływa przez obwód zewnętrzny podłączony do akumulatora, wykonując pracę, na elektrodach zachodzą poniższe reakcje.

Na elektrodzie ujemnej utlenianie:



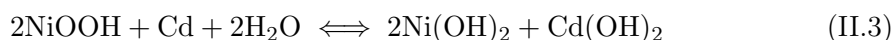
Na elektrodzie dodatniej redukcja:



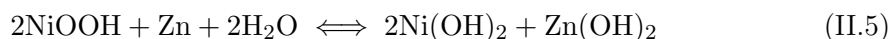
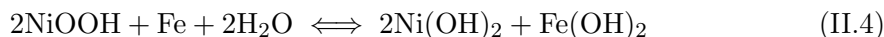
Podczas ładowania akumulatora zachodzą obie reakcje tylko w drugą stronę.

- Akumulatory zasadowe.

Akumulatory niklowe posiadają katodę zbudowaną z nadwodorotlenku niklu (NiOOH). W NiCd anoda zbudowana jest z kadmu o gąbczastej strukturze (dla maksymalizacji powierzchni). W akumulatorach NiFe, NiZn, anoda zbudowana jest odpowiednio z żelaza i z cynku. Elektrolitem jest roztwór wodorotlenku potasu (KOH). Podczas rozładowania na katodzie NiOOH przekształca się w Ni(OH)₂, a na anodzie kadm przekształca się w Cd(OH)₂. Reakcję tą opisuje poniższe równanie.

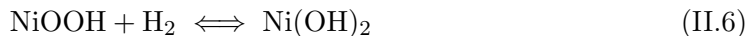


Analogicznie jest w akumulatorach NiFe i NiZn.



Podczas ładowania zachodzą te same reakcje tylko w drugą stronę.

Programy kosmiczne w latach 70 XX wieku zaowocowały pojawieniem się akumulatorów niklowo-wodorowych (NiH). Reakcję na katodzie przedstawia poniższe równanie.

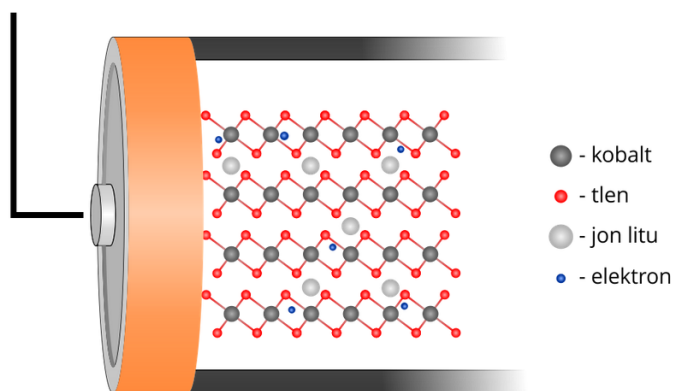


Rolę anody pełnią stopy różnych metali, takich jak na przykład wanad, tytan, cyrkon, nikiel, chrom, kobalt, żelazo. Metalowa anoda nie bierze udziału w reakcjach takich, jak w akumulatorach NiCd, NiFe, NiZn. Na anodzie zachodzi wiązanie gazowego wodoru w postaci wodorków różnych metali zawartych w anodzie, stąd pojawia się MH w nazwie NiMH. W akumulatorze niklowo-metalowo-wodorkowym, zachodzące na katodzie reakcje są takie same, jak w innych akumulatorach niklowych: NiOOH łączy się z dodatnim jonem wodoru (protonem) przekształcając się w Ni(OH)₂ i na odwrót. Natomiast w anodzie gazowy wodór na przemian jest uwalniany i wiązany w wodorki metali [29].

II.2 Akumulatory litowo-jonowe

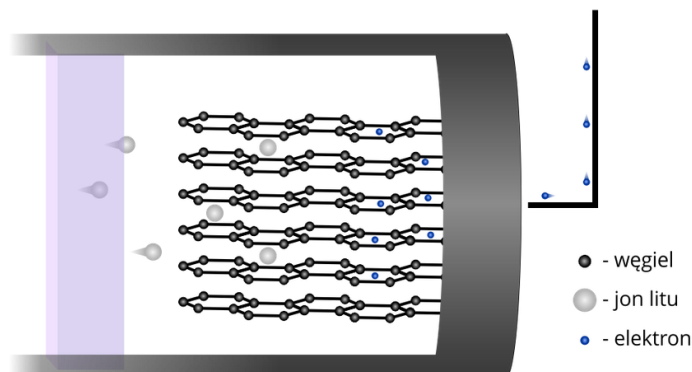
Wspomniane wcześniej akumulatory kwasowe i zasadowe, mające już ponad wiekową historię, gromadzą i wytwarzają energię poprzez reakcje chemiczne zachodzące na elektrodach. Historia akumulatorów jonowych sięga lat 70. XX wieku. W 2019 roku, za odkrycia kluczowe dla rozwoju tego typu akumulatorów, trzech naukowców zostało uhonorowanych Nagrodą Nobla z chemii. Laureatami zostali Amerykanin John B. Goodenough, Brytyjczyk M. Stanley Whittingham oraz Japończyk Akira Yoshino. Stanley Whittingham badał kryształ disiarczku tytanu, który w swojej strukturze zawierał puste przestrzenie możliwe do wypełnienia przez jony litu. Anodę stanowił metaliczny lit. W takim akumulatorze, podczas rozładowywania, jony litu przepływały z utleniającej się litowej anody do katody z disiarczku tytanu, a ładowanie odwracało kierunek tego procesu. Uzyskane napięcie między elektrodami wynosiło około 2 V, co było dużą zaletą. Niestety, wysoka reaktywność metalicznego litu znacząco zwiększała ryzyko eksplozji akumulatora podczas pracy. John Goodenough zastąpił siarczek metalu jego tlenkiem, wykorzystując tlenek kobaltu interkalowany jonami litu, co pozwoliło uzyskać napięcie 4 V. Akira Yoshino natomiast zastąpił reaktywny lit w roli anody materiałem węglowym, również interkalowanym jonami litu.

W przypadku współczesnych akumulatorów litowo-jonowych, mamy do czynienia ze zjawiskiem interkalacji jonów litu w strukturze materiału elektrod. Podczas ładowania, jony litu przemieszczają się w kierunku grafitowej anody, gdzie lit osadza się między warstwami grafenu, tworząc struktury LiC_6 . W procesie rozładowania, elektrony z anody przepływają przez obwód zewnętrzny, wykonując pracę, a jednocześnie jony litu wracają z grafitowej anody do katody, zagnieżdżając się w strukturze tlenku kobaltu. W całym procesie pośredniczy elektrolit, który jest najczęściej cieczą przewodzącą jony litu między anodą, a katodą. Proces interkalacji nie jest procesem tożsamym z reakcjami chemicznymi zachodzącymi na elektrodach akumulatorów kwasowych czy zasadowych. Nie występuje tu typowa reakcja chemiczna, w której elektrody oraz elektrolit podczas reakcji zmieniają się w inne związki chemiczne. Prowadzone są próby by wykorzystywać jako materiały katodowe również tlenek niklu litowego i tlenek manganu litowego. Jednak bezkonkurencyjnym w tej dziedzinie pozostaje tlenek kobaltu interkalowany litem. Schematyczne przedstawienie struktury tego materiału prezentuje poniższy rysunek.



Rysunek II.2: Schemat katody z tlenku kobaltu litu [30].

Grafit w roli anody jest najczęściej stosowanym materiałem, znanym ze swojej specyficznej struktury krystalicznej, w której atomy węgla tworzą płaskie arkusze, zwane warstwami grafenowymi. Każda warstwa grafenowa składa się z płaskiego układu atomów węgla połączonych w regularny sposób, tworząc strukturę sieci krystalicznej. Warstwy grafenowe połączone są siłami Van der Waalsa. Porowatość struktury zapewnia większą powierzchnię styku na granicy elektroda elektrolit. Podczas procesu ładowania akumulatora, elektrony są „przepompowane” z katody przez zewnętrzną siłę elektromotoryczną na anodę, a wewnątrz akumulatora, dodatnie jony litu przepływają w kierunku ujemnie polaryzowanej elektrody interkalując między warstwami grafenowymi. Schemat tego procesu przedstawia Rysunek II.3.



Rysunek II.3: Schemat anody grafitowej [30].

Tak jak wszystkie inne rozwiązania, akumulatory litowo-jonowe posiadają swoje zalety jak i wady. Niewątpliwą ich zaletą jest to, że oferują jedną z najwyższych gęstości energetycznych spośród dostępnych technologii magazynowania energii, co sprawia, że są idealne do zastosowań wymagających dużej ilości energii w małej objętości, takich jak smartfony, laptop czy pojazdy elektryczne. Dodatkowo charakteryzują się niskim efektem pamięci, co oznacza, że mogą być ładowane i rozładowywane w dowolnym momencie bez utraty pojemności. Przy odpowiedniej eksploatacji, akumulatory litowo-jonowe mogą przetrwać wiele cykli ładowania i rozładowania, co czyni je trwałymi i ekonomicznymi. Niestety produkcja akumulatorów litowo-jonowych wymaga litu i innych metali rzadkich, co rodzi problemy związane z ich wydobyciem i dostępnością. Przekłada się to bezpośrednio na aspekt ekologiczny (zanieczyszczenie środowiska)

Tabela II.2: Porównanie podstawowych własności jonów mogących znaleźć zastosowanie w akumulatorach [31].

Parametr	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Promień jonowy (Å)	0.76	1.02	1.38	1.00	0.72
Masa atomowa (u)	6.94	23.00	39.10	40.07	24.31
Występowanie w skorupie ziemskiej (%)	0.0017	2.6	2.4	3.4	1.9
Teoretyczna pojemność (mAh · g ⁻¹)	3861	1166	685	1340	2205
Teoretyczna pojemność (mAh · cm ⁻³)	1378	1193	1059	987	1085
Konfiguracja krystaliczna	bcc	bcc	bcc	fcc	hcp
Cena rudy (\$/tona)	5000	150	216	275	2060

i ekonomiczny (wysokie ceny). Kwestie bezpieczeństwa też odgrywają istotną rolę. Mimo, iż nowoczesne akumulatory są bezpieczniejsze niż ich wcześniejsze wersje, nadal istnieje ryzyko przegrzania i eksplozji w przypadku uszkodzenia lub nieprawidłowego użytkowania [32]. Stanowi to odpowiednią argumentację do poszukiwania jeszcze lepszych rozwiązań poprzez zmianę materiałów stosowanych do produkcji elektrod i/lub zmianę jonów biorących udział w procesie ładowania/rozładowania akumulatorów. W tabeli II.2 zestawiono podstawowe parametry takie jak masa atomowa, promień atomowy, występowanie w skorupie ziemskiej oraz cenę metali mogących znaleźć zastosowanie w bateriach jonowych. Motywacją do poszukiwania materiałów anodowych współpracujących z jonami innymi niż litowe jest nie tylko poprawa wydajności i bezpieczeństwa akumulatorów, ale także poszukiwanie bardziej trwałych i ekonomicznych rozwiązań. Dzięki nowym materiałom i technologiom możliwe jest nie tylko zwiększenie pojemności i trwałości akumulatorów, ale także obniżenie ich ceny oraz ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko.

Rozdział III

Defekty strukturalne materiałów

Materiały dwuwymiarowe, zbudowane z jednej lub kilku warstw atomowych, posiadają unikalne właściwości fizykochemiczne, ściśle powiązane z ich wewnętrzną budową atomową czy też strukturą krystaliczną, co oczywiście ma ogromny wpływ na ich strukturę elektronową. Ze względu na obniżoną wymiarowość, pozornie nawet niewielkie zmiany strukturalne mogą w znaczący sposób powodować modyfikowanie ich właściwości, co sprawia, że są one niezwykle wrażliwe na nawet najmniejsze niedoskonałości lub odstępstwa od regularności. Oczywiście jest również fakt, że cienkie warstwy są znacznie bardziej podatne na uszkodzenia w porównaniu do materiałów objętościowych (tzw. bulk'ów), w których stosunek powierzchni do objętości jest przesunięty w stronę tej drugiej. Poza tym, jony tworzące sieć krystaliczną w materiale typu bulk są zwykle związane z większą liczbą najbliższych sąsiadów w porównaniu do cienkich warstw, co powoduje, że zwyczajnie trudniej jest je odkształcić, przemieścić jon w inne położenie czy też całkowicie wyrwać go z objętości. W nanomateriałach, których cechą szczególną jest ich niski wymiar przestrzenny, mogą występować różnorodne defekty strukturalne, które wpływają zarówno na ich właściwości mechaniczne, elektryczne jak i chemiczne. Defekty te mają istotny wpływ na zachowanie się nanostruktury tworzącej elektrodę podczas pracy (procesów ładowania i rozładowania) akumulatora, a wpływ defektów na te procesy może być w ogólności dość różnorodny, nie koniecznie jedynie negatywny [33–36].

W dalszej części tego rozdziału przedstawię i omówię główne typy defektów strukturalnych występujących w strukturach dwuwymiarowych.

III.1 Rodzaje defektów strukturalnych

Defekty występujące najczęściej w materiałach 2D można ogólnie podzielić na następujące rodzaje [37–39]:

- defekty punktowe (wakanse, wtrącenia, substytucje),
- defekty liniowe,
- defekty powierzchniowe,
- defekty trójwymiarowe.

Defekty punktowe to defekty występujące lokalnie, które obejmują jedno lub kilka miejsc w sieci krystalicznej płaszczyzny, nie przylegając do siebie bezpośrednio. W strukturach dwuwymiarowych do najważniejszych defektów punktowych można zaliczyć:

- wakanse - miejsca w sieci krystalicznej materiału, w których brakuje jednego atomu. Wakanse często wpływają na przewodnictwo elektryczne, dyfuzję jonów na powierzchni elektrody a także na właściwości mechaniczne substancji.
- wtrącenia międzywęzłowe - są to dodatkowe atomy znajdujące się w miejscach pomiędzy regularnymi pozycjami sieci krystalicznej.

- substytucje - występują kiedy możemy wskazać obecność obcych atomów zastępujących atomy macierzyste, nie zwiększając przy tym ogólnej ilości atomów w rozważanej komórce.

Defekty linowe są to defekty, które rozciągają się tylko w jednym wymiarze przestrzennym (wzdłuż jednej dowolnie wybranej wyszczególnionej osi). Do najczęściej występujących defektów linowych spotykanych w dwuwymiarowych strukturach należą przede wszystkim linie defektów zwane dyslokacjami. Sieć krystaliczna w defektach tego typu jest zniekształcona przez pewną nieciągłość (inaczej mówiąc są to zaburzenia regularności). Takie dyslokacje mogą zwykle wpływać na wytrzymałość mechaniczną i prowadzą do pogorszenia plastyczności warstwy.

Defekty powierzchniowe to defekty, które występują na granicy faz i ziaren lub na powierzchni materiału. W strukturach 2D są one szczególnie istotne ze względu na ich relatywnie duży stosunek powierzchni do jego objętości (grubość dla planarnych monowarstw jest często determinowana rozmiarem jednego atomu). Wyróżniamy:

- Granice ziaren - czyli granice występujące pomiędzy różnymi orientacjami krystalicznymi w polikrystalicznych materiałach 2D. Granice ziaren mogą mocno wpływać na przewodnictwo elektryczne i równie istotnie na mechaniczne właściwości nanomateriału.
- Rekonstrukcje powierzchniowe - to inaczej geometryczna przebudowa powierzchniowych warstw atomowych, która prowadzi do powstawiania nowych struktur krystalicznych, różniących się od jej struktury wewnętrznej. Rekonstrukcje występują naturalnie wszędzie tam, gdzie materiał ma swoją granicę.
- Skupiska defektów punktowych i wtrąceń tworzące dwuwymiarowe struktury. Przykładami takich struktur mogą być tzw. „wyspy” lub „dziury”.

Defekty trójwymiarowe - choć ogólnie struktury 2D są najczęściej pomijalnie cienkie, to mogą się w nich znajdować również defekty rozciągające się w trzech wymiarach. W szczególności warto zwrócić uwagę na tzw. porowatość - czyli obecność trójwymiarowych pustek (porów) lub skupisk atomów zlokalizowanych na powierzchni. Takie defekty, które poprzez wystawianie ponad płaszczyznę (utworzoną przez pozostałą część struktury np. elektrody) lub powodujące rozległe zagłębienia w tej płaszczyźnie wpływają w zasadzie na jego wszystkie właściwości.

W literaturze, która opisuje materiały 2D stosowane jako elektrody w akumulatorach jonowych, znane są przykłady defektów, które nie tylko nie pogarszają ale wręcz poprawiają niektóre właściwości materiałowe. Przykładowo w materiałach, takich jak grafen, dwusiarczek molibdenu (MoS_2) czy chociażby fosforen, które ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą, dobre przewodnictwo elektryczne i świetną stabilność chemiczną, są często stosowane jako elektrody w akumulatorach jonowych, defekty wprowadzane do ich struktury znacząco wpływają na obserwowaną wydajność elektrochemiczną:

- Wakanse i dyslokacje w grafenie mogą czasami poprawiać dyfuzję jonów litu, ale jednocześnie zwykle prowadzą do degradacji strukturalnej przy długotrwałym cyklowaniu (ładowaniu i rozładowaniu akumulatora) [40–43].
- Defekty powierzchniowe w MoS_2 poprawiają adsorpcję jonów na powierzchni, ale gdy jest ich dużo może to prowadzić do utraty stabilności strukturalnej. Poza tym, mogą one powodować trudności w utrzymaniu dobrej powtarzalności w produkcji [44, 45].

- Granice ziaren w fosforenie mogą działać jako ścieżki szybkiej dyfuzji dla jonów powierzchniowych, ale mogą być także miejscami w których następuje inicjacja degradacji chemicznej i mechanicznej. Poza tym, w fosforenie, atomy innych pierwiastków (np. zanieczyszczeń) mogą migrować do granicy ziaren zatrzymując się tam i przez to zmieniając lokalne właściwości elektronowe i chemiczne [39, 46–49].

III.2 Typowe mechanizmy niszczenia elektrod

Dwuwymiarowe warstwy stosowane jako elektrody w nowoczesnych akumulatorach są nieustannie poddawane różnorodnym mechanizmom niszczenia. Mechanizmy te, zwykle negatywnie wpływają na wydajność, żywotność oraz długofalową stabilność i są nieodłącznym czynnikiem występującym w cyklu życia akumulatora. Z tego powodu niezwykle ważne jest aby poznać procesy dzięki którym powstają, gdyż pełne zrozumienie ostatecznie pomoże w dążeniach do ich mitygacji. Do najbardziej typowych mechanizmów niszczenia elektrod można zaliczyć [50–52]:

- zmiany objętościowe,
- degradację mechaniczną,
- degradację chemiczną,
- zmiany strukturalne,
- występowanie efektów elektrochemicznych.

Powręcznie uważa się, że znajomość mechanizmów niszczenia elektrod jest kluczowa dla projektowania trwalszych i bardziej wydajnych materiałów 2D do zastosowań w nowoczesnych akumulatorach. Badania nad poprawą stabilności mechanicznej, chemicznej i strukturalnej są bardzo istotne i ostatecznie powinny prowadzić do znacznych postępów w technologii magazynowania energii.

Zmiany objętościowe

Do zmian objętościowych należą ekspansja i kontrakcja objętości. Zjawisko to występuje podczas wielu powtarzających się cykli ładowania i rozładowywania akumulatora [53–55]. Interkalacja (wprowadzanie) i deinterkalacja (usuwanie) jonów pomiędzy warstw tworzących nanomateriał powoduje niepożądane i nierzadko znaczne zmiany objętości elektrod, które próbuje się mitygować [56]. Dzieje się tak głównie z powodu oddziaływania elektrostatycznego występującego pomiędzy jonami przyłączanymi do powierzchni struktury, gdyż w trakcie tego procesu następuje transfer ładunku do i z elektrody [57, 58]. Powoduje to, z kolei powstawanie w materiale relatywnie silnego odpychania między jednoimiennymi ładunkami, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu objętości przestrzeni występującej między warstwami struktury kanapkowej (warstwy się od siebie odsuwają). Ponadto, gdy interkalowane jony mają duży promień atomowy (jonowy), może to również wpływać na wiązania międzywarstwowe. Im słabsze te wiązania, tym łatwiej o występowanie tego efektu. Te opisane wyżej zmiany odległości między warstwami prowadzą do stopniowego niszczenia (pękania) materiałów 2D [59, 60], co w konsekwencji zmniejsza ich zdolność do wydajnego przechowywania i transportu jonów. Jeszcze innym problemem związanym ze zmianami objętościowymi jest powstawanie tzw. mikropęknięć. Częste cykle ładowania i rozładowywania akumulatora powodują akumulację tych

mikropęknięć, które przez to mogą się rozszerzać i łączyć. To zdecydowanie niepożądane zjawisko nie tylko przyczynia się do degradacji elektrody, ale również powoduje wzajemne przemieszczanie się fragmentów materiału. Niestety zwykle skutkuje to zwiększeniem jego objętości.

Degradacja mechaniczna

Kolejnym typem niszczenia jest degradacja mechaniczna. Do tego rodzaju destrukcji zaliczamy delaminację oraz zniszczenie warstwy aktywnej. Delaminacja warstwy materiału 2D to odrywanie się od siebie (lub od podłoża do którego przylega struktura elektrody) całych warstw tworzących jego strukturę. Prowadzi to przede wszystkim do utraty kontaktu elektrycznego i mechanicznego i zwykle oznacza to bardzo poważne uszkodzenie akumulatora [61]. Na delaminację szczególnie narażone są materiały w których warstwy łączą się ze sobą wspomnianymi wcześniej wiązaniami van der Waals'a. Ciekawostką jest, że proces ten może być celowo wykorzystywany do produkcji monoatomowych warstw np. grafenu (z interkalowanego grafitu) [62]. Drugim rodzajem degradacji mechanicznej jest niszczenie warstwy aktywnej. Stres mechaniczny wywołany cyklami interkalacji i deinterkalacji w końcu może doprowadzić do degradacji strukturalnej warstwy aktywnej, zmniejszając efektywną powierzchnię elektrody. Stres mechaniczny w takim przypadku może wynikać np. omawianego wcześniej pęcznienia lub z różnej rozszerzalności termicznej elektrody i podłoża [63]. Na degradację mechaniczną silniej narażone są również brzegi (krawędzie) elektrody. Atomy znajdujące się na brzegach są słabiej związane, niż te wewnątrz płaszczyzny (z powodu mniejszej liczby wiązań). Atomy te zwykle mają również więcej niesparowanych elektronów (w rozumieniu nienasyconych wiązań) i z tego powodu są bardziej podatne na uczestniczenie w reakcjach chemicznych, które mogą prowadzić do ich odrywania.

Degradacja chemiczna

Elektroda w akumulatorze znajduje się w pewnym środowisku chemicznym, utworzonym przez elektrolit. Elektrolit jest zazwyczaj odmienny od elektrody pod względem rodzaju występujących w nim pierwiastków a także pod względem strukturalnym przez co tworzy się wspomniane „inne” otoczenie chemiczne. W rzeczywistej realizacji akumulatora może on również zawierać niewielkie ilości zanieczyszczeń chemicznych. W takim przypadku na styku elektrolit/elektroda będą zachodzić różnego rodzaju reakcje powierzchniowe. Wierzchnie części elektrody mogą również reagować chemicznie z innymi komponentami akumulatora, prowadząc do tworzenia się tzw. warstw pasywacyjnych SEI (Solid Electrolyte Interphase), które nieaktywnie wpływają na efektywność adsorpcji jonów [64, 65]. Drugim powszechnie występującym mechanizmem degradacji chemicznej jest korozja i utlenianie. Struktury dwuwymiarowe mogą ulegać tym procesom, co w konsekwencji prowadzi do pogorszenia ich właściwości elektrycznych i mechanicznych. Korozja w tym kontekście jest to proces chemiczny, w wyniku którego materiał (najczęściej metaliczny) degraduje na skutek reakcji z jego otoczeniem. W przypadku materiałów dwuwymiarowych, korozja może zachodzić zarówno w kontakcie z atmosferą, jak i w kontakcie z cieczami lub innymi substancjami chemicznymi zawartymi w elektrolicie [66, 67]. Powierzchnia elektrody może także reagować z wodą zawartą w atmosferze lub w elektrolicie. Oznacza to zwykle powstawanie wodorotlenków i innych niepożądanych (z punktu widzenia jej działania) związków chemicznych. Przykładowo, fosforen jest szczególnie podatny na hydrolizę, co w obecności wody powoduje jego szybszą degradację [68]. Kontakt z agresywnymi chemikaliami obecnymi w wielu rodzajach elektrolitów, takimi jak kwasy albo zasady, może również przyczyniać się do rozkładu struktury elektrody. W następstwie tego kontaktu rozpoczyna się utrata integralności mechanicznej i elektrycznej elektrody. Ogólnie rzecz biorąc, korozja może w

końcu prowadzić do tworzenia się pęknięć i mikroszczelin, co przede wszystkim osłabia mechaniczne własności materiału i często prowadzi do jego postępującej dezintegracji. Korozja jest zatem zdecydowanie efektem niepożądanym. Innym rodzajem reakcji chemicznej która często występuje w połączeniu z korozją jest utlenianie. Utlenianie to proces chemiczny, w którym powierzchnia materiału reaguje z tlenem z jego najbliższego otoczenia, tworząc tlenki. Tak samo jak w przypadku korozji, utlenianie prowadzi do znacznej zmiany właściwości fizycznych oraz chemicznych elektrody. Tlenki często pogarszają przewodzenie elektryczne materiału (należy jednak nadmienić, że nie zawsze, a przykładem dobrze przewodzącego tlenku może być np. dwutlenek irydu IrO_2) [69]. Materiały dwuwymiarowe, których przykładem jest fosforen i dichalkogenki metali przejściowych (TMDs - transition metal dichalkogenides), często reagują z tlenem cząsteczkowym obecnym w powietrzu, prowadząc do utworzenia się nieprzewodzącej warstwy pasywacyjnej P_2O_5 w przypadku fosforenu i tlenku molibdenu MoO_3 oraz tlenku siarki dla MoS_2 na jego powierzchni. Fosforen dość szybko utlenia się w kontakcie z powietrzem, tworząc z nim tlenki fosforu [70]. Niestety również praca w podwyższonej temperaturze - czyli warunkach występujących raczej regularnie w przypadku pracy typowego akumulatora - sprzyja pojawianiu się tlenków i ogólnie degradacji podczas procesu cyklowania [71]. Czynnikiem ten może powodować obniżenie bariery energetycznej reakcji przyłączania i zwiększonej energii kintetycznej atomów uczestniczących w tej reakcji. W konsekwencji następuje przyspieszenie procesu utleniania się materiału, co oznacza jego szybszą degradację. Wysoka temperatura pracy może również ułatwiać dyfuzję tlenu w głąb materiału 2D, co pogarsza jego właściwości. Utlenianie jest istotnym czynnikiem prowadzącym do zmniejszenia przewodnictwa elektrycznego, pogorszenia właściwości mechanicznych i ogólnie zmiany struktury chemicznej.

Zmiany strukturalne

Podczas wielokrotnych cykli ładowania i rozładowywania akumulatora, zwiększa się prawdopodobieństwo pojawienia się różnego rodzaju defektów strukturalnych [72]. Obejmuje to w zasadzie każdy z rozważanych rodzajów defektów tj. tych w postaci dyslokacji, wakansów czy defektów liniowych pojawiających się na granicach ziaren. Oczywiście ich pojawienie się często negatywnie wpływają na wydajność i stabilność elektrody, skracając tym samym żywotność akumulatora. Defekty tego typu mogą powodować różnorodne skutki, poczynając od zaburzeń energii bariery potencjału powierzchniowego, zmieniającego w konsekwencji łatwość dyfuzji jonów na powierzchni warstwy, a kończąc na przerwaniu obwodu elektrycznego między nowymi mniejszymi fragmentami nanomateriału, które powstają w tym procesie. Rzadziej, materiały dwuwymiarowe mogą również przechodzić między różnymi fazami krystalicznymi, a nawet z fazy krystalicznej do fazy amorficznej pod wpływem cykli interkalacji i deinterkalacji w podwyższonej temperaturze, co obniża ich wydajność elektrochemiczną, ale jest to zjawisko niezbyt częste i raczej związane z pracą w bardzo wysokich temperaturach [73–75].

Efekty elektrochemiczne

Reakcje chemiczne występujące na interfejsie elektroda/elektrolit również mogą prowadzić do jego degradacji, wpływając negatywnie na efektywność i stabilność pracy akumulatora. Reakcje te, zachodzą pomiędzy elektrodą a elektrolitem prowadząc w skrajnych przypadkach do rozkładu samego elektrolitu. Co więcej, w tym procesie może nawet dochodzić do powstawania gazów (a więc zmniejszania czynnej powierzchni elektrody) i ogólnie prowadzi to do tworzenia nowych, niepożądanych związków chemicznych. Lokalne zmiany chemiczne elektrolitu i powierzchni elektrody powodują również nierównomierną dyfuzję jonów zarówno w elektrolicie jak i na elektrodzie. W takim przypadku może to prowadzić do koncentracji naprężeń

i dalszej przyspieszonej degradacji interfejsu. Konsekwencjami omówionej degradacji są m.in. zmniejszenie pojemności, zwiększenie oporu wewnętrznego, a także zwiększenie ryzyka awarii akumulatora.

Podczas pracy akumulatora niebagatelne znaczenie mają również efekty makroskopowe. Jednym z takich efektów jest proces formowania się dendrytów. Dendryty to struktury w kształcie przypominające igiełki albo rozgałęzienia, które mogą powstawać na powierzchni elektrody w trakcie wielokrotnych cykli ładowania i rozładowywania [76]. W przypadku niektórych materiałów 2D używanych jako anody akumulatorów, może w trakcie cyklowania dochodzić do formowania się dendrytów litowych [77]. W skrajnych przypadkach może to nawet doprowadzić np. do zwarcia elektrod i potencjalnie niebezpiecznych sytuacji takich jak pożar [78, 79]. Proces formowania się dendrytów zwykle jest spowodowany przez jakąś nieregularną, nierównomierną depozycję litu. Gdy podczas ładowania akumulatora litowo-jonowego, jony litowe migrują do anody (zazwyczaj wykonanej z grafitu) i osadzają się na jej powierzchni, a jednocześnie dochodzi do nierównomiernej depozycji, mogą wtedy tworzyć się mikroskopijnej wielkości nierówności, które z czasem przekształcają się w makroskopowe dendryty [80]. Powtarzające się cykle ładowania i rozładowywania sprzyjają wzrostowi tych dendrytycznych struktur. Po pojawieniu się pierwotnych kompleksów, każdy kolejny cykl pracy może powodować (i zwykle powoduje) ich dalszy wzrost, zwłaszcza jeśli warunki pracy akumulatora nie są optymalne (np. praca w bardzo niskich temperaturach). Oczywiście powstawanie dendrytów ma negatywny wpływ na pracę akumulatora i prowadzi do jego znacznie szybszego zużycia. Wiąże się to zwykle z gwałtowną utratą części pojemności, a także powoduje wzrost jego oporu wewnętrznego. Jednocześnie, sam elektrolit może również zmienić swoje właściwości.

Choć formowanie dendrytów jest poważnym problemem, szczególnie w kontekście akumulatorów litowo-jonowych to jest ono spotykane również w innych rodzajach akumulatorów i często kończy życie klasycznych akumulatorów ołowiowo-kwasowych [81]. Niestety obecność dendrytów prowadzi do różnych problemów, które negatywnie wpływają na wydajność i bezpieczeństwo pracy akumulatora i zwykle oznaczają jego trwałe nie naprawialne uszkodzenie [82].

Rozdział IV

Metodyka

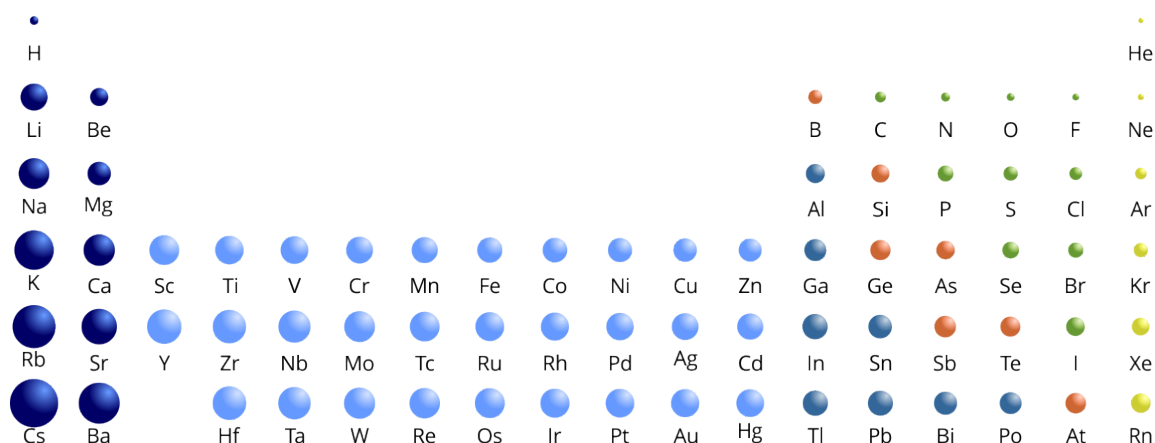
Sto lat rozwoju mechaniki kwantowej, chemii kwantowej oraz rozwoju technik obliczeniowych dzięki coraz szybszym komputerom pozwalającym na modelowanie i symulacje coraz bardziej złożonych układów atomów, od cząsteczek przez układy ciekłe po ciała stałe, zebrało w swojej metodyce olbrzymią ilość pojęć zbyt obszerną na to by o wszystkich napisać na kilku stronach odpowiednio wyczerpując temat. Ze względu na to jedynie wybór subiektywny jest możliwy. Rozprawa dotyczy obliczeń kwantowo mechanicznych i symulacji materiałów w celu przewidzenia ich własności pod kątem użycia jako anody, zatem rozsądnym wydaje się zacząć od wprowadzenia podstawowych pojęć z obszaru chemii dotyczących rodzajów wiązań. Wśród wiązań chemicznych wyróżnić możemy kilka. Wiązanie jonowe to wiązanie, które powstaje między atomami metali, a atomami niemetalami, które znacznie różnią się wartościami elektroujemności w skali Paulinga. Takie wiązanie tłumaczy się przeskokiem elektronu z jednego atomu na drugi. Atom z którego elektron przeskoczył staje się jodem dodatnim, ten który elektron przyjął jodem ujemnym. Najlepszym przykładem jest sól kuchenna czyli chlorek sodu NaCl. Atomowi chloru brakuje jeden elektron do uzyskania oktetu czyli konfiguracji gazu szlachetnego więc jest chętny ten elektron przyjąć i zamienić w ujemny jon chloru. Sód z kolei posiada jeden niesparowany elektron na swojej powłoce walencyjnej więc chętnie się go pozbywa by uzyskać konfigurację gazu szlachetnego podobnie jak chlor. Sód oddając elektron z obojętnego zamienia się w jon dodatni. Między takimi jonami pojawia się oddziaływanie Coulombowskie. Przy mniejszych różnicach w elektroujemności mamy do czynienia z innym typem wiązania. Wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym gdy różnica elektroujemności jest mniejsza od charakterystycznej dla wiązania jonowego. Za przykład może posłużyć cząsteczka chlorowodoru HCl, w której chmura elektronowa przesunięta jest w stronę atomu chloru z powodu jego większej elektroujemności 3.0 niż wodoru 2.1. Podobnie jest w cząsteczkach H₂O, CO₂, NH₃, w których występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane, utworzone przez wspólne pary elektronowe, znajdujące się bliżej atomów o większej liczbie elektronów walencyjnych. Natomiast gdy łączą się atomy o tej samej elektroujemności wtedy mamy zwykle wiązanie kowalencyjne jakie występuje w cząsteczkach H₂, O₂, N₂. Wiązanie kowalencyjne polega na uwspólnieniu elektronów atomów pierwiastków biorących w nim udział. Elektrony pochodzą od obu atomów tworzących dane wiązanie. Jeśli oba uwspólnione elektrony pochodzą od jednego z atomów, mamy do czynienia z wiązaniem koordynacyjnym lub inaczej donorowo-akceptorowym. Wiązania kowalencyjne wykazują większą wytrzymałość niż wiązania jonowe w cieczach i gazach, jednak ich siła jest mniejsza w porównaniu do wiązań jonowych w ciałach stałych. Charakteryzują się elastycznością, co pozwala na tworzenie stabilnych struktur między atomami niemetalami. Przykładem może być cząsteczka tlenu, w której dwa atomy tlenu są połączone podwójnym wiązaniem kowalencyjnym. Gdy w sieci krystalicznej ciała stałego występują dodatnio naładowane rdzenie atomowe otoczone gazem elektronowym powstałym ze swobodnie przemieszczających się w sieci krystalicznej elektronów walencyjnych atomów tworzących sieć wtedy występuje wiązanie metaliczne.

Wiązania wyżej opisane są wiązaniami atomowymi. Między cząsteczkami występują oddziaływania międzycząsteczkowe, wśród których możemy wyróżnić oddziaływania typu: jon-jon (ładunek w oddziałujących ze sobą cząsteczkach nie jest skoncentrowany na jednym atomie, lecz jest zdelokalizowany na całej cząsteczce), dipol-dipol (występuje między cząsteczkami o trwa-

łym momencie dipolowym), wiązania wodorowe (atom wodoru posiadający cząstkowy ładunek dodatni jest współdzielony przez dwie cząsteczki posiadające atomy z cząstkowym ładunkiem ujemnym), wiązania van der Waals'a (występuje między cząsteczkami o trwałym momencie dipolowym a cząsteczkami z indukowanym momentem dipolowym. Takie dipole trwałe i indukowany oddziałują na siebie), wiązania Londona (występuje między wzbudzonymi dipolami w cząsteczkach, w których pojawiają się fluktuacje chmury elektronowej, które z kolei indukują momenty dipolowe sąsiednich cząsteczek).

Oddziaływania międzycząsteczkowe wpływają na właściwości materii takie jak temperaturę topnienia, temperaturę wrzenia, przewodność cieplną, elektryczną, gęstość czy lotność [83, 84].

Wyobrażając sobie atomy, elektrony czy inne cząstki subatomowe, pierwszym przybliżeniem jest idealizacja rozpatrywanego obiektu jako kulki, która ma pewne cechy jak ładunek, masę czy spin. Rozpatrując atomy jako kulki dobrze mieć wyobrażenie o ich względnych wymiarach. Rysunek IV.1 prezentuje względne wymiary atomów. Warto zwrócić uwagę na to, że atomy zmniejszają swoje rozmiary ze wzrostem liczby elektronów dążąc do uzyskania konfiguracji gazów szlachetnych.



Rysunek IV.1: Względne rozmiary atomów.

IV.1 Teoria orbitali molekularnych

Swobodne elektrony obdarzone ładunkiem ujemnym odpychają się. Jeśli elektron znajdzie się w pobliżu jądra atomowego wtedy tworzy wokół jądra orbital atomowy. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, pojęcie toru elektronu traci sens. Im dokładniej określimy jego położenie tym mniej dokładnie znamy wartość jego pędu. Podobnie jest z energią. Im dokładniej określimy energię elektronu wtedy mniej dokładnie czas przebywania w danym stanie. Najlepiej powyższą zasadę obrazują poniższe związki.

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{IV.1})$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{IV.2})$$

Powyższe nierówności są wynikiem braku komutacji odpowiadających tym wielkościom operatorów. Operatory, których komutator się zeruje pozwalają na jednoczesny pomiar odpowiadających im obserwabli. Przykładem operatorów których komutator jest równy zero są operatory położenia gdyż operatory współrzędnych położenia są zwykłymi operatorami mnożenia.

$$[q_k, q_l] = q_k q_l - q_l q_k = 0 \quad (\text{IV.3})$$

Komutacja współrzędnych operatora pędu także jest równa zero gdyż różniczkowanie tych operatorów w różnych kolejnościach nie zmienia wyniku.

$$[p_k, p_l] = p_k p_l - p_l p_k = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_l}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_l})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}) = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Podstawowym równaniem opisującym układy kwantowe jest równanie Schrödingera. Można je porównać do równań Newtona z mechaniki klasycznej. W najogólniejszej formie równanie to przyjmuje postać:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (\text{IV.5})$$

Rozpatrując przypadek cząstki materialnej o masie m poruszającej się w polu o potencjale V należy odpowiednio dobrać hamiltonian.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \quad (\text{IV.6})$$

Po wstawieniu otrzymamy reprezentację położeniową.

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) + V(r, t) \Psi(r, t) \quad (\text{IV.7})$$

gdzie: $i = \sqrt{-1}$ oznacza jednostkę urojoną, $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ odpowiada energii kinetycznej cząstki, $V(r, t)$ jest potencjałem Coulombowskim oddziaływania elektronu z polem, r jest wektorem położenia w przestrzeni konfiguracyjnej układu, $\Psi(r, t) = \langle r | \Psi(t) \rangle$ jest funkcją falową położenia i czasu.

Zgodnie z postulatem Maxa Borna możemy jedynie mówić o prawdopodobieństwie znalezienia cząstki w danym obszarze przestrzeni i czasie. Gęstość prawdopodobieństwa jest równa kwadratowi modułu funkcji falowej, po uprzedniej jej normalizacji. Warunek ten wynika z oczywistego stwierdzenia, że gdzieś w rozpatrywanej przestrzeni cząstka musi się znajdować, zatem znalezienie jej jest całkowite czyli równe jedności. Warunek normalizacji można zapisać w postaci [85].

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(r, t)|^2 = 1 \quad (\text{IV.8})$$

W opisie budowy atomu nie można pominąć odkrycia Wolfganga Pauliego, który w 1925 roku sformułował swój słynny zakaz: „W atomie wieloelektronowym w tym samym stanie kwantowym może znajdować się co najwyżej jeden elektron”.

Stan kwantowy atomu opisywany jest przy użyciu liczb kwantowych.

- **n** - główna liczba kwantowa przyjmująca wartości kolejnych liczb naturalnych 1,2,3..., kwantuje energię i odpowiada powłoce elektronowej.

- **l** - poboczna liczba kwantowa przyjmująca wartości od 0 do n-1 kwantuje orbitalny moment pędu i oznacza numer podpowłoki do której przypisany jest elektron. Pozwala obliczyć wartość ze wzoru $J = \hbar\sqrt{l(l+1)}$
- **m_l** - magnetyczna liczba kwantowa przyjmująca wartości od -l do l, kwantuje rzut orbitalnego momentu pędu na wybraną oś. Pozwala obliczyć wartość ze wzoru $J_z = m_l\hbar$
- **s** - spinowa liczba kwantowa kwantuje wewnętrzny moment pędu cząstki. w przypadku elektronu $s = \frac{1}{2}$ pozwala obliczyć wartość spinu cząstki ze wzoru $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$.

W atomach elektrony zajmują takie ułożenie by spełnić regułę Pauliego to znaczy by żaden elektron nie znajdował się w stanie z tym samym zestawem liczb kwantowych co którykolwiek z pozostałych elektronów. Elektrony z przypisanymi sobie odpowiednimi liczbami kwantowymi tworzą tak zwane orbitale atomowe.

Schematyczne przedstawienie konfiguracji elektronowych boru, węgla i azotu wraz z wybranymi orbitalami typu p odpowiadającymi liczbie kwantowej $l = 1$, przedstawia Rysunek IV.2.

Gdy dochodzi do wiązania między atomami, ujęcie kwantowo-mechaniczne pokazuje, że główny wkład w siłę wiązania daje nieklasyczna energia wymiany. Wynika ona z przesłania części ładunku elektrycznego dwu sprzężonych elektronów w orbital każdego z nich. Energia ta rośnie gwałtownie wraz z maleniem odstepu między jądrami. Gdy odstęp osiąga wartość sumy promieni kowalencyjnych atomów biorących udział w wiązaniu wtedy silne odpychanie Coulombowskie hamuje dalsze zbliżanie się.

Orbitale cząsteczkowe powstają poprzez odpowiednie nałożenie się orbitali atomowych. Orbitale cząsteczkowe podzielić możemy ze względu na symetrię (orbitale typu σ oraz π) jak również ze względu na energię (orbitale wiążące, antywiążące, niewiążące). Orbital σ powstaje jako wynik liniowej kombinacji orbitali atomowych, takich jak **s** i **s**, **s** i **p_x** oraz **p_x** i **p_x**. Orbital π powstaje z orbitali **p_y** i **p_y**, **p_z** i **p_z**. Oś x przyjęto tu jako oś łączącą jądra atomów, natomiast kierunkowość jak również symetria orbitali molekularnych są konsekwencją kierunkowości i symetrii orbitali atomowych [83]. Rysunek IV.3 przedstawia typy orbitali molekularnych.

Jedną ze stosowanych metod przybliżonych w poszukiwaniu orbitali molekularnych z nakładania na siebie orbitali atomowych jest metoda kombinacji liniowych LCAO (Linear Combination Atomic Orbital) należąca do techniki wariacyjnej. W metodzie tej zakłada się, że dokładna funkcja falowa Ψ ma cechy pewnych dwóch funkcji ψ_1 i ψ_2 . Możemy teraz przedstawić funkcję Ψ w postaci kombinacji liniowej obydwu funkcji ψ_1 i ψ_2 :

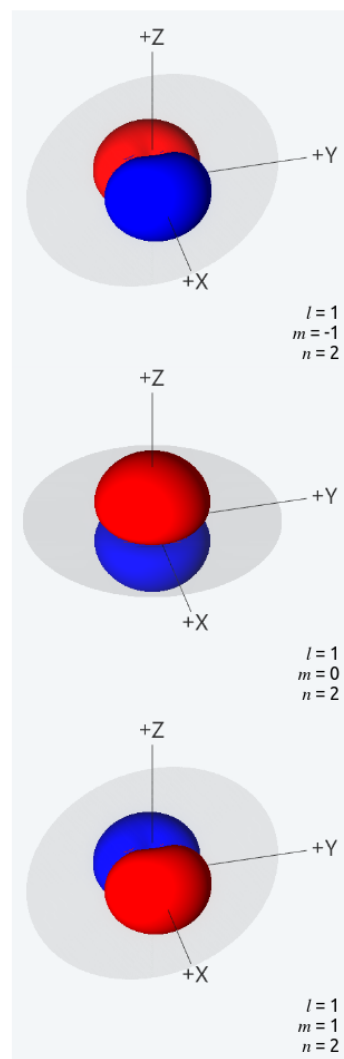
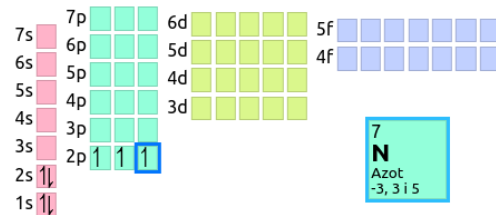
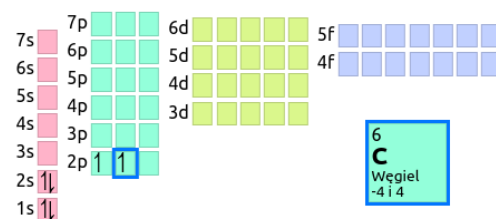
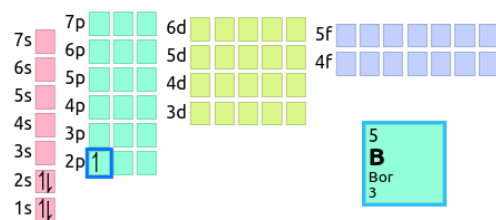
$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (\text{IV.9})$$

Funkcja ta przedstawia orbital wiążący. Ma on energię niższą od energii oddzielnych orbitali atomowych. Przekłada się to na zwiększenie się stabilności cząsteczki.

Orbital antywiązący oznacza się gwiazdką i ma on wyższą energię w stosunku do energii izolowanych atomów przez co obniża stabilizację cząsteczki.

$$\Psi^* = c_1\psi_1 - c_2\psi_2 \quad (\text{IV.10})$$

Wyliczenia efektywnego orbitalu molekularnego wykreślają pewne istotne warunki. Orbitale atomowe wchodzące w kombinację liniową posiadają porównywalne energie oraz pokrywają się ze sobą możliwie maksymalnie jednocześnie wykazując taką samą symetrię w stosunku do osi łączącej obydwa jądra. Podejście takie jest uzasadnione na przykład gdy na elektron znajdujący

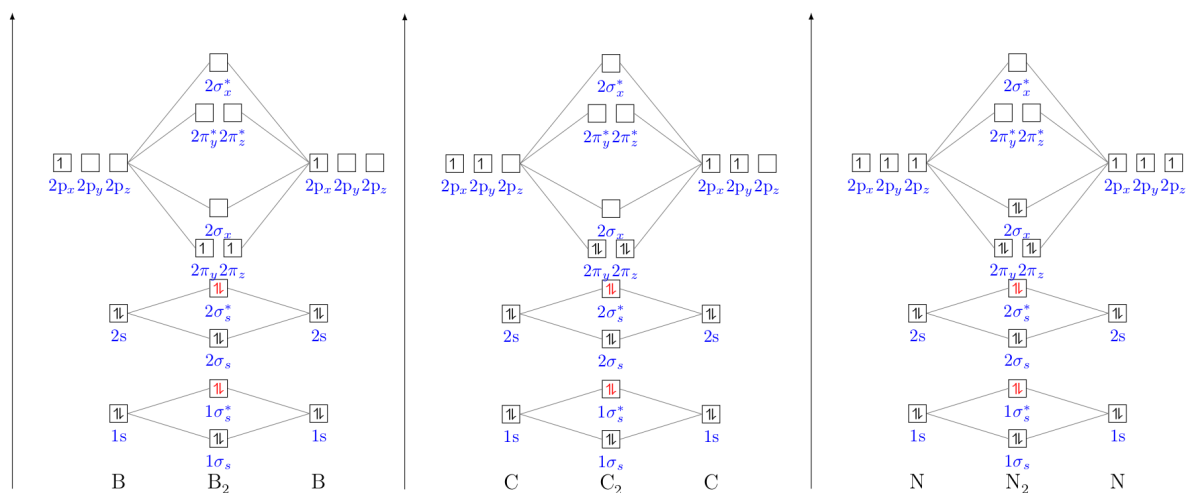


Rysunek IV.2: Konfiguracja elektronowa boru, węgla i azotu[86].

Nakładanie dwóch orbitali typu s		Nakładanie dwóch orbitali typu p_x	
	powstaje orbital molekularny typu σ σ_{2s2s}		powstaje orbital molekularny typu σ σ_{2p2p}
Nakładanie dwóch orbitali: typu s i typu p_x		Nakładanie dwóch orbitali typu p_z (lub dwóch orbitali typu p_y)	
	powstaje orbital molekularny typu σ σ_{2s2p}		powstaje orbital molekularny typu π π_{2p2p}

Rysunek IV.3: Typy orbitali molekularnych.

się na orbitalu s działa pole elektromagnetyczne skierowane wzdłuż osi x. Wtedy pełna funkcja falowa takiego stanu nosi znamiona funkcji opisującej orbital s, i jednocześnie funkcji opisującej orbital skierowany wzdłuż osi x, czyli kierunku pola, co wskazuje na obecność udziału orbitalu typu p_x [87]. Do znalezienia orbitalu cząsteczkowego wygodnie jest wykreślić diagramy ilustrujące powstawanie orbitali molekularnych. Diagramy dla cząsteczek B_2 , C_2 i N_2 odpowiednio przedstawia rysunek IV.4.



Rysunek IV.4: Diagramy przedstawiające dwuatomową cząsteczkę boru, węgla oraz azotu.

IV.2 Metoda funkcjonału gęstości elektronowej

Ciało stałe składa się z okresowego układu atomów, a dokładniej z prawie nieruchomych jąder i elektronów nośników ładunku, krążących wokół nich, które tworzą odpowiednie orbitale wiążące i antywiążące. Orbitale w pełni zajęte zgodnie z zakazem Pauliego są usytuowane najbliżej jąder i określają rdzenie sieci krystalicznej. Elektrony nie sparowane to elektrony walencyjne, czyli te które biorą udział w wiązaniach międzyatomowych tworzących cząsteczki, ciecze czy ciała stałe. By opisać tak złożone układy należy przyjąć pewne idealizacje. Jedną z takich w opisie struktury atomowej ciała stałego jest przybliżenie Borna-Oppenheimera, które jest szczególnym przypadkiem ogólniejszego przybliżenia adiabatycznego zakładającego, że jądra atomów jako tysiące razy cięższe od elektronów, poruszają się wolniej przez co ich drgania są mniejsze. Przybliżenie Borna-Oppenheimera zakłada nieruchomość jąder atomów. Pozwala to rozdzielić ruchy jąder od ruchu elektronów. Całkowitą funkcję falową cząsteczki $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ można zapisać jako iloczyn funkcji związanej z ruchem elektronów $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ zależnej od ich położeń $\mathbf{r}$ oraz parametrycznie od położeń jąder $\mathbf{R}$ oraz funkcji związanej z ruchem jąder, $\phi(\mathbf{R})$ zależnej od położeń jąder $\mathbf{R}$. W przybliżeniu adiabatycznym w Hamiltonianie brany jest pod uwagę wkład od energii kinetycznej ruchu jąder, który w przybliżeniu Borna-Oppenheimera jest pomijany [88, 89]. Pomimo przybliżeń rozwiązanie równań Schrödingera dla układów wieloatomowych oraz znalezienie wszystkich wartości energii czy wektorów własnych nie jest możliwe z powodu ilości równań i występujących w nich zmiennych powodowanych potencjałem Coulombowskim oddziaływania elektronów z jądrami jak również z innymi elektronami. Z pomocą nam przychodzi teoria funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). Podstawą jej są twierdzenia, które można było zdefiniować dzięki pracom Pierra Hohenberga, Waltera Kohna i Lu Jeu Shama [9, 10, 90]. Podstawa DFT opiera się na dwóch twierdzeniach Hohenberga-Kohna z których pierwsze głosi, że:

- Wszystkie wielkości fizyczne układu można jednoznacznie określić na podstawie gęstości elektronów w stanie podstawowym. Równoważnie istnieje mapowanie jeden do jednego pomiędzy gęstością stanu podstawowego i funkcją falową stanu podstawowego. Lub szerzej, wszystkie obserwable są funkcjonałami gęstości elektronowej.
- Obliczając energię stanu podstawowego dla próbných gęstości elektronowych, minimum energii występuje dla dokładnej gęstości elektronowej stanu podstawowego.

By wykazać słuszność twierdzeń można przeprowadzić dowód poprzez sprowadzenie do sprzeczności (*reductio ad absurdum*). W tym celu założymy, że rozpatrujemy pewną niezmienną liczbę elektronów poruszających się pod wpływem zewnętrznego potencjału $v(\mathbf{r})$. Hamiltonian w tym przypadku wyrażony w jednostkach atomowych ma postać:

$$H = T + V + U, \quad (\text{IV.11})$$

gdzie: T - energia kinetyczna, V - potencjał zależny od $v(\mathbf{r})$, U - oddziaływanie Coulombowskie między elektronami. Wielkości te definiuje się w sposób następujący:

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{IV.12})$$

$$V = \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{IV.13})$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{IV.14})$$

Zakładamy brak degeneracji stanu podstawowego Ψ i oznaczamy gęstość elektronową tego stanu, która jest funkcjonałem $v(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle. \quad (\text{IV.15})$$

Następnie założymy, że istnieje inny potencjał $v'(\mathbf{r})$ ze stanem podstawowym Ψ' różnym o Ψ , który daje tą samą gęstość $n(\mathbf{r})$. Definiując Hamiltonian dla stanu podstawowego związanego z Ψ i Ψ' poprzez H , H' i E , E' oraz na podstawie minimalnej własności stanu podstawowego możemy zapisać:

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | (H + V' - V) | \Psi \rangle \quad (\text{IV.16})$$

zatem

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{IV.17})$$

Zamieniając primowane wielkości z nieprimowanymi otrzymujemy.

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{IV.18})$$

Dodając nierówności stronami dochodzimy do sprzeczności.

$$E + E' < E + E'. \quad (\text{IV.19})$$

Z powyższego wynika istnienie tylko jednej gęstości $n(\mathbf{r})$ odpowiadającej dokładnie jednemu potencjałowi $v(\mathbf{r})$. Czyli $v(\mathbf{r})$ jest unikalnym funkcjonałem gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$.

Formalizm matematyczny dla układu wieloelektronowego przedstawia się następująco. Założymy system składający się z liczby N nierelatywistycznych elektronów poruszających się w zewnętrznym potencjale $v(\mathbf{r})$. Hamiltonian takiego układu ma postać:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (\text{IV.20})$$

Zgodnie z twierdzeniem Hohenberga-Kohna możemy napisać postać energii jako funkcjonału gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})], \quad (\text{IV.21})$$

gdzie:

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n(\mathbf{r})] | (T + U) | \Psi[n(\mathbf{r})] \rangle \quad (\text{IV.22})$$

jest funkcjonałem $n(\mathbf{r})$ ponieważ Ψ też jest.

Minimalizacja energii zachodzi tylko dla gęstości stanu podstawowego i określa energię tego stanu:

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] = E_0. \quad (\text{IV.23})$$

Równość zachodzi tylko w przypadku gdy $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$. Funkcjonał $F[n(\mathbf{r})]$ ma postać:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (\text{IV.24})$$

gdzie: $T[n(\mathbf{r})]$ przedstawia energię kinetyczną nieoddziałujących elektronów, człon drugi odpowiada za klasyczne oddziaływanie między elektronami, $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ jest opisywany jako energia korelacyjno wymienna (exchange correlation energy) w której zawarte jest oddziaływanie elektronów z zewnętrznym potencjałem $v(\mathbf{r})$ oraz z innymi elektronami.

Ignorując $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ w fizycznej treści teoria staje się przybliżeniem Hartree. Zatem równanie Eulera-Lagrange'a związane ze stacjonarnością $E_v[n]$ można przekształcić w nowe samouzgodnione równanie (tzw. Kohna-Shama, KS):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}(\mathbf{r}) - \epsilon_j\right)\phi_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{IV.25})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{IV.26})$$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (\text{IV.27})$$

które różnią się od równań Hartree jedynie składnikiem potencjału korelacyjno wymiennego $v_{XC}(\mathbf{r})$.

Równanie KS rozwiązuje się podobnie jak równania Hartree w sposób iteracyjny samouzgodniony. Orbitale uzyskane z równań KS są w zasadzie dokładnymi orbitalami o ile jest użyta dokładna wartość $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ czyli jedyny błąd w teorii wynika z przybliżeń $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ [90, 91]. Energia stanu podstawowego jest dana przez:

$$E = \sum \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int v_{XC}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (\text{IV.28})$$

Aby zastosować tę teorię w praktyce, potrzebujemy dobrych przybliżeń dla $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, z których najprostszym, a jednocześnie zaskakująco użytecznym, jest przybliżenie gęstości lokalnej (Local Density Aproximation, LDA):

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] \equiv \int \epsilon_{XC}[n(r)]n(r)dr \quad (\text{IV.29})$$

Orbitale KS w LDA są zwykle bardzo zbliżone do orbitali Hartree-Focka. Kolejnym przybliżeniem jest uogólnione przybliżenie gradientowe (Generalized Gradient Approximations, GGA):

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] \equiv \int f(n(r), \nabla n(r))dr, \quad (\text{IV.30})$$

w którym $f(n(r), \nabla n(r))$ jest odpowiednio dobraną i pasującą funkcją dwóch zmiennych.

Rozwiązanie równań przebiega w sposób iteracyjny. Aby rozwiązać równania Kohna-Shama, musimy zdefiniować potencjał Hartree, a aby zdefiniować potencjał Hartree, musimy znać gęstość elektronów. Jednak aby znaleźć gęstość elektronów, musimy znać funkcje falowe pojedynczych elektronów, a aby je poznać, musimy rozwiązać równania Kohna-Shama. Pojawia się błędne koło. W takiej sytuacji problem jest zwykle traktowany w sposób iteracyjny, zgodnie z algorytmem:

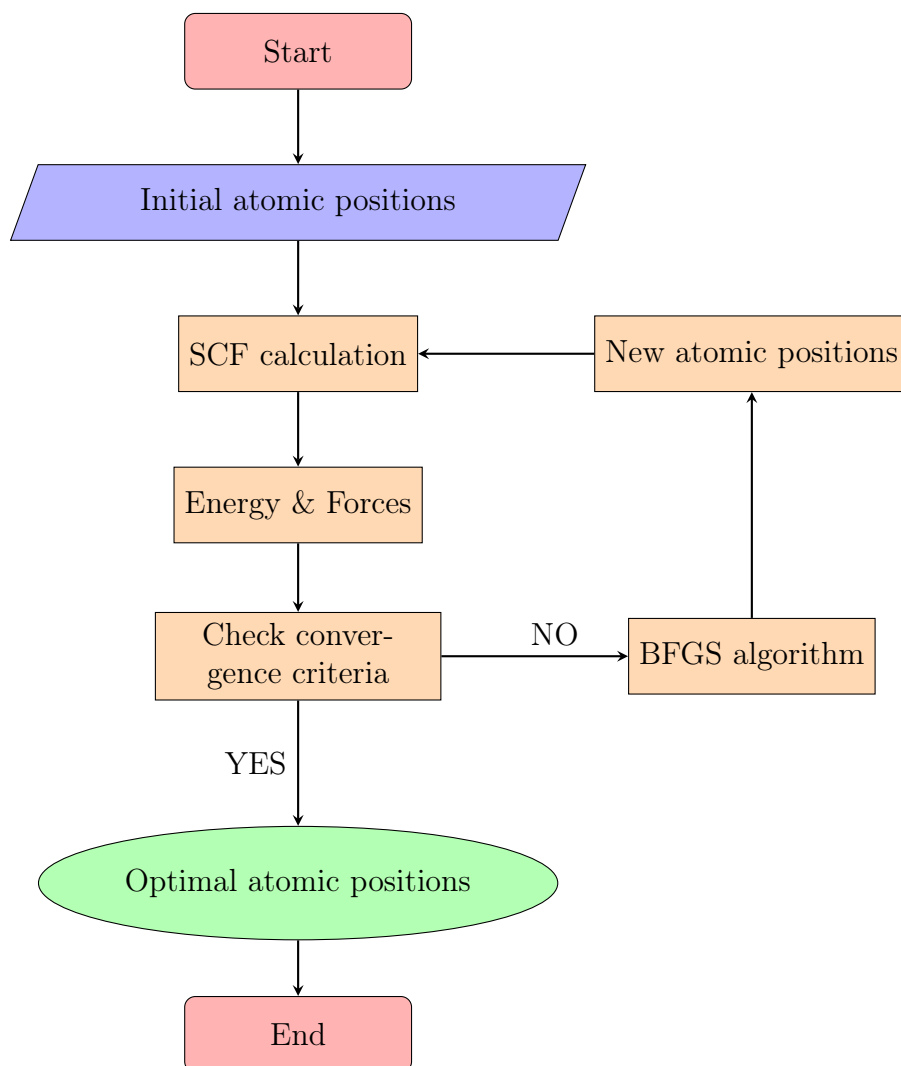
1. Zdefiniuj początkową, próbną gęstość elektronów, $n(\mathbf{r})$.
2. Rozwiąż równania Kohna-Shama zdefiniowane przy użyciu próbnej gęstości elektronów, aby znaleźć funkcje falowe pojedynczych cząstek.
3. Oblicz gęstość elektronów zdefiniowaną przez funkcje falowe pojedynczych cząstek Kohna-Shama z kroku 2.
4. Porównaj obliczoną gęstość elektronową z gęstością elektronową użytą do rozwiązania równań Kohna-Shama, $n(\mathbf{r})$.

Jeśli obie gęstości są takie same, to jest to gęstość elektronowa stanu podstawowego i można jej użyć do obliczenia całkowitej energii. Jeśli dwie gęstości są różne, to próbna gęstość elektronowa musi zostać w jakiś sposób zaktualizowana. Po wykonaniu tej czynności proces rozpoczyna się ponownie od kroku 2 [92].

IV.3 Procedury Obliczeniowe w Quantum ESPRESSO

Pakiet Quantum ESPRESSO (akronim od opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) do obliczeń struktur elektronowych i modelowania materiałów według pierwszych zasad dystrybuowany jest bezpłatnie jako wolne oprogramowanie na licencji GNU General Public License. Opiera się na teorii funkcjonałów gęstości, bazowych zbiorach fal płaskich i pseudopotencjałach. Większość przedstawionych w niniejszej rozprawie wyników została uzyskana na podstawie symulacji uzyskanych w Quantum ESPRESSO. W celu zobrazowania złożoności i możliwości obliczeniowych oprogramowania, w prezentowanym podrzdziale przedstawione zostały schematy blokowe opisujące główne procedury obliczeniowe stosowane w Quantum ESPRESSO.

Na rysunku IV.5 przedstawiona została procedura optymalizacji strukturalnej, która ma na celu ustalenie najstabilniejszych konfiguracji atomowych w danym układzie. Proces ten jest kluczowy dla uzyskania dokładnych informacji na temat struktury krystalicznej i właściwości fizycznych i chemicznych materiału. Jest też kluczowym elementem stojącym za poprawnością wszystkich następujących po nim obliczeń. W Quantum ESPRESSO domyślnym algorytmem optymalizacji strukturalnej jest algorytm BFGS, który został zaproponowany niezależnie przez Broydena, Fletchera, Goldfarba i Shanno [93]. Algorytm BFGS jest jedną z najpotężniejszych metod rozwiązywania problemu optymalizacji nieograniczonej. Na rysunku IV.5 przedstawiamy schemat blokowy optymalizacji położenia atomowych w Quantum ESPRESSO. Na każdym etapie algorytmu BFGS uzyskiwane są nowe położenia atomów. Następnie całkowita energia i siły są obliczane odpowiednio przy użyciu metody SCF i twierdzenia Hellmanna-Feynmana. Gdy zmiana całkowitej energii i wszystkich składowych wszystkich sił jest mniejsza niż kryteria zbieżności podane w pliku wejściowym, uzyskiwane są zoptymalizowane położenia atomowe i procedura się kończy [94].

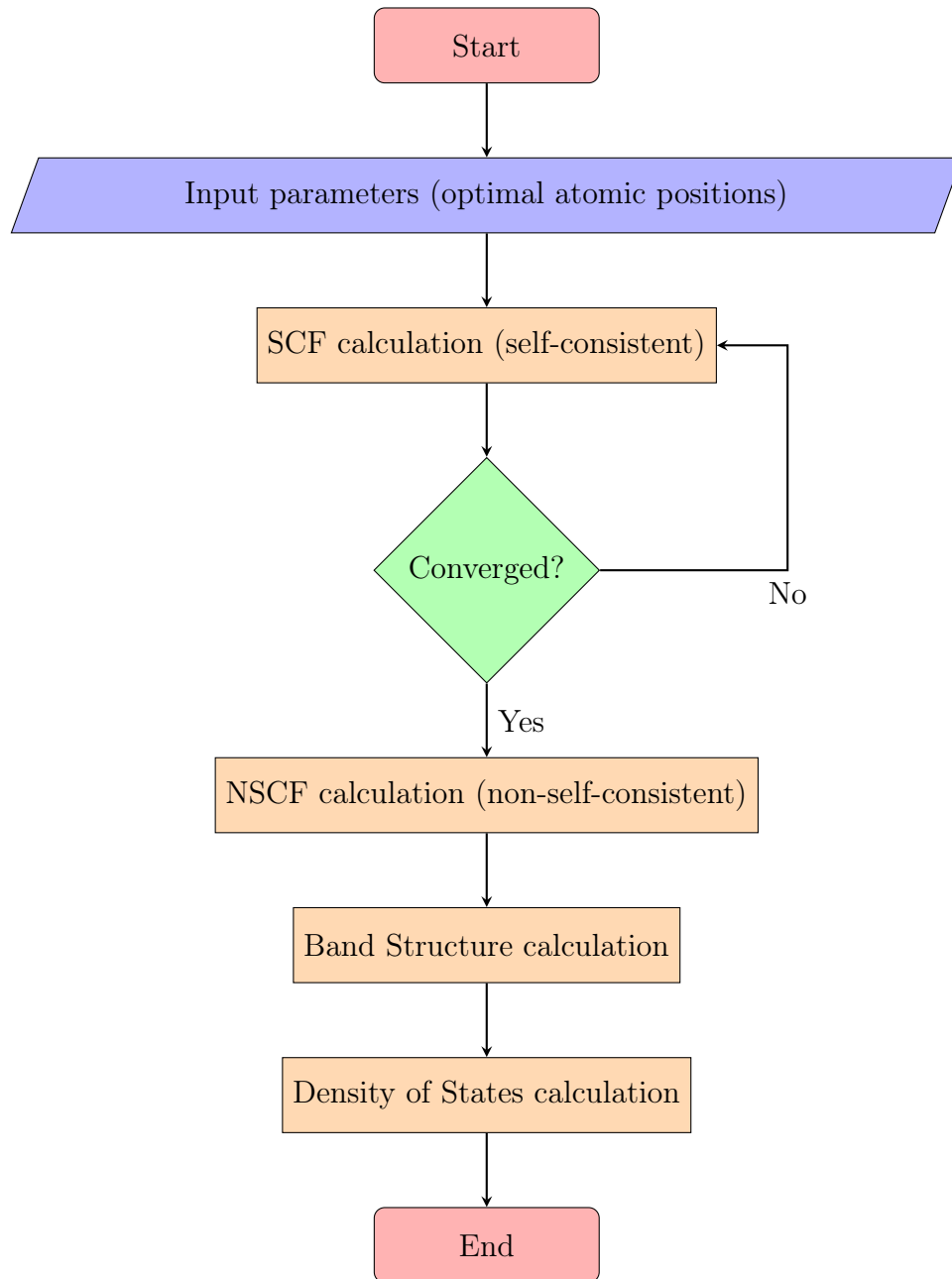


Rysunek IV.5: Schemat blokowy procedury optymalizacji pozycji atomowych w Quantum ESPRESSO.

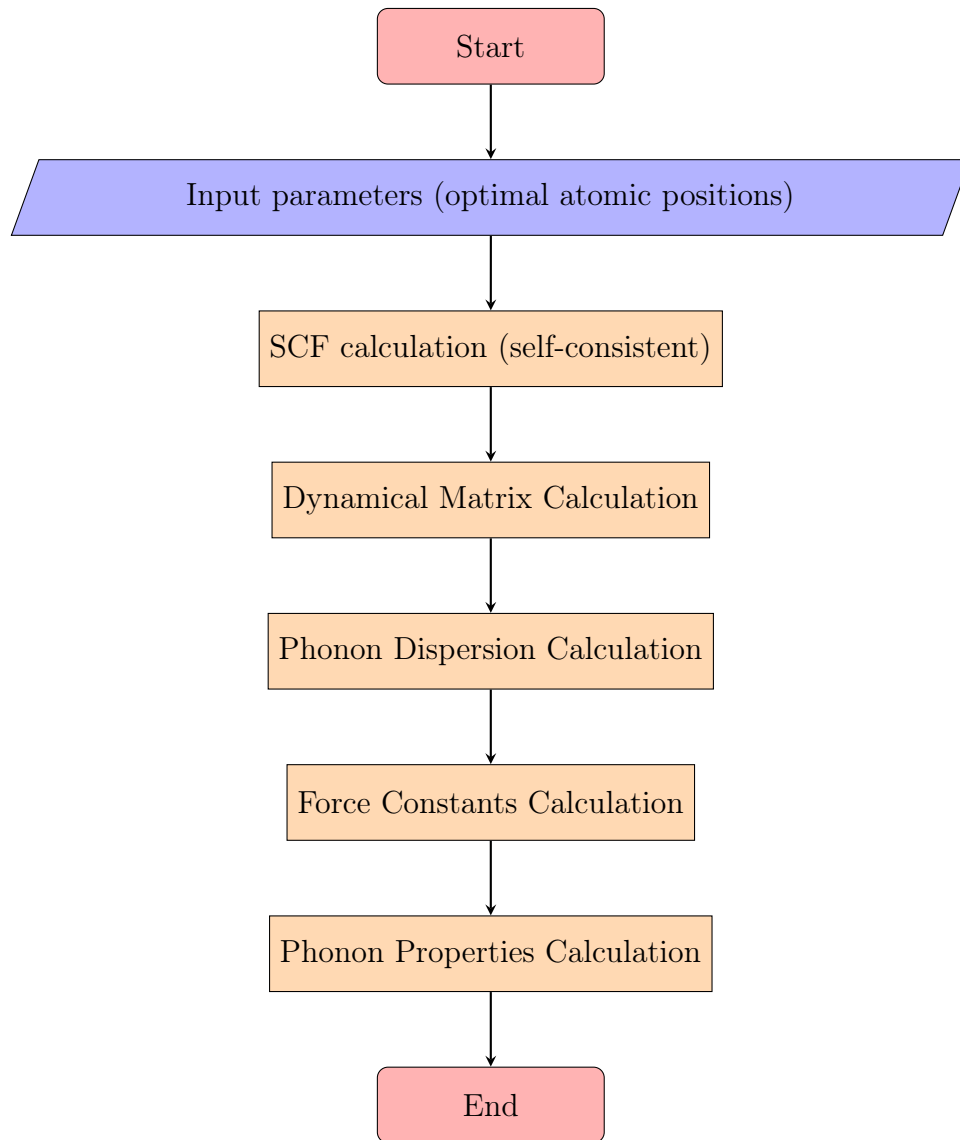
Uzyskane w procedurze optymalizacji pozycji położenia atomowe oraz parametry komórkowe stanowią element wejściowy do wszystkich dalszych obliczeń. Na rysunku IV.6 przedstawiono schemat pokazujący kolejność kroków obliczeń struktury elektronowej w Quantum ESPRESSO. Obliczenia te są fundamentem dla zrozumienia właściwości elektronicznych materiałów, takich jak ich struktura pasmowa, gęstość stanów czy właściwości przewodnictwa. Kluczowe kroki tego etapu obliczeń są następujące:

- Start: Początek procesu.
- Input parameters: Wprowadzenie parametrów wejściowych, takich jak konfiguracja systemu oraz dane dotyczące geometrii badanego układu.
- SCF Calculation: Obliczenia samouzgodnione (SCF - self-consistent field).
- Converged?: Sprawdzenie, czy obliczenia są zbieżne. Jeśli nie, proces wraca do obliczeń SCF. Jeśli tak, przechodzimy do obliczeń NSCF.
- NSCF Calculation: Obliczenia niesamouzgodnione (NSCF - non-self-consistent field).

- Band Structure Calculation: Obliczenia struktury pasmowej.
- Density of States Calculation: Obliczenia gęstości stanów (DOS).
- End: Koniec procesu.



Rysunek IV.6: Schemat blokowy pokazujący kolejność kroków obliczeń własności elektronowych w Quantum ESPRESSO.



Rysunek IV.7: Schemat blokowy pokazujący kolejność kroków obliczeń struktury fononowej w Quantum ESPRESSO.

Schemat zaprezentowany na rysunku IV.7 pokazuje typowy przepływ pracy przy obliczeniach struktury fononowej w ramach podejścia DFPT (Density Functional Perturbation Theory) z wykorzystaniem oprogramowania Quantum ESPRESSO. Poszczególne kroki wyglądają następująco:

- Start: Początek procesu.
- Input parameters: Wprowadzenie parametrów wejściowych, takich jak konfiguracja systemu oraz dane dotyczące geometrii badanego układu.
- SCF Calculation: Obliczenia samouzgodnione (SCF - self-consistent field).
- Dynamical Matrix Calculation: Obliczenia macierzy dynamicznej dla fononów.
- Phonon Dispersion Calculation: Obliczenia krzywych dyspersji fononów.

- Force Constants Calculation: Obliczenia stałych sił wewnętrznych.
- Phonon Properties Calculation: Analiza właściwości fononowych.
- End: Koniec procesu.

IV.4 Dynamika molekularna ab-initio

Ab initio molecular dynamics (AIMD), znana jest w kilku odmianach przede wszystkim jako Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD) lub Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD). AIMD jest zaawansowaną techniką symulacyjną, która łączy mechanikę kwantową z klasyczną dynamiką molekularną. Technika ta ma na celu umożliwienie badania ruchu atomów w czasie rzeczywistym w skończonej temperaturze powyżej 0 K inaczej niż w klasycznej metodzie DFT (rozszerzając jej możliwości). AIMD umożliwia dokładne modelowanie układów atomowych, molekularnych i objętościowych, uwzględniając efekty elektronowe i interakcje międzyatomowe, umożliwiając w ten sposób zrozumienie procesów chemicznych i fizycznych na poziomie atomowym. W AIMD, energia całkowita układu oraz siły działające na atomy są obliczane na podstawie pierwszych zasad mechaniki kwantowej, z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). Z tego powodu wcześniejszy opis metody DFT dotyczy i pokrywa się w znacznym stopniu również z AIMD. Proces symulacji AIMD odbywa się w sposób iteracyjny, w którym pozycje atomów są aktualizowane zgodnie z równaniami Newtona, podczas gdy elektrony są traktowane w pełni kwantowo, co pozwala na dynamiczne śledzenie ewolucji układu w czasie rzeczywistym. W AIMD zakłada się, że ruchy jąder atomowych i elektronów są rozdzielone, co jest zgodne z przybliżeniem Borna-Oppenheimera, które polega na separacji czasowej (zakłada się, że lekkie elektrony poruszają się znacznie szybciej od ciężkich jąder atomowych dzięki czemu mogą „natychmiastowo” reagować na zmiany położenia jąder). W praktyce, AIMD jest niezwykle cennym narzędziem do badania dynamiki molekularnej, reakcji chemicznych, procesów dyfuzji, ogólnej stabilności materiałów oraz innych zjawisk na poziomie atomowym, takich jak procesy degradacji które są trudne do zbadania eksperymentalnie. Niestety ze względu na dużą złożoność obliczeniową oprócz przybliżenia Borna-Oppenheimera w przypadku symulacji AIMD konieczne jest stosowanie szeregu dalszych uproszczeń umożliwiających prowadzenie symulacji w rozsądnym czasie, a polegających głównie na obniżaniu parametrów symulacji takich jak ilość punktów siatki (k -points), stosowaniu większych kroków czasowych wszędzie tam, gdzie tylko jest to możliwe czy też ograniczeń wynikających ze stosowania ograniczonych wielkości energii odcięcia dla użytych pseudopotencjałów. Z tego powodu, przy każdorazowym prowadzeniu takich symulacji konieczne jest ostrożne przeprowadzenie testów zbieżności obliczeniowej dla każdego parametru (obserwabli) będącej punktem zainteresowania. Testom powinny również podlegać badania zachowania układu w czasie prowadzenia symulacji. Modelowanie w każdym przypadku nie może prowadzić do dużych zmian energii całkowitej układu a jej długofalowy dryft (w dowolnym kierunku) powinien być minimalny. W przypadku prowadzenia symulacji techniką AIMD konieczne jest również przeprowadzenie początkowej „relaksacji” dotyczącej zarówno położenia jonów ale również energii elektronów. Konieczne jest zatem początkowe odczekanie pewnego czasu symulacji tak aby układ mógł się ustabilizować. Omawianie wyników symulacji zawsze powinno dotyczyć danych uzyskanych po tym początkowym procesie. Oczywiście, podczas tworzenia struktury symulowanego materiału korzysta się ze zrelaksowanych struktur otrzymanych przy okazji modelowania np. w pakiecie Quantum-Espresso [11, 12]. Korzystanie z przygotowanych wcześniej zoptymalizowanych koordynatów atomów w badanych strukturach znacząco przyspiesza ten początkowy proces, ale

nie eliminuje konieczności dodatkowej relaksacji i jest niezbędnym elementem każdej symulacji. Dzieje się tak z różnych przyczyn, z których jako główną można wymienić fakt użycia nieznacznie innych pseudopotencjałów atomowych w różnych programach implementujących DFT. Uważa się, że struktura powinna każdorazowo podlegać procesowi relaksowania i również takie podejście stosowano w przypadku wszystkich obliczeń omawianych w tej pracy. W niniejszej pracy jako konkretnej realizacji techniki AIMD używano pakietu oprogramowania CP2K. Oprogramowanie to jest bardzo wszechstronnym pakietem do modelowania molekularnego, które umożliwia prowadzenie symulacji AIMD na wiele różnych sposobów. Implementacja AIMD w CP2K opiera się na teorii funkcjonału gęstości (DFT) do obliczeń elektronowych, co pozwala na dokładne wyznaczenie energii i sił działających na atomy. CP2K wykorzystuje efektywne algorytmy do rozwiązywania równań Kohn-Shama, co umożliwia prowadzenie symulacji relatywnie dużych układów molekularnych w rozsądnym czasie obliczeniowym. Ponadto, CP2K oferuje różnorodne metody optymalizacji geometrycznej i dynamicznej, co czyni go dobrym narzędziem do badań materiałowych i chemicznych na poziomie atomowym.

Rozdział V

Artykuły stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień doktora

V.1 A1: Theoretical investigation of C₃N monolayer as anode material for Li/Na-Ion batteries

W artykule zatytułowanym „Theoretical investigation of C₃N monolayer as anode material for Li/Na-Ion batteries” mając na celu zbadanie potencjalnych zastosowań monowarstwy C₃N jako materiału anodowego w bateriach Li- i Na-jonowych przeprowadzono obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości (DFT). System składający się z atomów węgla i azotu (C₃N) cechuje się strukturą płaską o budowie heksagonalnej i stałych sieciowych ($a = b = 4.862 \text{ \AA}$). W trakcie obliczeń uwzględniono sześć wysoko symetrycznych miejsc adsorpcji na powierzchni C₃N: miejsce nad sześciokątem składającym się z sześciu atomów węgla (H^C), miejsce nad sześciokątem składającym się z czterech atomów węgla i dwóch atomów azotu (H^{CN}), miejsce nad atomem węgla (T^C), miejsce nad atomem azotu (T^N), miejsce nad wiązaniem węgiel-węgiel (B^C) oraz miejsce nad wiązaniem węgiel-azot (B^{CN}). Przeprowadzono optymalizację struktury atomowej z użyciem algorytmu quasi-Newtona do momentu, gdy wszystkie siły były mniejsze niż ($0.01 \text{ eV/\AA}$). W wyniku relaksacji struktury stwierdzono, że najbardziej stabilnym miejscem adsorpcji dla atomów Li i Na jest miejsce oznaczone jako H^C , co wynika z najniższej całkowitej energii oraz najkrótszej odległości między adatomem a powierzchnią. Dla przypadku najbardziej stabilnej konfiguracji obliczono strukturę pasmową i gęstość stanów (DOS) w celu zbadania właściwości elektronicznych C₃N po przyłączeniu jonów litu i sodu. Czysta monowarstwa C₃N wykazuje charakter półprzewodnikowy z pośrednią przerwą energetyczną (0.42 eV). W toku badań ustalono, że adsorpcja jonów Li i Na powoduje przejście ze stanu półprzewodnikowego do metalicznego, na co wskazuje obecność pasm elektronowych przecinających poziom Fermiego. Jednocześnie następuje polepszenie przewodnictwa elektrycznego, co jest korzystne z punktu widzenia materiałów elektrodowych. W pracy obliczono również energię wiązania (E_b) jonów Li i Na na powierzchni C₃N. Otrzymane wartości E_b wynoszą odpowiednio 0.0479 eV dla jonów sodu oraz 0.3090 eV dla jonów litu w położeniu H^C , co potwierdza, że Li i Na mogą być skutecznie adsorbowane na powierzchni C₃N. Większa wartość E_b osiągnięta dla jonów Li wskazuje na relatywnie silniejsze oddziaływanie między jonami Li a monowarstwą C₃N niż dla jonów Na. W pracy obliczono również pojemność teoretyczną dla magazynowania Li i Na na monowarstwie C₃N, która wynosi 267.81 mAh/g , co jest wyższą wartością niż dla podobnych związków NbS₂ czy MoS₂. Pomimo niższej pojemności w porównaniu do komercyjnych baterii na bazie grafitu osiągającej 372 mAh/g , wyniki sugerują, że C₃N ma potencjał do wykorzystania jako materiał anodowy w akumulatorach Li- i Na-jonowych. Podsumowując, przeprowadzone obliczenia wykazały, że monowarstwa C₃N wykazuje korzystne właściwości strukturalne i elektronowe, które mogą być wykorzystane w przyszłych aplikacjach jako materiał anodowy w bateriach

Wkład autora: Przeprowadzenie obliczeń numerycznych (optymalizacja geometrii, wyznaczenie struktur elektronowych), udział w analizie teoretycznej, dyskusja uzyskanych wyników, częściowe przygotowanie manuskryptu, udział w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Theoretical Investigation of C₃N Monolayer as Anode Material for Li/Na-Ion Batteries

G.T. KASPRZAK, K.M. GRUSZKA AND A.P. DURAJSKI*

*Institute of Physics, Częstochowa University of Technology,
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Poland*

Doi: [10.12693/APhysPolA.139.621](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.139.621)

*e-mail: adurajski@wip.pcz.pl

Next-generation renewable energy technology requires electrode materials with suitable structural, electronic, and mechanical properties. Based on the *ab initio* analysis of 2D carbon and nitrogen material, we found that C₃N monolayer is one of the promising candidates for use as an anode material in Li- and Na-ion batteries. In particular, we performed first-principles calculations to investigate the geometric structure, binding energies and band structure variations of the C₃N monolayer after surface ion adsorption. We find that the Li and Na atoms prefer to stay in the hollow site among a hexagonal carbon ring and the second energetically most favorable site is the bridge site over the C–C bond. Moreover, our results demonstrate that after lithiation and sodiation, a semiconductor-to-metal transition is observed in the C₃N monolayer. The calculated theoretical capacity for Li and Na storage on the C₃N monolayer reaches 267.81 Ah/g, which indicates the potential of C₃N to be a 2D anode material for lithium- and sodium-ion batteries.

topics: C₃N, electronic properties, anode materials, DFT calculations

1. Introduction

The improvement of energy storage technologies is essential to meet the global challenge of clean and sustainable energy. To advance current rechargeable batteries further, tremendous emphasis has been put on the development of anode materials with higher capacities than the widely commercialized graphite in Li-ion batteries [1].

Two-dimensional (2D) materials are believed to be promising materials in the next-generation high-performance batteries due to their extraordinary electronic and structural properties. Very recently, attention has been turned to 2D monoatomic structures, such as graphene [2], phosphorene [3–5], borophene [6], silicene [7], stanene [8], arsenene [9], and many others. According to these studies, graphene possesses a high capacity and good cycle stability but low voltage, while phosphorene exhibits an ultrafast ion migration capability but low cycle stability and volume expansion during the charging process [10, 11]. Thus, the challenge remains to obtain a satisfactory electrode with both high capacity, superior electrical conductivity, excellent cycling stability, and good rate capability.

Recently, a 2D system consisting of carbon and nitrogen atoms (C₃N) has been successfully synthesized by Yang et al. [12]. This novel material, with a graphene-like planar structure resulting from preference to *sp*² hybridization, has aroused much interest. The material has been shown to exhibit great

mechanical, thermodynamic, and electrical properties, which are beneficial for its application in various fields [13, 14]. Therefore, further examinations of its physical properties will be helpful to further exploit applications of this 2D material.

In this paper, we study the adsorption of the Li and Na ions on the surface of the C₃N monolayer through the first-principles DFT calculations. We find that the Li and Na atoms prefer to stay in the hollow site among a hexagonal carbon ring and their second most favorable site is the bridge site on the bond of C–C.

The maximum theoretical storage capacity for only partial-layer adsorption of C₃N is calculated to be 267.81 mA h/g, which is more than that of stanene, MoS₂ or NbS₂ [15]. Our computations showed that the C₃N monolayer is indeed a potential anode material for Li- and Na-ion batteries.

2. Computational methods

To study the electronic properties of the investigated material, first-principles calculations are performed within the framework of the density-functional theory (DFT) [16] as implemented in the Quantum Espresso package [17]. The generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) is used for the exchange-correlation functional together with the projector-augmented wave (PAW) method. A plane-wave basis set with kinetic energy cutoff is set as 90 Ry

to ensure the accuracy of simulation results. A vacuum of 20 Å along the z axis was applied to prevent interlayer interactions from periodic images.

The optimized atomic structures were obtained by fully relaxing both atomic positions as well as cell parameters by using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) quasi-Newton algorithm until all forces are smaller than 0.01 eV/Å. The Brillouin zone is sampled utilizing a $20 \times 20 \times 1$ k -mesh in the Monkhorst–Pack scheme. After structural optimization, the density of states (DOS) and electronic properties are calculated using the denser $60 \times 60 \times 1$ Monkhorst–Pack grid.

3. Results and discussion

The crystal structure of the C_3N monolayer has a $P6/mmm$ symmetry with a hexagonal lattice. The optimized lattice constants are $a = b = 4.8627$ Å. As in the case of graphene, C_3N has a flat structure due to the fact that all C and N atoms are sp^2 hybridized. In our calculations, as shown in Fig. 1a, six highly symmetric adsorption sites on the C_3N surface are modeled: a hollow site among six carbon atoms (H^C), a hollow site among four carbons and two nitrogen atoms (H^{CN}), a top site of the carbon atoms (T^C), a top site of the nitrogen atoms (T^N), a bridge site of the carbon-carbon atoms (B^C), and finally a bridge site of the carbon-nitrogen atoms (B^{CN}).

During the relaxation, we restricted both the Li and Na atoms movement, allowing only a perpendicular motion to the surface in order to keep them above these initial positions. It is shown that the structure with both the Li and Na atoms at the H^C site is the most stable because it has the lowest

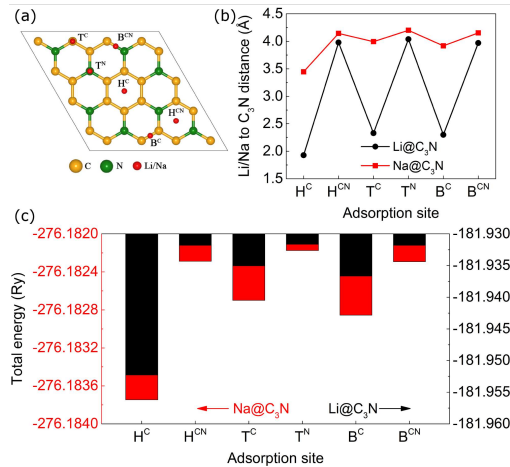


Fig. 1. (a) Six different adsorption sites on the C_3N surface. The orange, green and red spheres represent carbon, nitrogen and lithium or sodium atoms, respectively. (b) Vertical distances between the adatom and the surface of C_3N at different sites. (c) Total energy of C_3N with the Li/Na adatom at different sites.

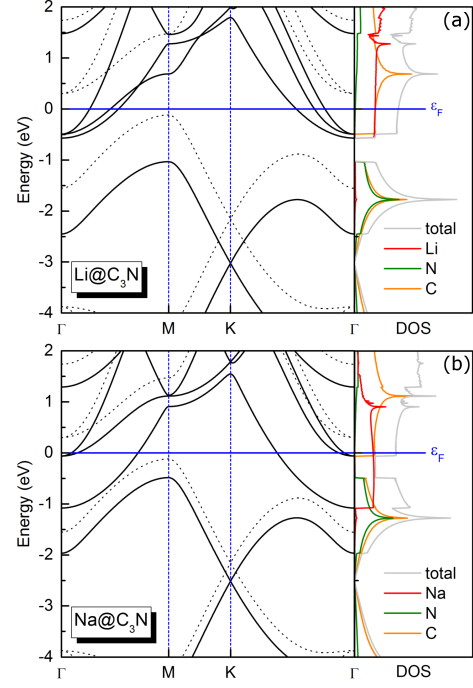


Fig. 2. Electronic band structure and DOS of C_3N with Na (a) and Li (b) atom adsorbed at the hollow site among a hexagonal carbon ring. The Fermi level is marked by the horizontal blue line. The dotted bands are for the pristine C_3N monolayer.

total energy among all other studied sites and the shortest adatom–surface distance (see Fig. 1b and c) which typically means stronger bonding. The second most favorable site is the bridge site on the top of a C–C bond. It is also worth noting that the bonding character in both ion cases for H, T and B sites is similar, showing the same energetic tendency.

For energetically most stable case, the band structure and density of states (DOS) have been calculated to investigate the electronic properties of C_3N after lithiation and sodiation. The pristine C_3N exhibits a semiconducting behavior with the indirect band gap of 0.42 eV between M and Γ points in the Brillouin zone which limits its electrochemical performance.

As presented in Fig. 2, the change of the electronic band structure of C_3N upon the Li or Na ions adsorption, implies a semiconducting-to-metallic transition due to the presence of bands crossing the Fermi level. This provides considerable electronic conductivity required for electrode materials. However, the transition mechanism in both cases is different what can be seen by looking at DOS plots, where Na, in contrast to Li, is responsible for providing more additional states below the Fermi level. This is also manifested by a visible band starting around -1 eV at Γ point. Despite this, the DOS character in both cases is similar; below ϵ_F DOS consists mainly of N and C states while near and above ϵ_F visible is the mixing of Li/Na and C states.

TABLE I

The calculated total energies (E) and binding energies (E_b) for C₃N with Na or Li adsorbed atom.

Site	E_{C_3N+Na} [Ry]	E_{C_3N+Li} [Ry]	E_b^{Na} [eV]	E_b^{Li} [eV]
H ^C	-276.1837	-181.9523	0.0479	0.3090
H ^{CN}	-276.1823	-181.9318	0.0281	0.0303
T ^C	-276.1827	-181.9350	0.0337	0.0744
T ^N	-276.1822	-181.9316	0.0265	0.0281
B ^C	-276.1828	-181.9367	0.0358	0.0964
B ^{CN}	-276.1823	-181.9318	0.0281	0.0304

The binding energy (E_{rm}) of the adsorbed Li and Na atoms on the C₃N monolayer is defined as [18]:

$$E_b = \frac{E_{C_3N} + nE_M - E_{C_3N+M}}{n}, \quad (1)$$

where E_{C_3N+M} and E_{C_3N} are the total energies of C₃N with and without the adsorbed atom ($M = \text{Li}$ or Na), respectively, E_M — the energy of the isolated Li or Na atom and n — the number of absorbed Li/Na atoms. According to this definition, a larger value of E_b indicates a stronger interaction between Li/Na and the C₃N monolayer.

As we can see in Table I, in all cases the binding energy is positive, which means that the Li and Na ions can be absorbed on the C₃N surface, and, moreover, the largest values obtained at the hollow site among the hexagonal carbon ring indicate the strongest interaction at this position.

The open circuit voltage (OCV) is an important indicator of the performance of the anode material. Note that the binding energy defined here can also be interpreted as the OCV if the entropy effects are neglected [19]. The OCV of a commercial anode should be lower than 0.8 V to have enough high cell voltage, but not too close to zero to avoid dendrite formation on the anode surface. Here, the voltage of 0.31 V for Li at the H^C site is thus quite suitable.

In order to compare the tested material with other anode materials, the storage capacities were calculated by using [20]

$$C = \frac{exN_A}{\varepsilon M_{C_3N}}, \quad (2)$$

where N_A is the Avogadro constant, x is the concentration of ions, e is the elementary charge, ε is the conversion ratio ($\varepsilon = 3.6 \text{ C}/(\text{mA h})$), and M_{C_3N} is the molar mass of the substrate (50.04 g/mol).

In this paper, only partial-layer adsorption (the concentration of M_{0.5}C₃N) was assumed for Li and Na atoms, resulting in a relatively small capacity of 267.82 mA h/g, which is lower than that of the commercially used graphite-based batteries (372 mA h/g) but higher than, e.g., for stanene (226 mA h/g), NbS₂ (265 mA h/g) or MoS₂ (146 mA h/g) [15]. Further researches focusing on the increase of Li/Na ion concentration are needed for a more detailed examination of the potential application of C₃N as an anode material.

4. Conclusions

First-principles calculations based on the density functional theory have been carried out to investigate the adsorption of Li and Na atoms on C₃N monolayer to explore its potential applications as anode material in Li- and Na-ion rechargeable batteries.

Our calculations showed that the optimal adsorption site of the Li/Na ions on C₃N is the hollow site above the center of the carbon hexagon. A transition from semiconducting to metallic state upon lithiation/sodiation and theoretical capacity of 267.82 mA h/g reveal the potential of the C₃N monolayer to be appropriate for use as the anode material.

Acknowledgments

This research was partly supported by PL-Grid Infrastructure.

References

- [1] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science* **264**, 556 (1994).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] A. P. Durajski, K.M. Gruszka, P. Niegodajew, *Appl. Surf. Sci.* **532**, 147377 (2020).
- [4] A. Khandelwal, K. Mani, M.H. Karigerasi, I. Lahiri, *Mat. Sci. Eng.: B* **221**, 17 (2017).
- [5] M. Alidoust, M. Willatzen, A.-P. Jauho, *Phys. Rev. B* **99**, 125417 (2019).
- [6] A.J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly et al., *Science* **350**, 1513 (2015).
- [7] H. Oughaddou, H. Enriquez, M.R. Tchalala, H. Yildirim, A.J. Mayne, A. Boudounan, G. Dujardin, M. Ait Ali, A. Kara, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 46 (2015).
- [8] J.-K. Lyu, S.-F. Zhang, C.-W. Zhang, P.-J. Wang, *Ann. Phys. (Berlin)* **531**, 1900017 (2019).
- [9] J. Shah, W. Wang, H. M. Sohail, R.I.G. Uhrberg, *2D Materials* **7**, 025013 (2020).
- [10] J. Zhu, G. Xiao, X. Zuo, *Nano-Micro Lett.* **12**, 120 (2020).
- [11] H.F. Xiang, Z.D. Li, K. Xie, J.Z. Jiang, J.J. Chen, P.C. Lian, J.S. Wu, Y. Yu, H.H. Wang, *RSC Adv.* **2**, 6792 (2012).
- [12] S. Yang, W. Li, C. Ye et al., *Adv. Mat.* **29**, 1605625 (2017).

- [13] X. Zhou, W. Feng, S. Guan, B. Fu, W. Su, Y. Yao, *J. Mater. Res.* **32**, 2993 (2017).
- [14] G.-C. Guo, R.-Z. Wang, B.-M. Ming, C. Wang, S.-W. Luo, M. Zhang, H. Yan, *J. Mater. Chem. A* **7**, 2106 (2019).
- [15] J. Li, G. Tritsarlis, X. Zhang et al., *J. Electrochem. Soc.* **167**, 090527 (2020).
- [16] R. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York 1989.
- [17] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **29**, 465901 (2017).
- [18] X. Fan, W. Zheng, J.-L. Kuo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2432 (2012).
- [19] S. Zhao, W. Kang, J. Xue, *J. Mater. Chem. A* **2**, 19046 (2014).
- [20] H. Liu, H. Dong, Y. Ji, L. Wang, T. Hou, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.* **466**, 737 (2019).

V.2 A2: DFT Investigation of The Swelling Effect in Intercalated C₃N

W artykule zatytułowanym: „DFT investigation of the swelling effect in intercalated C₃N” badano tzw. „efekt pęcznienia” w interkalowanym C₃N przy użyciu teoretycznych obliczeń z pierwszych zasad, w oparciu o teorię funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). Materiał C₃N, którego struktura jest utworzona z atomów węgla i azotu, wykazuje strukturę heksagonalną z symetrią P6/mmm oraz planarność wynikającą z hybrydyzacji wiązań typu sp². W badaniach uwzględniłem interkalację atomów litu (Li) i sodu (Na) pomiędzy dwoma warstwami C₃N. Optymalizacja strukturalna przeprowadzona z wykorzystaniem pakietu Quantum Espresso wykazała, że optymalna odległość między warstwami C₃N wynosi 3.3376 Å. W następnym kroku wyznaczyłem energię wiązania pomiędzy dwoma warstwami (-0.9391 Ry) korzystając z formuły $E_b = 2E_{C_3N_{monolayer}} - E_{C_3N_{bilayer}}$ gdzie $E_{C_3N_{monolayer}}$ oraz $E_{C_3N_{bilayer}}$ są całkowitymi energiami odpowiednio jednej warstwy oraz dwóch warstw C₃N. Ponieważ otrzymana wartość jest ujemna, sugeruje to, że układ dwuwarstwowy jest energetycznie stabilny w temperaturze 0 K. Ponadto uzyskana wartość bliska -1 eV jest relatywnie duża, co pozwala sądzić, że energetyczna stabilność tej konfiguracji jest dość głęboka i materiał ten ma tendencję do występowania w konfiguracji warstwowej. Interkalacja atomów Li i Na w dwóch początkowych pozycjach - top sites oraz hollow sites - powoduje znaczący wzrost odległości między warstwami oraz degradację struktury. W przypadku interkalacji atomów Li, odległość między warstwami wzrasta do 4.8171 Å (co stanowi wzrost o około 44% pierwotnej wartości odległości), natomiast dla atomów Na do aż 8.1539 Å (wzrost o 144%). Uzyskanie tak wielkiego wzrostu procentowego oznacza, że ten materiał nie może być interkalowany przy użyciu jonów sodu. Sam wzrost odległości między warstwami związany jest z efektem pęcznienia obserwowanym w rzeczywistych materiałach, powodujący bardzo niekorzystne z punktu widzenia pracy zwiększenie objętości akumulatora. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że proces degradacji struktury jest bezpośrednio zależny od wielkości jonów interkalowanych. Interkalacja w miejscach pustych (hollow sites) zapewnia większą stabilność układu. Efekt pęcznienia stanowi istotne wyzwanie podczas eksploatacji akumulatorów, zwłaszcza podczas cykli ładowania i rozładowywania i może być dodatkowo potęgowany poprzez wzrost temperatury podczas pracy akumulatora. Wyniki sugerują, że choć duża zmiana odległości między warstwami w przypadku interkalacji Na wyklucza jego użycie jako czynnego jonu w typowych zastosowaniach, to nie wyklucza całkowicie możliwości jego użycia w specyficznych warunkach. Wnioski z przeprowadzonych obliczeń sugerują, że monowarstwy C₃N mogą być w pewnych warunkach materiałem anodowym w bateriach Li- i Na-jonowych, jednakże efekt pęcznienia stanowi duże wyzwanie, które wymaga dalszych badań eksperymentalnych, aby określić jego wpływ na rzeczywistą wydajność i stabilność akumulatora.

DFT Investigation of the Swelling Effect in Intercalated C₃N

G.T. KASPRZAK*

*Institute of Physics, Czestochowa University of Technology,
Ave. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland*

Doi: [10.12693/APhysPolA.142.172](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.172)

*e-mail: grzegorz.kasprzak@pcz.pl

Faced with the growing demand for reliable, cheap, and easy-to-recycle batteries, scientists are faced with the task of finding new and promising electrode materials. Based on the *ab-initio* analysis of 2D carbon and nitrogen material, we found that the C₃N compound is one of the many potential candidates for use as anode material in Li- and Na-ion batteries. Here, bilayer C₃N material was studied after the intercalation of Li and Na atoms. In our previous research about monolayer C₃N, we performed first-principles calculations to investigate the geometric structure, binding energies, and band structure variations after surface ion adsorption. We found that the Li and Na atoms prefer to stay in the hollow site among hexagonal carbon rings. To find how the bilayer system degenerate, we relax the structure of the pure bilayer and with the Na and Li atoms, to discover how the Li/Na behave and how it will affect the distance between layers.

topics: C₃N, electronic properties, electrode materials, DFT calculations

1. Introduction

The world's growing dependence on electricity, in particular on portable energy sources, poses great challenges for material engineers. The search for new materials constituting a good building block for battery electrodes is currently one of the fastest-growing branches of science. The achievements of quantum mechanics, along with the mathematical apparatus used in *ab initio* calculations developed over decades, allow for the modeling of new structures and the study of their properties. Perhaps the future of batteries is their miniaturization. For this reason, two-dimensional (2D) materials are believed to be promising materials for next-generation high-performance batteries due to their extraordinary electronic and structural properties. Very recently, attention has turned to 2D monoatomic structures, such as graphene [1], phosphorene [2–4], borophene [5], silicene [6], stanene [7], arsenene [8], and many others. Modeling materials on the atomic scale offers extraordinary opportunities to discover and test their stability. After all, graphite is made of multilayer graphene domains.

Recently, a 2D system consisting of carbon and nitrogen atoms (C₃N) was successfully synthesized by Yang et al. [9]. This novel material, with a graphene-like planar structure, resulting from a preference for *sp*² hybridization, has aroused much attention. C₃N has been shown to exhibit excellent mechanical, thermodynamic, and electrical properties that are beneficial for its application in various fields [10, 11].

This paper is a continuation of the study of the C₃N monolayer through the first-principles DFT calculations. We found that the Li and Na atoms prefer to stay in the hollow site among hexagonal carbon rings, and the second most favorable site is the bridge site on the bond of C–C. The maximum theoretical storage capacity for partial-layer adsorption of C₃N only is calculated to be 267.81 mA h/g [12].

2. Computational methods

To study the electronic properties of investigated material, first-principles calculations are performed within the framework of the density-functional theory (DFT) [13] implemented in the Quantum Espresso package [14]. The generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) is used for the exchange-correlation functional together with the projector-augmented wave (PAW) method. A vacuum of 20 Å along the *z*-axis was applied to prevent interlayer interactions from the periodic images. Van der Waals forces were taken into account in the simulation.

3. Results and discussion

The crystal structure of the C₃N monolayer has a *P6/mmm* symmetry with a hexagonal lattice. As in the case of graphene, C₃N has a flat structure since all C and N atoms are *sp*² hybridized. The results of the Quantum Espresso relaxation of two

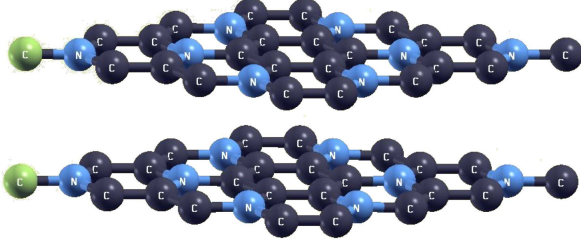


Fig. 1. Distance (3.3376 Å) between layers and surfaces of C_3N .

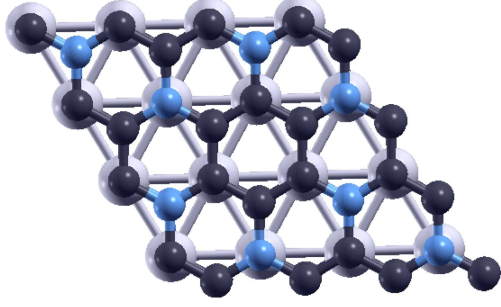


Fig. 2. Starting positions with intercalated Li/Na atoms between C_3N layers (top sites).

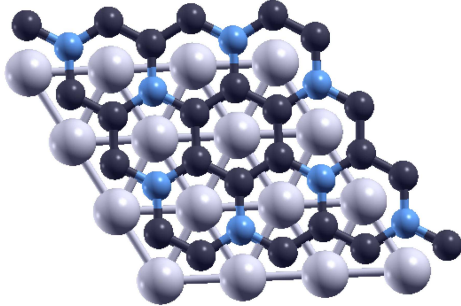


Fig. 3. Starting positions with intercalated Li/Na atoms between C_3N layers (hollow sites).

layers with 32 atoms in the layer, and a total of 64 atoms in the cell gave us a distance between layers of 3.33 Å, as shown in Fig. 1. The measured distance is between atoms represented by the green color. The binding energy between two layers was calculated with a formula

$$E_b = 2E_{C_3N_{\text{monolayer}}} - E_{C_3N_{\text{bilayer}}}, \quad (1)$$

where $E_{C_3N_{\text{monolayer}}}$ and $E_{C_3N_{\text{bilayer}}}$ denote the total energy of one layer and two layers, respectively. Total energies and binding energy are included in Table I. The negative value of the binding energy suggests that the presented bilayer system is energetically more favourable at temperature of 0 K. To study the degeneration after the intercalation process, we used 16 atoms Li/Na and put them between the layers in the two starting positions, i.e., top sites (Fig. 2) and hollow sites (Fig. 3).

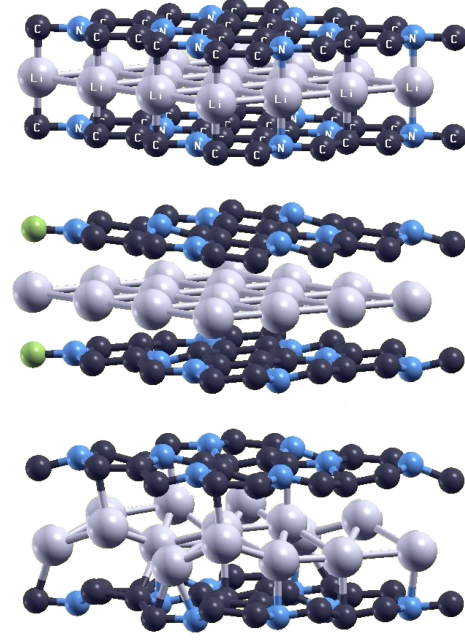


Fig. 4. Degenerating structure with intercalated Li atoms between C_3N layers (top sites).

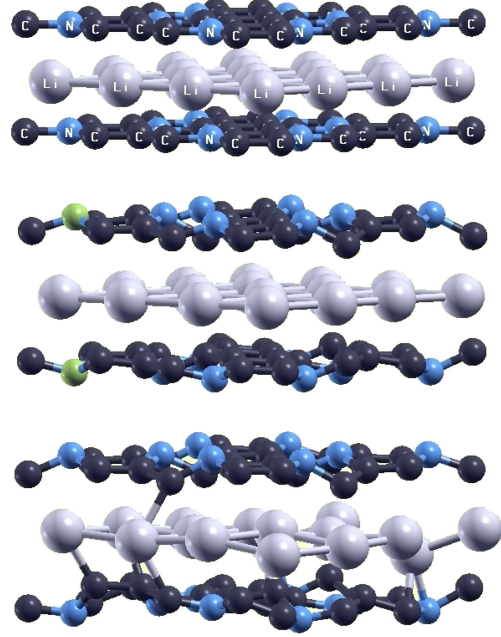


Fig. 5. Degenerating structure with intercalated Li atoms between C_3N layers (hollow sites).

In both cases, the distance between the layers significantly increases and the structure degenerates, as it is shown in Figs. 4 and 5.

Further calculation after Li/Na intercalation shows how this material degenerates. As a starting position, we used a relaxed structure with a starting 3.33 Å distance between layers. The starting positions with Li/Na atoms are shown in Figs. 2

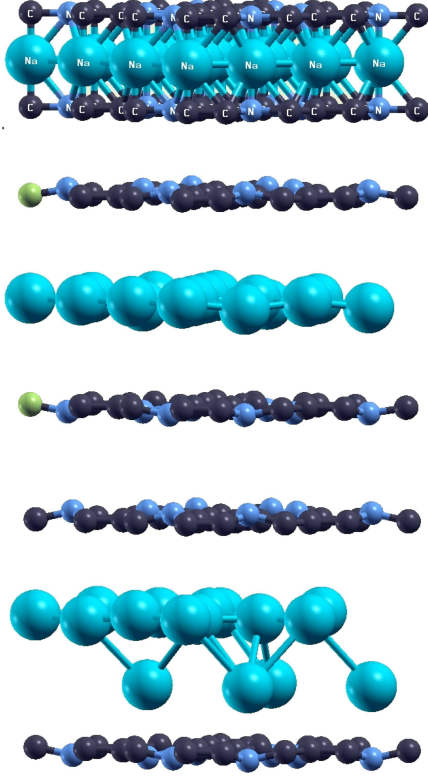


Fig. 6. Degenerating structure with intercalated Na atoms between C_3N layers (top sites).

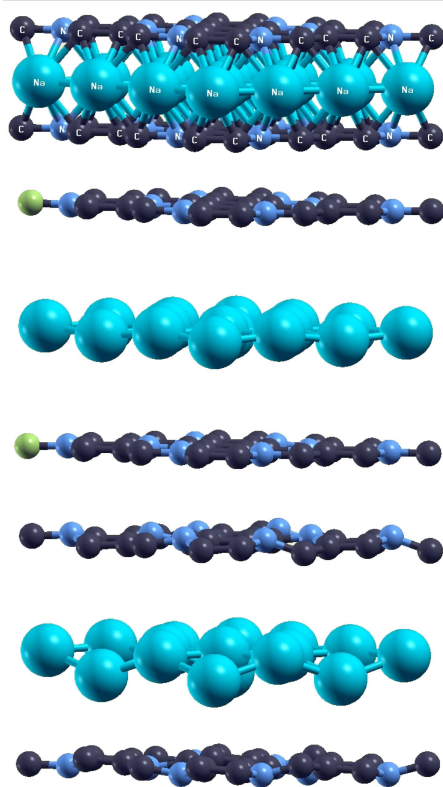


Fig. 7. Degenerating structure with intercalated Na atoms between C_3N layers (hollow sites).

TABLE I

Calculated total energies (E_{tot}) and binding energy between two layers (E_b) for C_3N .

	$C_3N_{\text{monolayer}}$	C_3N_{bilayer}
E_{tot} [Ry]	-648.0843	-1295.2294
E_b [Ry]	-0.9391	

and 3. The degenerates of this material after Li intercalated are shown in Fig. 4 (top sites) and Fig. 5 (hollow sites). After changing the Li to Na atoms, the degeneration of the structure is shown in Figs. 6 and 7. The calculation shows that the intercalated 16 atoms between the layers of 32 atoms in a layer mostly degenerate it. In the case of Na intercalated atoms, the distance between the layers is higher than the Li intercalation. In both cases, the distance between the layers increases significantly, which corresponds with the swelling effect observed in real materials.

4. Conclusions

First-principles calculations based on the density functional theory were performed to investigate the degeneration of the two layers C_3N system with the intercalation of Li and Na atoms. As the calculations show, and we can expect, the degeneration process is directly dependent on the size of the ions. Furthermore, in a hollow site intercalated case, the system is much more stable. The swelling effect shown here is a significant problem during battery operation, charging, and discharging processes. The distance between the layers increases from 3.3376 Å for pure two-layer to 4.8171 Å for Li intercalation, and to 8.1539 Å for Na intercalation. Such a large change in the distance between the layers in the case of Na precludes the use of sodium as the ion, but does not completely rule it out. It all depends on the scale of the battery. Moreover, in the real case we are dealing with an electrolyte, for which the swelling effect may not be a problem. The electrolyte itself fills a certain space. We hope that this research may come closer to discovery of new potential materials in the context of battery electrodes.

Acknowledgments

This research was supported in part by PLGrid Infrastructure.

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] A.P. Durajski, K.M. Gruszka, P. Niegodajew, *Appl. Surf. Sci.* **532**, 147377 (2020).

- [3] A. Khandelwal, K. Mani, M.H. Karigerasi, I. Lahiri, *Mat. Sci. Eng. B* **221**, 17 (2017).
- [4] M. Alidoust, M. Willatzen, A.-P. Jauho, *Phys. Rev. B* **99**, 125417 (2019).
- [5] A.J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly et al., *Science* **350**, 1513 (2015).
- [6] H. Oughaddou, H. Enriquez, M.R. Tchalala, H. Yildirim, A.J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M. Ait Ali, A. Kara, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 46 (2015).
- [7] J.-K. Lyu, S.-F. Zhang, C.-W. Zhang, P.-J. Wang, *Ann. Phys. (Berlin)* **531**, 1900017 (2019).
- [8] J. Shah, W. Wang, H.M. Sohail, R.I.G. Uhrberg, *2D Materials* **7**, 025013 (2020).
- [9] S. Yang, W. Li, C. Ye et al., *Adv. Mat.* **29**, 1605625 (2017).
- [10] X. Zhou, W. Feng, S. Guan, B. Fu, W. Su, Y. Yao, *J. Mater. Res.* **32**, 2993 (2017).
- [11] G.-C. Guo, R.-Z. Wang, B.-M. Ming, C. Wang, S.-W. Luo, M. Zhang, H. Yan, *J. Mater. Chem. A* **7**, 2106 (2019).
- [12] G.T. Kasprzak, K.M. Gruszka, A.P. Durański, *Acta Phys. Pol. A* **139**, 621 (2021).
- [13] R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989.
- [14] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **29**, 465901 (2017).

V.3 A3: Two-dimensional B₂C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity

W artykule „Two-dimensional B₂C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity” badano możliwości zastosowania dwuwymiarowego borkarbidu (B₂C) jako materiału anodowego w bateriach magnezowych (Mg-ion). Badania wskazują, że B₂C ma potencjał do znacznego zwiększenia pojemności teoretycznej akumulatora dzięki swoim wyjątkowym właściwościom fizykochemicznym. W przeprowadzonych analizach teoretycznych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT), badano interakcje pomiędzy atomami magnezu a powierzchnią B₂C w oparciu o gęstość stanów elektronowych (DOS), strukturę pasmową, dynamiczną analizę strukturalną (AIMD) a także charakterystykę napięcia obwodu otwartego (OCV) oraz wyznaczenie barier dyfuzyjnych jonów Mg na powierzchni materiału. Stwierdzono, że atomy magnezu preferują adsorpcję w położeniu nad centrum sześciokątnego pierścienia B₂C (położenie hole), co prowadzi do stabilnych konfiguracji strukturalnych nawet przy wysokim nasyceniu magnezem. W symulacjach uwzględniono różne stężenia magnezu (badano konfiguracje z stechiometrią Mg_nB₂C dla n = 0.167, 0.5, 1, 1.333, 1.5, 2.0), demonstrując, że struktury te są stabilne dynamicznie, co oznacza, że nie ulegają dezintegracji podczas procesów ładowania i rozładowywania akumulatora. Jednym z kluczowych zadań było określenie energii adsorpcji magnezu na powierzchni B₂C. W tym celu obliczyliśmy średnią energię adsorpcji dla różnych stężeń magnezu, stwierdzając, że jest ona ujemna dla każdego badanego przypadku, co wskazuje na energetyczną korzystność procesu adsorpcji. Najniższą wartość energii adsorpcji uzyskaliśmy dla pełnego pokrycia powierzchni B₂C atomami magnezu, co odpowiada konfiguracji Mg₂B₂C. Oszacowaliśmy również maksymalną teoretyczną pojemność właściwą dla B₂C, która wynosi 3187,55 mAh/g. Wartość ta jest znacznie wyższa niż pojemności dostępnych obecnie materiałów anodowych stosowanych w bateriach litowo-jonowych, co podkreśla potencjał B₂C jako materiału wykorzystywanego do budowy anod w akumulatorach magnezowych. Ponadto, badania struktury elektronowej wskazują na korzystne właściwości przewodzące B₂C, co jest kluczowe dla efektywnego działania baterii. Analiza pasm elektronowych wykazała, że czysty materiał wykazuje charakter metaliczny a wprowadzenie magnezu nie zaburza znacząco jego struktury elektronowej, co sugeruje, że materiał ten może efektywnie przewodzić prąd elektryczny nawet po adsorpcji znacznych ilości magnezu. Podsumowując, przeprowadzone badania sugerują, że dwuwymiarowy układ B₂C posiada wyjątkowe właściwości, które czynią go obiecującym materiałem anodowym dla przyszłych generacji akumulatorów magnezowych.

Wkład autora: Przeprowadzenie obliczeń numerycznych (krzywe dyspersji fononów, struktury elektronowe, dynamika molekularna), udział w analizie teoretycznej, dyskusja uzyskanych wyników, częściowe przygotowanie manuskryptu, korespondencja z innymi grupami badawczymi w okresie poprzedzającym publikację, udział w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.



OPEN

Two-dimensional B₂C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity

Grzegorz T. Kasprzak & Artur P. Durajski✉

The development of new high-capacity anode materials using ions other than lithium as a charge carrier is one of the essential strategies in searching for next-generation high-performance rechargeable batteries. Herein, using first-principles computations, we explore a B₂C monolayer as a potential anode material for Mg-ion batteries. The high stability of the free-standing B₂C monolayer has been demonstrated via calculating the adsorption energy, phonon dispersion, and *ab-initio* molecular dynamics simulations. The metallic character of the B₂C monolayer, desirable from the point of view of energy storage, ensures good electronic conductivity during the battery charge/discharge process. The calculated migration energy barrier, open-circuit voltage, and theoretical specific capacity of the B₂C monolayer are much better than those of some other two-dimensional materials. These findings provide the B₂C monolayer as a potential candidate for Mg-ion battery anode material with a high theoretical specific capacity of 3187.55 mAh/g.

Due to the rapid growth in global demand for energy, the development of high-performance energy storage devices with high energy density is much desirable^{1–3}. Currently, rechargeable batteries have attracted great attention due to their advantages like portability and reusability. Li-ion batteries (LIBs) have been developing rapidly during the past decades, and they are used in many places from portable electronic devices, such as mobile phones, and laptop computers to electric cars^{4,5}. However, the limited lithium resources in the Earth's crust and the associated continuously increasing cost of this material lead to the high production cost of LIBs⁶. Recently, ions of various alkali metals such as sodium (Na⁺) and potassium (K⁺) have attracted significant research attention because of their low-cost and similar chemistry to Li⁺. On the other side, the multivalent ions of alkali earth metals such as magnesium-ion (Mg²⁺) and calcium-ion (Ca²⁺) are another appropriate choice that could replace Li⁺ due to their relative abundance, good environmental compatibility, and greater charge densities that lead to higher theoretical capacities^{7–10}. However, one of the most critical challenges for metal-ion batteries is the development of high-performance anode materials, which ensure adequate capacity, power density, charge and discharge rates, and cycle life of the battery¹¹.

Many two-dimensional (2D) materials like silicene, phosphorene, transition metal dichalcogenides (TMDs), and transition-metal carbides (MXenes) have shown a high potential to be used as anode materials for alkali and alkaline earth metal ion batteries due to the unique physical/chemical properties and high surface-to-volume ratios^{12–16}. Thus they would provide rapid ion migration as well as sufficient channels for ion insertion, delivering high capacity and rate performances³. One of the most widely studied 2D materials is graphene¹⁷. However, its applications in batteries are severely limited due to its relatively low capacity (372 mAh/g for LIBs)¹⁸. Nevertheless, graphene-like nanostructures can be used as a potential negative electrode material for rechargeable ion batteries. For instance, Liu *et al.* showed that new graphene and nitrogen monolayer, C₃N, is a promising material for LIBs, which exhibits low open-circuit voltage (0.12 V), high reversible capacity (840.35 mAh g^{−1}), fast charging/discharging rate, and good electronic conductivity^{19,20}. Jana *et al.* designed buckled graphene-like monolayer structure PC₃ with remarkably high theoretical capacity (1200 mAh g^{−1}) and an ultralow sodium diffusion barrier²¹. Good application performance in LIBs fields exhibits also PC₆ with the storage capacity value of 478.61 mAh g^{−1} and 717.09 mAh g^{−1} reached for Li atom respectively adsorbed on single and double side of PC₆ monolayer²². It was recently shown that boron and carbon 2D material named B₂C should find potential applications in future nanomechanics, electronics, and optoelectronics. For example, Dai *et al.*, based on

Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, Ave. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland.
✉ email: artur.durajski@pcz.pl

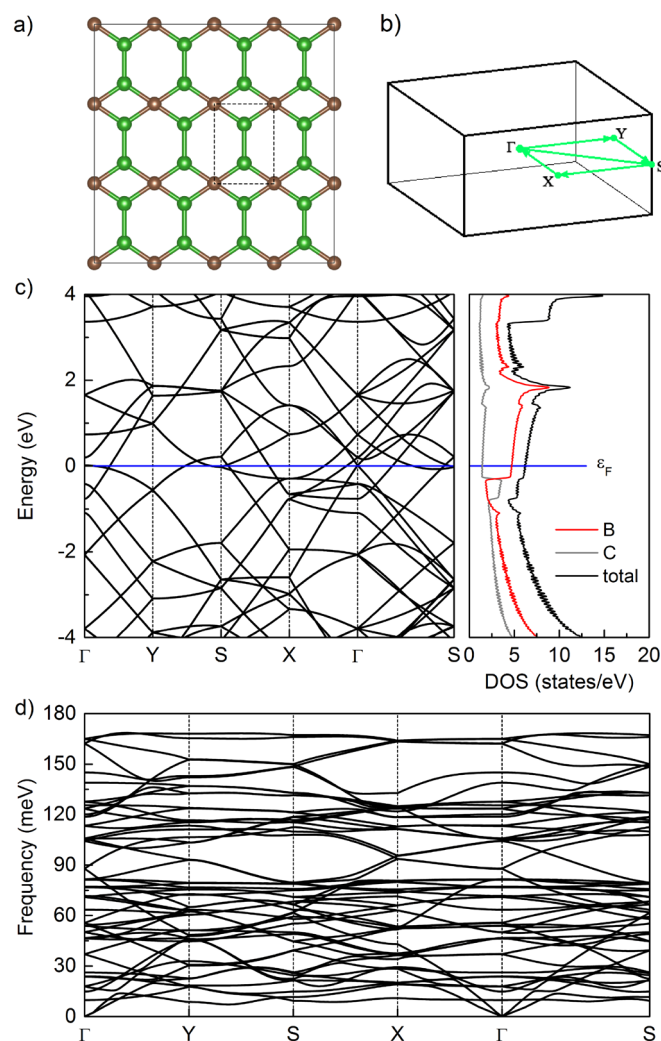


Figure 1. (a) Optimized structure of 4×3 supercell of B₂C with the rectangle indicating the unitcell. Green for B, brown for C. (b) The Brillouin zone for P2mm structure with special k-point paths. (c) The electronic band structure of B₂C supercell along the Γ -Y-S-X- Γ -S high-symmetry line, together with the total and partial density of states. The Fermi level ϵ_F is set to zero. (d) Phonon-dispersion relations of pristine B₂C monolayer.

first-principles calculations, reported that B₂C is a 2D phonon-mediated superconductor with a relatively high transition temperature of 19.2 K²³. Recent reports show also that B₂C has enormous potential to be applied as anode material for LIBs/NIBs. In this case, the results reveal that B₂C exhibits a very high theoretical capacity and a low diffusion barrier^{24,25}.

Motivated by the above report on the excellent electrochemical performance of B₂C as an anode material for LIBs and NIBs, we performed first-principles simulations to investigate the properties of monolayer B₂C as anode material for rechargeable Mg-ion batteries.

Results and discussion

A first-principles prediction of a new two-dimensional inorganic material, namely, the B₂C was reported by Wu *et al.*²⁶. As shown in Fig. 1a, different from graphene, B₂C is composed of hexagons and rhombi with one carbon atom and two boron atoms per unit cell (the black dashed framework). We find the calculated relaxed lattice parameters of freestanding B₂C to be $a = 2.578$ Å and $b = 3.425$ Å, and the bond lengths of B-B and B-C are 1.556 Å and 1.683 Å, respectively, which are in good agreement with the previous studies^{23,24,27}. The corresponding electronic band structure along high symmetry lines in the Brillouin zone (see Fig. 1b) and density of states are given in Fig. 1c, from which one can see that 4×3 supercell of B₂C exhibits metallic nature with several bands crossing the Fermi level. The metallic character ensures good electrical conductivity which is desired for efficient anode materials. Moreover, the calculated phonon dispersion curves for B₂C are shown in Fig. 1. A foremost important observation is the positive frequency of all phonon modes throughout the Brillouin zone, which indicates the dynamical stability of the B₂C structure.

The Mg adatom can either adsorb on a bridge site (B^{C-C}) above a C-C bond, bridge site (B^{C-B}) above a C-B bond, on top (T^C) of a carbon site, on top (T^B) of a boron site, in the hole of a hexagonal ring (H₁) or in the hole

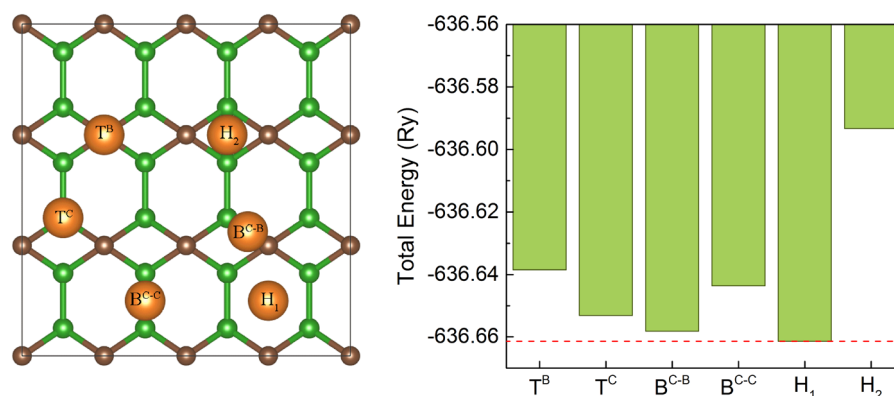


Figure 2. Possible adsorption sites on B₂C surface for Mg atom (left panel) and comparison of total energy for a single Mg atom adsorbed at different sites on B₂C monolayer (right panel). The red dotted line markers the values of the lowest energy.

of rhombus (H₂) - see Fig. 2. For each adsorption site, a geometry optimization was performed. As we can see the energetically more favorable is H₁ position.

Yu *et al.*²⁴ also reported that after full structural optimization the most stable adsorption site on B₂C surface for Li/Na is the sites above the center of the hexagonal B₂C ring. Starting from this most favorable position we considered a series of configurations with the chemical stoichiometry of Mg_nB₂C ($n = 0.167, 0.5, 1, 1.333, 1.5, 2$) where Mg atoms were initially adsorbed onto the hollow site (H₁) on both-sides of B₂C. As a result of a structure optimization, the B₂C substrate is strongly modulated as shown in Fig. 3. In particular, for higher concentrations, the Mg atoms move significantly outwards from their initial hollow positions, due to their mutual Mg-Mg atoms interaction. Energetically more favorable is to maximize the distance between the Mg atoms. For this reason, the Mg atoms were moved, in the optimization process, on top of the atom or bond. However, no structural destruction was observed, and the Mg atoms were still tightly adsorbed on the B₂C surface. All of these observations indicate that the structures under our study are dynamically stable. From an application point of view only strong deformation of structure Mg_{1.333}B₂C (Fig. 3d) is undesirable because can effects the operation of the battery under experimental conditions, especially the swelling effect (volumetric expansion) during multiple charge/discharge cycles can appear.

In electrode materials, relatively large adsorption energy is important in the process of adsorbing metal ions. The average adsorption energy of Mg atoms we determined from:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{Mg}_n\text{B}_2\text{C}} - E_{\text{B}_2\text{C}} - nE_{\text{Mg}})/n, \quad (1)$$

where $E_{\text{B}_2\text{C}}$ is the total energy of pristine B₂C monolayer; E_{Mg} is the energy of a single Mg atom in the bulk structure (hcp); n is the number of adsorbed Mg atoms, and $E_{\text{Mg}_n\text{B}_2\text{C}}$ means the total energy of B₂C with n adsorbed Mg atoms on both sides. From this definition, more negative adsorption energy means that the adsorption is more favorable and the adsorbing system is more stable. The results of the calculations of several Mg concentrations on double side configurations are collected in Table 1.

We noticed that in all cases the adsorption energy keeps a negative value and systematically decreases by increasing the Mg concentration. The minimum value of adsorption energy ($E_{\text{ads}} = -1.8376$ eV) is achieved when both sides of B₂C are fully covered with 24 Mg atoms which correspond to the Mg₂B₂C configuration. It should be noted, that usually the average adsorption energy gradually becomes less negative with increasing metal atoms coverage, indicating weaker and weaker binding. This is primarily caused due to the enhanced repulsions between the positively charged metal adatoms. However, in the case of Mg atoms, the situation is entirely different, similar to this previously observed for the borophene sheet explored as the Mg-ion anode²⁸.

The maximum theoretical specific capacity (C) of B₂C can be computed via the following equation:

$$C = \frac{nzF}{M_{\text{B}_2\text{C}}}, \quad (2)$$

where n is the number of adsorbed Mg atoms, z is the valence number ($z = 2$ for Mg), F is the Faraday constant (26801 mAh/mol), and $M_{\text{B}_2\text{C}}$ is the molar mass of B₂C substrate. The results in Table 1 show that, for the maximum Mg concentration with both-side adsorption (Mg₂B₂C), the B₂C monolayer could provide an extremely high capacity of 3187.55 mAh/g which is much larger compared to the storage capacities of Mg for other 2D anode materials like C₂N (588.4 mAh/g)²⁹, VO₂ (815 mAh/g)³⁰, phosphorene (865 mAh/g)³¹, arsenene (1430.9 mAh/g)³², borophene (1960 mAh/g)³³, flat borophene films (2480 mAh/g)²⁸, BC₃ monolayer (796 mAh/g)³⁴ and close to that of BSi (2749 mAh/g)³⁵.

Open circuit voltage (OCV) is another crucial parameter to characterize the performance of metal-ion batteries. In theory, the OCV curve can be obtained by calculating the energies in the concentration range of $n_1 < n < n_2$:

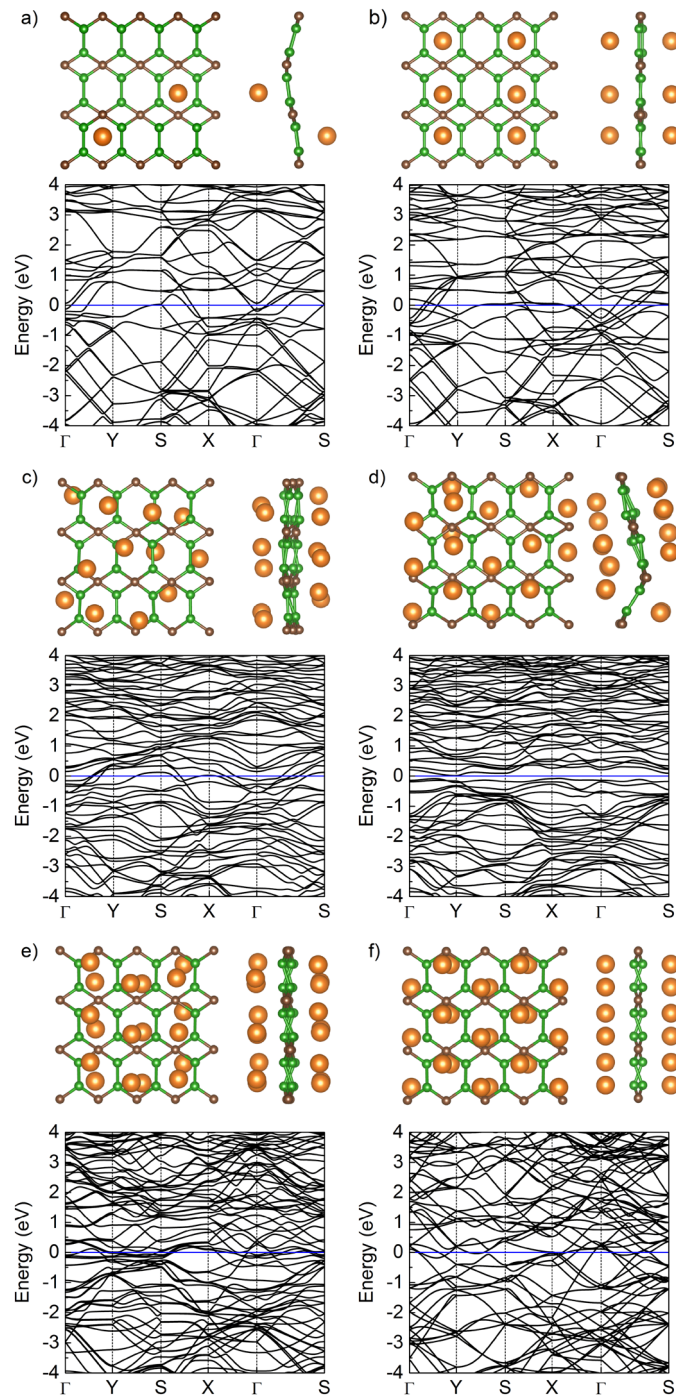


Figure 3. The top view and side view of relaxed structure of 4×3 supercell of B_2C monolayer with (a) 2, (b) 6, (c) 12, (d) 16, (e) 18, and (f) 24 adsorbed Mg atoms. The corresponding electronic band structures are presented below.

$$OCV \approx \frac{-E_{Mg_{n_2}B_2C} + E_{Mg_{n_1}B_2C} + (n_2 - n_1)E_{Mg}}{z(n_2 - n_1)e}, \quad (3)$$

where, $E_{Mg_{n_2}B_2C}$, $E_{Mg_{n_1}B_2C}$ and E_{Mg} are the energies of $Mg_{n_2}B_2C$, $Mg_{n_1}B_2C$ and single Mg atom in the bulk structure (hcp), respectively. Symbol e denotes the fundamental charge and z is the electronic charge of Mg ion ($z = 2$ for Mg). Figure 4 shows the voltage profiles of the B_2C sheet for various Mg content. It is important to note that the voltage remains positive during the whole range of coverage values (the voltage potential ranges from 0.46 to 1.21 V which is desirable for anode materials). A negative value means that the metal ion prefers to form metallic states instead of adsorbing on the anode surface²⁸. Thus, the lack of negative voltage indicates that B_2C monolayer is suitable to be the anode materials for Mg-ion batteries. The average potential value of 0.86 V

Configuration	E_{ads} (eV)	C (mAh/g)
Mg _{0.167} B ₂ C	−0.9258	265.629
Mg _{0.5} B ₂ C	−1.0150	796.888
Mg ₁ B ₂ C	−1.4456	1593.78
Mg _{1.333} B ₂ C	−1.6179	2125.03
Mg _{1.5} B ₂ C	−1.6428	2390.66
Mg ₂ B ₂ C	−1.8376	3187.55

Table 1. The calculated average adsorption energy (E_{ads}) and theoretical capacities (C) for B₂C with Mg adsorbed atoms.

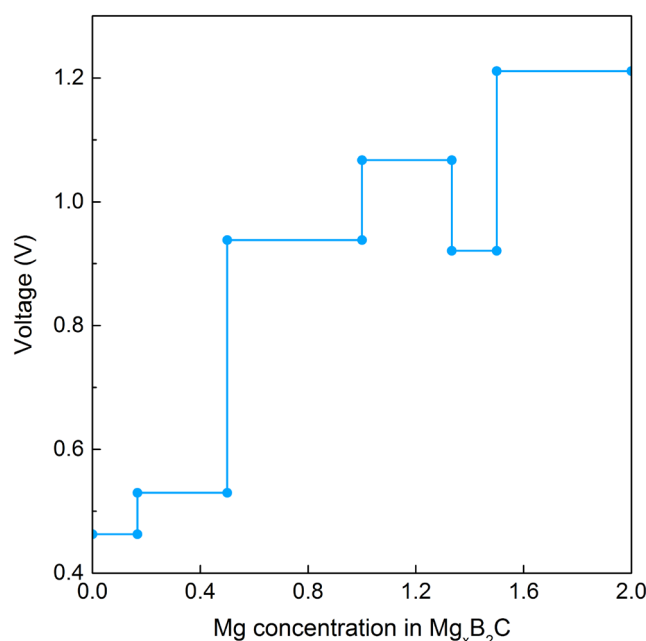


Figure 4. Calculated voltage profile with respect to Mg content from 0 to 2.

is compared to value computed for VS₂ monolayer (0.93 V)³⁶ and is higher than that of other 2D anode materials for Li-ions, such as MoS₂ (0.26 V)³⁶, Mo₂C (0.68 V)³⁷, Ti₃C₂ (0.43 V)³⁸. From the above findings, we conclude that B₂C monolayer can be considered as a potential anode material for Mg-ion batteries.

Moreover, we have calculated the energy barrier for Mg atoms diffusion on monolayer B₂C. The mobility of metal-ions defines the rate performance, which is a significant character for electrode materials³⁹. Considering the structural asymmetry of B₂C monolayer, metal ions can diffuse along three possible paths to the most stable adsorption sites (see insert in Fig. 5). The climbing-image nudge elastic (CI-NEB) calculations based on the diffusion energy profile of the Mg atom are presented in Fig. 5. The maximum barrier energy between the most stable adsorption site for path 1, path 2, and path 3 are calculated to be 0.30, 0.89, and 0.91 eV, respectively. Thus Mg diffusion in B₂C shows a strong directional anisotropy. The calculated diffusion barrier is comparable to that of commercially used anode materials based on graphite and TiO₂ with a barrier of 0.35 – 0.65 eV for Li^{40,41}, indicating that Mg atoms can diffuse easily in B₂C monolayer along path 1. In contrast, for the diffusion in the other two cases (path 2 and path 3), rather large barriers mean an unfavorable Mg diffusion along these paths.

Finally, to validate the B₂C monolayer as anode material for Mg-ion batteries, ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations were conducted under an NVT (constant number of atoms, volume, and temperature) ensemble at the finite temperature (300 K) to evaluate and check the thermal stability of freestanding B₂C. Firstly, the Mg₂B₂C was chosen as the highest Mg concentration to investigate the structural stability of the fully charged B₂C monolayer. Figure 6a illustrates an overview of the AIMD simulation results for Mg₂B₂C. The slight fluctuations in the kinetic energy imply the stability of the investigated system at 300 K even after 5 ps. The Mg adatoms were found to be intact and unclustered. Afterward, taking into account the resulting structure from the simulations, the Mg atoms were removed from the B₂C monolayer (situation of the fully discharged system), and further AIMD calculations were carried out (see Fig. 6b). The obtained results confirm the stability of the initial pristine structure and prove the reversibility in the charge/discharge process of B₂C material.

The structure degeneration (the appearance of various kinds of defects) of anodes is one of the major causes of damage or deterioration of metal-ion batteries. Self-healing materials recently have been shown to improve the

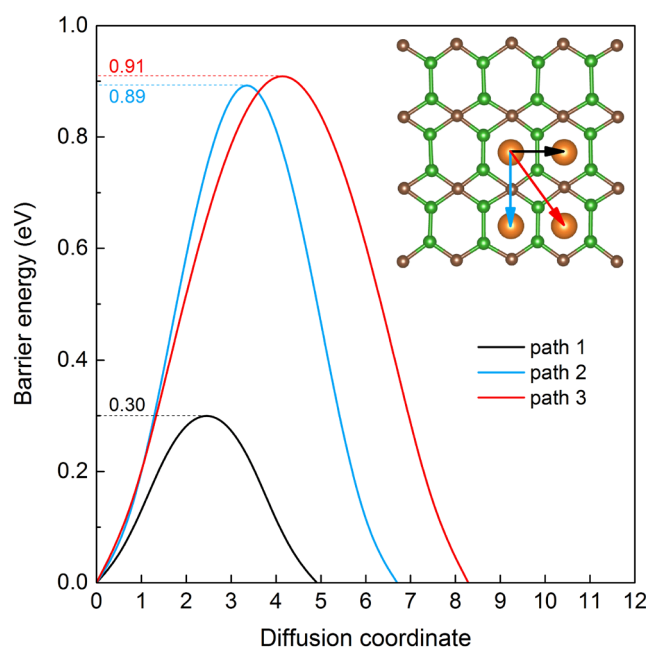


Figure 5. Migration barrier energies of Mg atom from the energetically stable absorption hole site to nearest hole site.

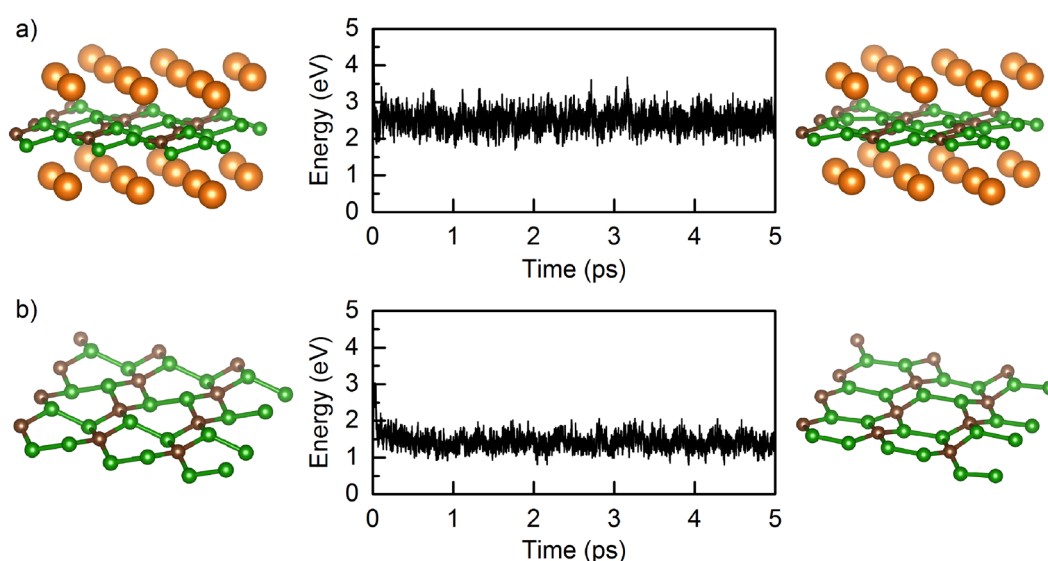


Figure 6. Kinetic energy fluctuation as a function of time and corresponding snapshots before and after simulation for (a) fully charged B_2C monolayer (Mg_2B_2C) and (b) fully discharged B_2C monolayer at 300 K.

cycle life of metal-ion batteries⁴². To examine the susceptibility of B_2C material to degradation or self-regeneration, we have created a hypothetical situation in which we induce a hole and check the time-dependent behavior of the material at room temperature (300 K). Single-atom (B or C) was pulled out of the B_2C layer creating the defected region. The self-healing process of B_2C as a function of time is shown in Fig. 7a and b. The atoms move to the positions of the vacant and heal the system. The final bonds are slightly modified and B_2C layer is slightly bulged, nevertheless, the hexagons and rhombi arrangement of atoms is maintained. The self-healing is faster in the case of carbon-defect, however, in both cases, the layers can heal without the Stone-Wales type defects in the final structures of B_2C . A successful self-healing is another feature that demonstrates the possibility of practical industrial applications of B_2C monolayer to achieve a high-energy electrode for Mg-ion batteries.

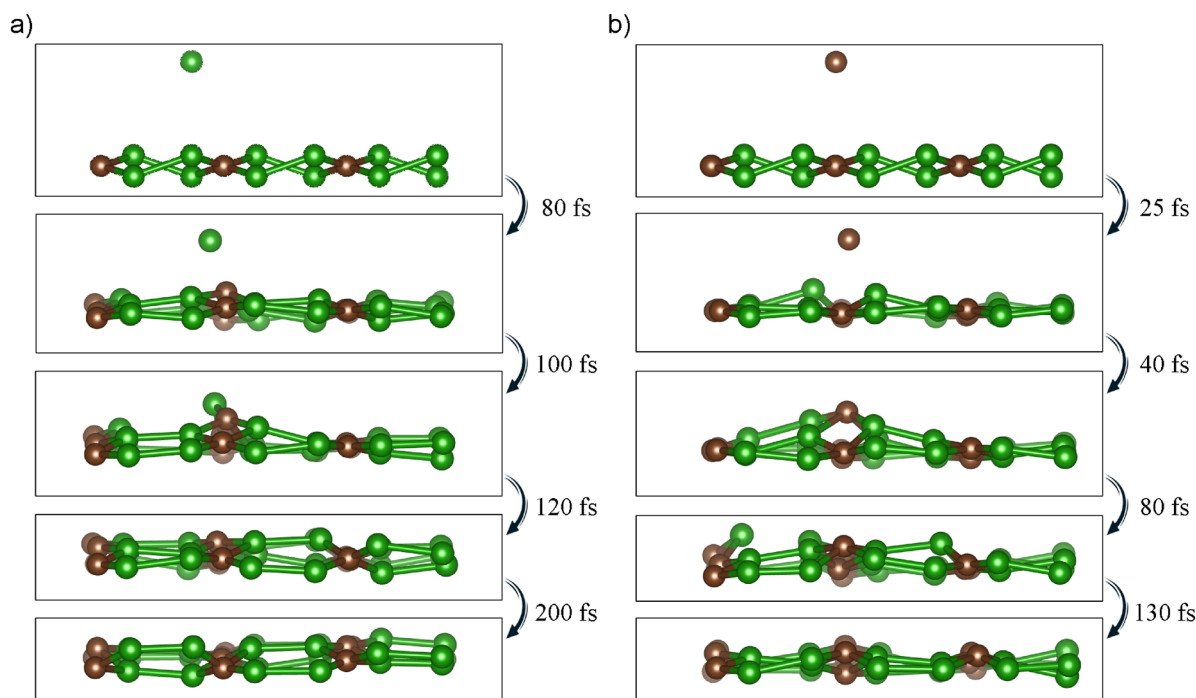


Figure 7. Spontaneous self-healing of B₂C monolayer without any external stimulus at 300 K. The point defect was introduced by extracting the one boron atom (a) or one carbon atom (b) from the surface of the material to a distance of 2.7 Å.

Conclusions

In summary, by using systematic first-principles calculations, the B₂C monolayer has been explored as an anode material for the Mg-ion battery for the first time. Combining the binding energy and the degree of deformation of B₂C, we conclude that the most stable configuration of the adsorbed Mg ions on the B₂C surface is Mg₂B₂C. Monolayer B₂C keeps the metallic properties after Mg adsorption, which is fundamental for its use as an electrode. Finally, the B₂C monolayer exhibits a high theoretical storage capacity of 3187.55 mAh/g. To ensure whether the monolayer B₂C will not be damaged during the charge/discharge process in rechargeable batteries, AIMD simulations including two layers of Mg that cover both sides of B₂C at a temperature of 300 K were conducted. The result confirmed that the integral B₂C structure was well maintained. Considering all these advantages, the B₂C monolayer can be regarded as a good candidate for Mg-ion batteries.

Computational methods

To study electronic properties of investigated materials first-principles calculations are performed within the framework of the density-functional theory (DFT)⁴³ as implemented in the Quantum Espresso package^{44,45}. The generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) is used for the exchange-correlation functional together with projector-augmented wave (PAW) method. After proper convergence tests we obtained well converged values for the kinetic energy cutoff of the wavefunction equal to 60 Ry and the kinetic energy cutoff for charge density equal to 600 Ry.

The pristine model consists of a 4 × 3 supercell of B₂C (containing 36 atoms). To avoid the interaction between neighboring layers, a vacuum layer of 20 Å in the z-direction is introduced. The van der Waals (vdW) interaction with a DFT-D correction of Grimme was considered⁴⁶. The optimized atomic structures, were obtained by fully relaxing of both atomic positions as well as cell parameters by using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) quasi-Newton algorithm until all forces are smaller than 0.01 eV/Å. The Brillouin zone is sampled utilizing a 36 × 36 × 1 **k**-mesh in the Monkhorst-Pack scheme. The thermal stability of monolayer B₂C was examined by performing ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations at 300 K with a time step of 1 fs using CP2K software⁴⁷.

To visualize the results, we have used the Gnuplot (version 5.4.2)⁴⁸ and Vesta (version 3.5.7) software⁴⁹.

Data availability

Correspondence and requests for materials should be addressed to A.P.D.

Received: 5 April 2022; Accepted: 28 June 2022

Published online: 06 July 2022

References

- Chen, H. *et al.* Progress in electrical energy storage system: a critical review. *Prog. Nat. Sci.* **19**, 291–312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014> (2009).
- Zhou, Y. & Li, J. Theoretical predication of a two-dimensional structure of non-layered ScC as an excellent electrode material for rechargeable Na-ion battery. *Appl. Surf. Sci.* **462**, 417–422. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.138> (2018).
- Wu, Y., Li, H. & Hou, J. A first-principle study of FeB6 monolayer as a potential anode material for Li-ion and Na-ion batteries. *Comput. Mater. Sci.* **190**, 110273. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110273> (2021).
- Wang, Y. *et al.* Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: a review. *J. Power Sources* **286**, 330–345. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.164> (2015).
- Chen, W., Liang, J., Yang, Z. & Li, G. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond. *Energy Proc.* **158**, 4363–4368. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.783> (2019).
- Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. & Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/C1EE01598B> (2011).
- Khan, A. *et al.* Atomically thin nanosheets confined in 2D heterostructures: metal-ion batteries prospective. *Adv. Energy Mater.* **11**, 2100451. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100451> (2021).
- Wang, Y. *et al.* Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.* **4**, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.04.001> (2016).
- Hussain, T., Olsson, E., Alhameedi, K., Cai, Q. & Karton, A. Functionalized two-dimensional nanoporous graphene as efficient global anode materials for Li-, Na-, K-, Mg-, and Ca-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **124**, 9734–9745. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01216> (2020).
- Li, M. *et al.* Design strategies for nonaqueous multivalent-ion and monovalent-ion battery anodes. *Nat. Rev. Mater.* **5**, 276–294. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0166-4> (2020).
- Dong, Y. *et al.* 2D-VN2 MXene as a novel anode material for Li, Na and K ion batteries: insights from the first-principles calculations. *J. Colloid Interface Sci.* **593**, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.018> (2021).
- Li, D., Chen, X., Xiang, P., Du, H. & Xiao, B. Chalcogenated-Ti3C2X2 MXene (X=O, S, Se and Te) as a high-performance anode material for Li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* **501**, 144221. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144221> (2020).
- Durajski, A. P., Gruszka, K. M. & Niegodajew, P. First-principles study of a substitutionally doped phosphorene as anode material for na-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* **532**, 147377. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147377> (2020).
- Hu, J. *et al.* 2D electrides as promising anode materials for Na-ion batteries from first-principles study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 24016–24022. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06847> (2015).
- Xu, J. *et al.* 2D frameworks of C2N and C3N as new anode materials for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* **29**, 1702007. <https://doi.org/10.1002/adma.201702007> (2017).
- Durajski, A. P., Gruszka, K. M. & Niegodajew, P. The influence of heteroatom doping on local properties of phosphorene monolayer. *Sci. Rep.* **11**, 18494. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98014-8> (2021).
- Zhang, L., Wang, W. A., Lu, S. & Xiang, Y. Carbon anode materials: a detailed comparison between Na-ion and K-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* **11**, 2003640. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003640> (2021).
- Liang, M. & Zhi, L. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem.* **19**, 5871–5878. <https://doi.org/10.1039/B901551E> (2009).
- Liu, Q. *et al.* Carbon excess C3N: a potential candidate as Li-ion battery material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 37135–37141. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14183> (2018).
- Guo, G. *et al.* Metallic two-dimensional C3N allotropes with electron and ion channels for high-performance Li-ion battery anode materials. *Appl. Surf. Sci.* **518**, 146254. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146254> (2020).
- Jana, S., Thomas, S., Lee, C. H., Jun, B. & Lee, S. U. Rational design of a PC3 monolayer: a high-capacity, rapidly charging anode material for sodium-ion batteries. *Carbon* **157**, 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.086> (2020).
- Zhang, J. *et al.* Two-dimensional single-layer PC6 as promising anode materials for Li-ion batteries: the first-principles calculations study. *Appl. Surf. Sci.* **510**, 145493. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145493> (2020).
- Dai, J., Li, Z., Yang, J. & Hou, J. A first-principles prediction of two-dimensional superconductivity in pristine B2C single layers. *Nanoscale* **4**, 3032–3035. <https://doi.org/10.1039/C2NR12018F> (2012).
- Yu, X. *et al.* Metallic B2C monolayer as a promising anode material for Li/Na ion storage. *Chem. Eng. J.* **406**, 126812. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126812> (2021).
- Cheng, Z. *et al.* Pentagonal B2C monolayer with extremely high theoretical capacity for Li-/Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 6278–6285. <https://doi.org/10.1039/D0CP06363K> (2021).
- Wu, X., Pei, Y. & Zeng, X. C. B2C graphene, nanotubes, and nanoribbons. *Nano Lett.* **9**, 1577–1582. <https://doi.org/10.1021/nl803758s> (2009).
- Zhou, P., Ma, Z. S. & Sun, L. Z. Coexistence of open and closed type nodal line topological semimetals in two dimensional B2C. *J. Mater. Chem. C* **6**, 1206–1214. <https://doi.org/10.1039/C7TC05095J> (2018).
- Mortazavi, B., Rahaman, O., Ahzi, S. & Rabczuk, T. Flat borophene films as anode materials for Mg, Na or Li-ion batteries with ultra high capacities: A first-principles study. *Appl. Mater. Today* **8**, 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.04.010> (2017).
- Zhang, J. *et al.* Graphene-like carbon-nitrogen materials as anode materials for Li-ion and Mg-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* **487**, 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.155> (2019).
- Wang, Y. *et al.* Metallic VO2 monolayer as an anode material for Li, Na, K, Mg or Ca ion storage: a first-principle study. *RSC Adv.* **8**, 10848–10854. <https://doi.org/10.1039/C8RA00861B> (2018).
- Han, X., Liu, C., Sun, J., Sendek, A. D. & Yang, W. Density functional theory calculations for evaluation of phosphorene as a potential anode material for magnesium batteries. *RSC Adv.* **8**, 7196–7204. <https://doi.org/10.1039/C7RA12400G> (2018).
- Benzidi, H. *et al.* Arsenene monolayer as an outstanding anode material for (Li/Na/Mg)-ion batteries: density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 19951–19962. <https://doi.org/10.1039/C9CP03230D> (2019).
- Mortazavi, B., Dianat, A., Rahaman, O., Cuniberti, G. & Rabczuk, T. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study. *J. Power Sources* **329**, 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109> (2016).
- Cao, Y. *et al.* Boron carbide hexagonal monolayer as promising anode material for magnesium-ion batteries. *Inorg. Chem. Commun.* **133**, 108888. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108888> (2021).
- Xiao, C., Tang, X., Peng, J. & Ding, Y. Graphene-like BSi as a promising anode material for Li- and Mg-ion batteries: A first principle study. *Appl. Surf. Sci.* **563**, 150278. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150278> (2021).
- Jing, Y., Zhou, Z., Cabrera, C. R. & Chen, Z. Metallic VS2 monolayer: a promising 2D anode material for lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25409–25413. <https://doi.org/10.1021/jp410969u> (2013).
- Cakir, D., Sevik, C., Gulseren, O. & Peeters, F. M. Mo2C as a high capacity anode material: a first-principles study. *J. Mater. Chem. A* **4**, 6029–6035. <https://doi.org/10.1039/C6TA01918H> (2016).
- Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y. & Shenoy, V. B. Ti3C2 MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 11173–11179. <https://doi.org/10.1021/am501144q> (2014).
- Saeed, M. H. *et al.* Molybdenum carbide nano-sheet as a high capacity anode material for monovalent alkali metal-ion batteries-theoretical investigation. *Phys. Lett. A* **384**, 126688. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126688> (2020).

40. Lindstrom, H. *et al.* Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films. *J. Phys. Chem. B* **101**, 7717–7722. <https://doi.org/10.1021/jp970490q> (1997).
41. Olson, C. L., Nelson, J. & Islam, M. S. Defect chemistry, surface structures, and lithium insertion in anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **110**, 9995–10001. <https://doi.org/10.1021/jp057261l> (2006).
42. Wang, C. *et al.* Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat. Chem.* **5**, 1042–1048. <https://doi.org/10.1038/nchem.1802> (2013).
43. Parr, R. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1989).
44. Giannozzi, P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502> (2009).
45. Giannozzi, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79> (2017).
46. Grimme, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495> (2006).
47. Kühne, T. D. *et al.* Cp2k: an electronic structure and molecular dynamics software package - quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **152**, 194103. <https://doi.org/10.1063/5.0007045> (2020).
48. Williams, T. & Kelley, C. Gnuplot 5.4: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net> (2022).
49. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Cryst.* **41**, 653–658. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016> (2008).

Acknowledgements

This research was supported in part by PLGrid Infrastructure.

Author contributions

All authors contributed equally to this work.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to A.P.D.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2022

V.4 A4: Comparing C₃N and C₃B anode materials with graphene using DFT calculations

W artykule „Comparing C₃N and C₃B Anode Materials with Graphene Using DFT Calculations” przeprowadzono analizę porównawczą materiałów anodowych opartych na węglu, w tym C₃N i C₃B, z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT) i metod ab initio dynamiki molekularnej (AIMD). W badaniach skonstruowano dwuwarstwowe systemy czystego grafenu oraz grafenu modyfikowanego przez substytucję atomów węgla atomami boru lub azotu. Optymalizacja strukturalna przeprowadzona za pomocą programu Quantum Espresso wykazała, że odległość między warstwami wynosi 3.6382 Å dla C₃B, 3.5185 Å dla grafenu i 3.3661 Å dla C₃N. Wartości energii wiązania dla badanych układów wynosiły odpowiednio: $E_{b,bilayer} = -0.0929$ Ry dla C₃B, $E_{b,bilayer} = -0.0864$ Ry dla grafenu i $E_{b,bilayer} = -0.0745$ Ry dla C₃N. Interkalacja jonami litu i sodu w miejscach pustych prowadziła do zmian odległości między warstwami. W przypadku C₃B, odległość po interkalacji litu zmniejszyła się do 3.6062 Å, a po interkalacji sodu wzrosła do 4.3393 Å. Dla grafenu, po interkalacji litu odległość wzrosła do 3.5991 Å, a po interkalacji sodu do 4.8443 Å. Badania struktury elektronowej wykazały, że grafen monowarstwowy jest półmetalem z tzw. Dirac’owskim stożkiem przy poziomie Fermiego, natomiast grafen dwuwarstwowy ma charakter metaliczny. Systemy z borem lub azotem wykazują charakter półprzewodnikowy z niewielką przerwą energetyczną. Dynamika molekularna AIMD przeprowadzona przy użyciu programu CP2K potwierdziła stabilność wszystkich czystych materiałów w temperaturze pokojowej. Po interkalacji, materiał C₃B wykazuje największą stabilność dla litu i sodu. Odległość między warstwami dla C₃B zmniejszyła się o 0.88% po interkalacji litem, a wzrosła o 19% po interkalacji sodem. Dla grafenu, odległość między warstwami wzrosła nieznacznie o 2.3% po interkalacji litem, natomiast po interkalacji sodem wzrosła znacząco o 37.7%. W przypadku materiału C₃N ze względu na znaczną degradację struktury w trakcie procesu relaksacji nie możliwe było uzyskanie ostatecznych współrzędnych po interkalacji. Ponieważ interkalacja powodowała rozbicie struktury atomowej materiału tj. zrywanie wiązań i w konsekwencji niemożność osiągnięcia stabilnego energetycznie stanu struktury, sugeruje to, że materiał ten nie może być potencjalnym materiałem anodowym. Substytucja co czwartego atomu węgla borem może poprawić właściwości fizyczne anody zarówno dla elektrolitów litowych, jak i sodowych. Wyniki badań sugerują, że modyfikowane struktury grafenowe, szczególnie C₃B, mają potencjał jako materiały anodowe w bateriach, podczas gdy C₃N ze względu na brak stabilności po interkalacji, nie spełnia wymagań dla tych zastosowań.

Comparing C₃N and C₃B Anode Materials with Graphene Using DFT Calculations

G.T. KASPRZAK*

Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, Armii Krajowej Ave. 19, 42-200 Czestochowa, Poland

Doi: [10.12693/APhysPolA.144.402](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.144.402)

*e-mail: grzegorz.kasprzak@pcz.pl

The growing demand for lithium, which is essential for the production of batteries, has led to a significant rise in the price of lithium. The quest for novel materials that could enhance battery performance has thus become a key challenge for scientists. In this regard, the author conducted a comparative analysis of materials based on graphene, using density functional theory and *ab initio* molecular dynamics methods. The materials considered for comparison include graphene, C₃B, and C₃N. For the calculations, two-layer systems of pristine graphene and graphene modified by substituting carbon atoms with boron and nitrogen were constructed. The stability of these systems was examined using the Quantum Espresso and CP2K software at 0 K and 300 K, respectively. In the search for an alternative to lithium, systems incorporating sodium and lithium intercalated between graphene layers were also included in the comparison.

topics: C₃N, C₃B and graphene, electronic properties, electrode materials, density functional theory (DFT) calculations

1. Introduction

The use of density functional theory (DFT) calculations has increasingly demonstrated its efficacy across various scientific domains, encompassing the modeling of biological systems and the exploration of novel superconductors [1, 2], and the identification of anode materials [3, 4]. In the pursuit of discovering new materials, two-dimensional materials have garnered significant attention. Notably, graphene [5], phosphorene [6–8], borophene [9], silicene [10], among others, have emerged as the most prominent examples. Employing atomic-scale modeling facilitates the exceptional opportunity to investigate and assess the stability of materials. In this study, a comparative analysis was conducted on pristine graphene and C₃N and C₃B — two graphene-like structures. The examination of the C₃N bilayer serves as a continuation of previous research on the C₃N monolayer, employing first-principles DFT calculations [11]. Notably, the study reveals the preference of Li and Na atoms to occupy the hollow sites. Within this article, comparative investigation of graphene-based materials will be presented. *Ab initio* molecular dynamics (AIMD) calculations were applied to single- and double-layer C₃B, graphene, and C₃N systems. The exploration of graphene materials is undertaken within the context of their potential as electrode materials in batteries. Hence, a comparison of these materials' properties, specifically with regard to the incorporation

of lithium and sodium ions, is indispensable. The Quantum Espresso (QE) program was utilized to calculate the geometric aspects of the structures, while the CP2K program assessed their stability at a temperature of 300 K.

2. Computational methods

To study the electronic properties of the investigated material, first-principles calculations are performed within the framework of density-functional theory (DFT) [12] as implemented in the Quantum Espresso package [13]. The generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) is used for the exchange-correlation functional together with the projector-augmented wave (PAW) method. A vacuum of 20 Å was applied along the *z*-axis to prevent interlayer interactions from the periodic images. Van der Waals forces were taken into account in the simulation. Values of *ecutrho* = 50, *ecutwfc* = 500 and *k*-points = (18,18,1) in the QE calculations were taken. Figure 1 shows the visualization of the investigated bilayer structures.

3. Results and discussion

The crystal structure of the C₃B, graphene, and C₃N monolayer has *P6/mmm* symmetry with a hexagonal lattice. As with graphene, C₃B and C₃N

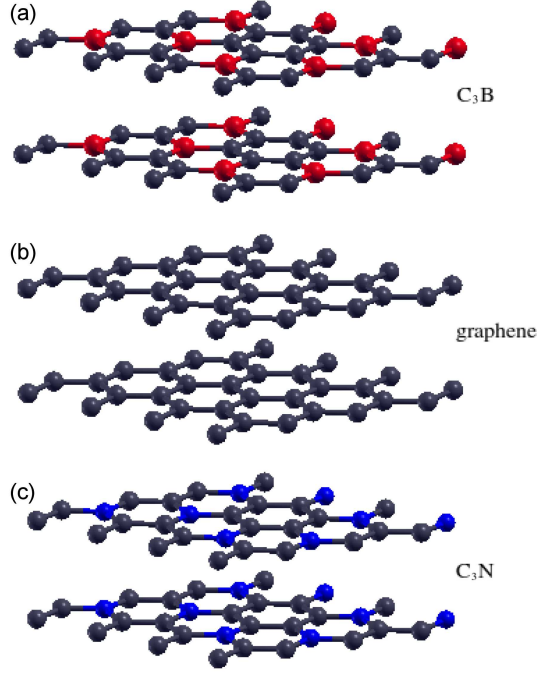


Fig. 1. Visualization of investigated bilayer materials: (a) C_3B , (b) graphene, and (c) C_3N .

have a flat structure because all B, C, and N atoms are sp^2 hybridized. In order to determine the geometry of the systems, basic cells containing a single layer of the tested materials were relaxed. In the next step, a two-layer system was created for each of the tested materials. The relaxation results of two layers with 8 atoms in the layer, and a total of 16 atoms in the cell, gave us distances between layers equal 3.6382 Å, 3.5185 Å, and 3.3661 Å for C_3B , graphene, and C_3N , respectively. Once the final coordinates of the pristine bilayer were found, the systems were intercalated with four Li/Na atoms per cell put in the hole sites. The most important parameter describing materials is binding energy. To determine the stability of the tested pristine bilayers, the binding energy value was calculated according to the following formula

$$E_{b.bilayer} = E_{bilayer} - 2E_{monolayer}. \quad (1)$$

The binding energy of Li and Na atoms between the layers was calculated as follows

$$E_{b.Li/Na} = E_{bilayer.Li/Na} - E_{bilayer} - 4E_{Li/Na}. \quad (2)$$

According to the definitions of binding energies, the negative value of binding energy suggests that the presented bilayer systems are energetically more favorable and stable at temperature 0 K. Table I contains all relevant calculations from the point of view of stability and degeneracy. After Li intercalation, the distance decreases slightly for C_3B and increases slightly for graphene. Na intercalation causes a significant increase in the distance between the layers for both C_3B (19.27%) and graphene (37.68%).

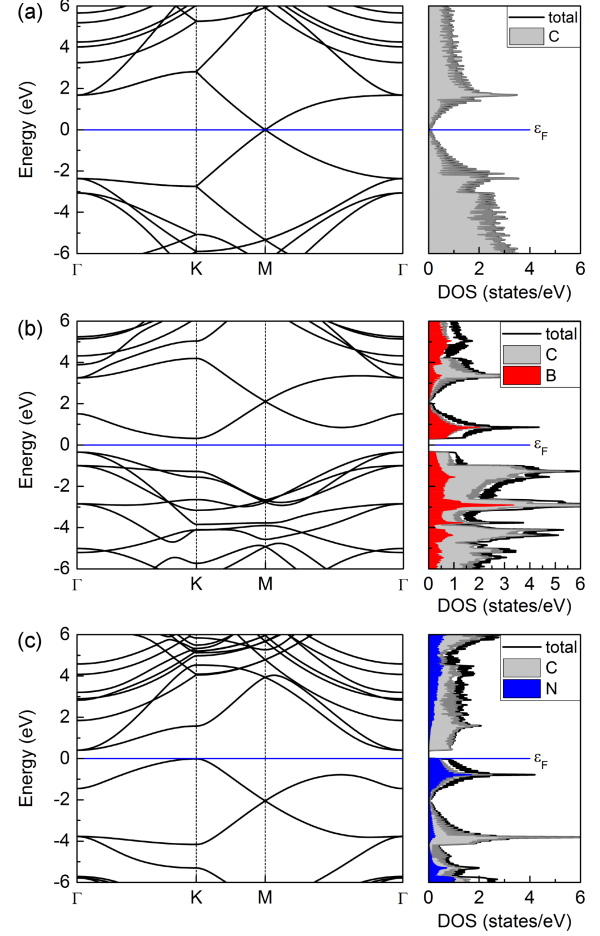


Fig. 2. Electronic band structure with partial density of states (DOS) along the Γ -K-M- Γ high-symmetry line for monolayers: (a) graphene, (b) C_3B , (c) C_3N .

TABLE I

The calculated binding energies ($E_{b.bilayer}$, $E_{b.Li}$, and $E_{b.Na}$) and interlayer distance (d) for pristine bilayer systems and for systems after intercalation by Li/Na atoms.

	C_3B	graphene	C_3N
$E_{b.bilayer}$ [Ry]	-0.0929	-0.0864	-0.0745
$E_{b.Li}$ [Ry]	-0.7792	-0.2324	no data avail.
$E_{b.Na}$ [Ry]	-0.2133	0.3149	no data avail.
$d_{pristine}$ [Å]	3.6382	3.5185	3.3661
$d_{int.Li}$ [Å]	3.6062	3.5991	no final coord.
$d_{int.Na}$ [Å]	4.3393	4.8443	no final coord.

Nitrided graphene C_3N can be excluded as a potential anode material because, after Li/Na intercalation, final coordinates were not found.

Calculations of the density of electronic states and the energy gap were made in order to answer the question of whether the investigated structures belong to insulators, semiconductors, semimetals or conductors. That is shown in Fig. 2 and Fig. 3

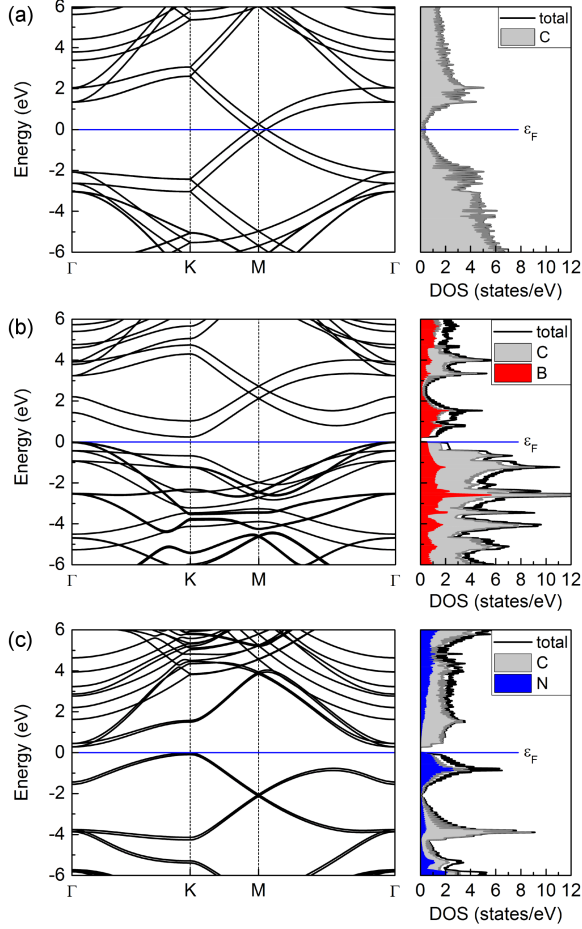


Fig. 3. Electronic band structure with partial density of states (DOS) along the Γ -K-M- Γ high-symmetry line for bilayers: (a) graphene, (b) C_3B , (c) C_3N .

for monolayer and bilayer pristine systems, respectively. As we see, monolayer graphene is semimetal with a Dirac cone at the Fermi level, while bilayer graphene presents a metal character. When it comes to systems with boron or nitrogen, we are dealing with semiconductors with a small band gap.

To explain dynamic stability at room temperature, all materials were investigated with CP2K. Calculations were made for pristine bilayer systems and after Li/Na intercalation. The kinetic energies as a function of time are presented in Fig. 4. All pristine materials show structural stability at room temperature. After intercalation, the C_3B material shows the greatest stability for both lithium and sodium.

4. Conclusions

First-principles calculations based on density functional theory have been carried out to investigate the potential of anode material of two C_3B layers, graphene, and a C_3N system with intercalation

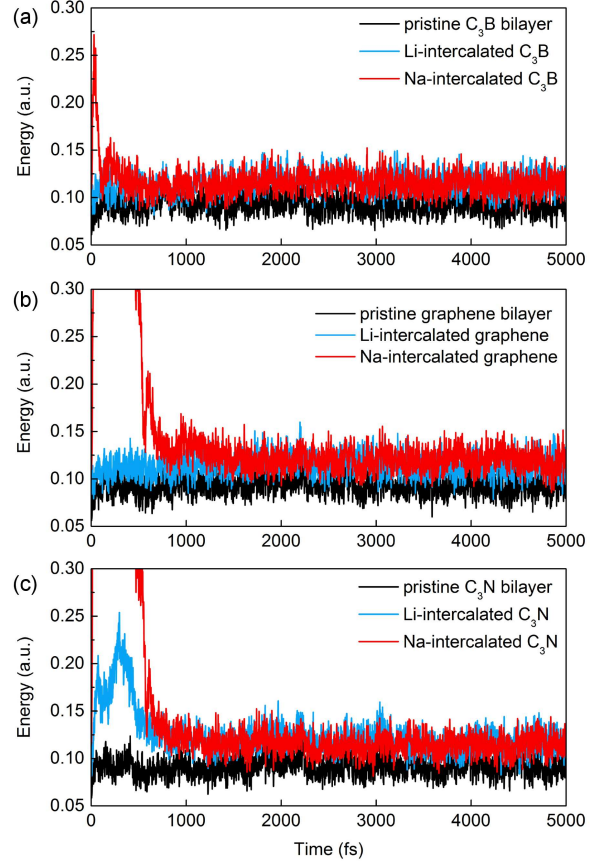


Fig. 4. Kinetic energy of (a) pristine and intercalated C_3B bilayer, (b) pristine and intercalated graphene bilayer, and (c) pristine and intercalated C_3N bilayer as a function of time.

of Li and Na atoms. As Quantum Espresso calculations show, all bilayer pristine systems are stable at 0 K. AIMD calculations confirm the stability of pristine at room temperature. In addition, AIMD calculations showed an interesting fact of layer shifting in the case of graphene and C_3B , while C_3N shows a strong attraction between the layers. The distance between the layers is the greatest for the system with boron and the smallest for the one with nitrogen. After Li/Na intercalation, nitrogen systems do not return final coordinates, so the lowest energy ground state cannot be found. In the case of the C_3B system, after lithium intercalation, the distance between the layers slightly decreases by 0.88%, while after intercalation with sodium it significantly increases by 19%. For graphene after lithium intercalation, the increase in the distance between the layers is insignificant by 2.3%, sodium intercalation causes a significant increase in the distance between graphene layers by 37.7%. In the case of the C_3N material, it can be excluded as a potential material in the context of anode construction. In turn, replacing one in four carbon atoms with boron can improve the physical properties of the anode for both lithium and sodium electrolytes.

Acknowledgments

This research was supported in part by PLGrid Infrastructure.

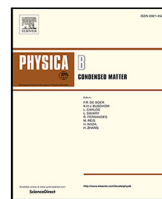
References

- [1] A.P. Durajski, R. Szczęśniak, Y. Li, C. Wang, J.-H. Cho, *Phys. Rev. B* **101**, 214501 (2020).
- [2] A.P. Durajski, R. Szczesniak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 25070 (2021).
- [3] G.T. Kasprzak, R. Szczesniak, A.P. Durajski, *Comput. Mater. Sci.* **225**, 112194 (2023).
- [4] A.P. Durajski, G.T. Kasprzak, *Physica B* **660**, 414902 (2023).
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [6] A.P. Durajski, K.M. Gruszka, P. Niegodajew, *Appl. Surf. Sci.* **532**, 147377 (2020).
- [7] A. Khandelwal, K. Mani, M.H. Karigerasi, I. Lahiri, *Mater. Sci. Eng. B* **221**, 17 (2017).
- [8] M. Alidoust, M. Willatzen, A.-P. Jauho, *Phys. Rev. B* **99**, 125417 (2019).
- [9] A.J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly et al., *Science* **350**, 1513 (2015).
- [10] H. Oughaddou, H. Enriquez, M.R. Tchalala, H. Yildirim, A.J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M. Ait Ali, A. Kara, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 46 (2015).
- [11] G.T. Kasprzak, K.M. Gruszka, A.P. Durajski, *Acta Phys. Pol. A* **139**, 621 (2021).
- [12] R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford 1989.
- [13] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).

V.5 A5: Swelling effect of 2D BC₇ anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems

W artykule zatytułowanym „Swelling effect of 2D BC₇ anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems” przeprowadziliśmy badania nad efektem pęcznienia dwuwymiarowego materiału BC₇ w celu wykorzystania go jako anody dla baterii litowo-, sodowo- i magnezowo-jonowych, wykorzystując obliczenia z pierwszych zasad oparte na teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). W tym celu zoptymalizowaliśmy geometrie struktur BC₇ i obliczyliśmy ich właściwości elektronowe. Tym razem w celu zbadania stabilności dynamicznej oprócz metod dynamiki molekularnej wprowadziliśmy komplementarną metodę i przeprowadziliśmy obliczenia struktury fononowej materiału. Widma fononowe potwierdziły dynamiczną stabilność monowarstwowych i dwuwarstwowych struktur BC₇. Następnie zbadano interkalację atomów Li, Na i Mg pomiędzy dwiema warstwami BC₇. Wyniki obliczeń ujawniły silny efekt pęcznienia spowodowany wnikaniem atomów Na i Mg w przestrzeń międzywarstwową BC₇. Dla interkalacji Na zaobserwowaliśmy 53.2% rozszerzenie objętości (z 2.99 Å do 4.58 Å), a dla Mg aż 124.1% (z 2.99 Å do 6.70 Å). Tak duże rozszerzenie objętości czyni BC₇ nieodpowiednim materiałem anodowym dla baterii sodo- i magnezowo-jonowych. Z drugiej strony, interkalacja Li powoduje znacznie mniejsze rozszerzenie objętości o 19.4% (do 3.57 Å). Obliczenia energii formowania wykazały, że najbardziej stabilna konfiguracja zawiera sześć atomów Li w strukturze dwuwarstwowej BC₇. Dla pełnego procesu litowania (sześć atomów Li skoncentrowanych w pozycjach międzywarstwowych) BC₇ może zapewnić wysoką teoretyczną pojemność 423.69 mAh/g na jedną warstwę, co przewyższa pojemność komercyjnie stosowanego grafitu (372 mAh/g). Wykorzystując metodę CI-NEB, obliczono bariery energetyczne dla dyfuzji jonów Li. Najniższa bariera dyfuzji wyniosła 0.67 eV, co jest wartością niższą niż dla innych znanych materiałów anodowych, takich jak SiC (0.7 eV) czy fosforen (0.76 eV). Niska bariera migracji atomów Li na powierzchni elektrony między dwiema warstwami BC₇ zapewnia wydajną dyfuzję jonów Li. Obliczono również napięcie obwodu otwartego (OCV) dla różnych stężeń Li. Średnie OCV wyniosło 1.7 V, co jest porównywalne z komercyjnymi materiałami anodowymi, takimi jak TiO₂ (1.5-1.8 V). Symulacje ab-initio dynamiki molekularnej (AIMD) wykazały, że dwuwymiarowy BC₇ interkalowany atomami Li wykazuje wysoką stabilność termiczną w temperaturze 300 K. Podsumowując, badania wykazały, że dwuwymiarowy BC₇ jest obiecującym materiałem anodowym dla baterii litowo-jonowych, oferującym wysoką pojemność teoretyczną, niskie bariery dyfuzji dla atomów Li oraz dobrą stabilność termiczną. Jednocześnie BC₇ nie nadaje się jako materiał anodowy dla baterii sodo- i magnezowo-jonowych ze względu na zbyt duże rozszerzenie objętości podczas interkalacji.

Wkład autora: Przeprowadzenie obliczeń numerycznych (struktury elektronowe, fononowe oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze), udział w analizie teoretycznej, dyskusja uzyskanych wyników, opracowanie części wykresów, częściowe przygotowanie manuskryptu i praca nad jego finalną wersją, udział w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.



Swelling effect of 2D BC₇ anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems

Artur P. Durajski^{*}, Grzegorz T. Kasprzak

Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, Ave. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

BC₇
Electronic properties
Anode material
DFT calculations

ABSTRACT

The development of high-performance metal-ion batteries mainly focuses on searching for high-capacity anodes but neglects the volume expansion effect of the materials during the charge/discharge process. Using the first-principles calculation method, we examine the efficacy of bilayer BC₇ as an anode material for Li/Na/Mg-ion batteries. Our results illustrate a strong swelling effect caused by the penetration of Na and Mg atoms into the interlayer space of BC₇, which is responsible for a large volume expansion and renders the BC₇ anodes unsuitable for Na- and Mg-ion batteries. On the other hand, intercalation of Li into the BC₇ structure could deliver an acceptable volume expansion of the 2D anode and a theoretical capacity of 423.69 mAh/g, which is higher than that of commonly used anodes for Li-ion batteries.

1. Introduction

Low-cost, high-performance, and environmentally friendly energy storage devices are in increasing demand due to economic and environmental concerns [1,2]. Nowadays, lithium-ion batteries (LIBs) based on graphite anodes are commonly used in electronic devices like computers, mobile phones, and electric cars [3]. However, the theoretical maximum capacity of graphite is limited to 372 mAh/g, and the practical specific capacity is around 350 mAh/g, which falls short of the requirements for ultra-high energy density devices [4]. Moreover, due to the high cost, deficiency of lithium resources, and uneven geographical distribution, researchers have turned their attention to low-cost alternatives to LIBs, such as sodium-ion batteries (SIBs) and magnesium-ion batteries (MIBs) [5]. An essential advantage of Na and Mg over Li is their abundance in the Earth's crust, being at least four orders of magnitude higher than that of Li [6]. Moreover, Na and Mg metals are easy to produce and have minimal safety concerns. Nonetheless, designing an anode material that can operate with Na- and Mg-ion electrolytes is a major obstacle to their commercial application in energy storage systems. In this regard, searching for new promising anode materials with robust electrochemical performance is of significant importance [7–9].

In recent years, significant efforts have been devoted to the theoretical and experimental investigation of two-dimensional (2D) materials, including graphene [10,11], phosphorene [12–16], borophene [17, 18], transition metal dichalcogenides [19], MXenes [20], and others [21–25]. These materials hold tremendous potential for practical

applications in energy storage systems, thanks to their large specific surface areas, numerous active sites, and excellent ion transport rates [21]. However, despite their promise, several challenges still need to be addressed before their widespread adoption, such as the difficulty in synthesizing high-quality, large-scale samples, their poor environmental stability, and the tendency for 2D electrode materials to expand and contract during charge/discharge cycles, leading to performance degradation [26].

Recently, two-dimensional B-C phases, including B₂C, BC₂, BC₃, and BC₇, have been extensively studied using first-principles methods [27–30]. Since boron and carbon are lightweight elements, B-C systems are expected to have a high theoretical capacity for metal-ion batteries. For example, Yu et al. found that the maximum theoretical capacity of B₂C for LIBs/NIBs can reach up to 1596 mAh/g [29]. Das et al. demonstrated that uniformly doped BC₂ has a remarkably high capacity of 1667 (1026) mAh/g within the optimal Li adsorption energy limit for one-sided (two-sided) lithiation [31]. Belasfar et al. reported that the capacities of BC₃ for Li-ion and Na-ion batteries are 883 mAh/g and 578 mAh/g, respectively [27].

In this study, we investigate the swelling effect and thermal stability of the BC₇ bilayer and assess its suitability as an anode material for rechargeable Li/Na/Mg-ion batteries using first-principles DFT computations. Unlike most studies in this area, which calculate the physical properties of anode materials based on configurations where atom layers are adsorbed on each side of the 2D surface, we adopt a more realistic approach by intercalating atoms between two adjacent BC₇ layers in a regular manner.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: artur.durajski@pcz.pl (A.P. Durajski).

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414902>

Received 16 February 2023; Received in revised form 7 April 2023; Accepted 14 April 2023

Available online 20 April 2023

0921-4526/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

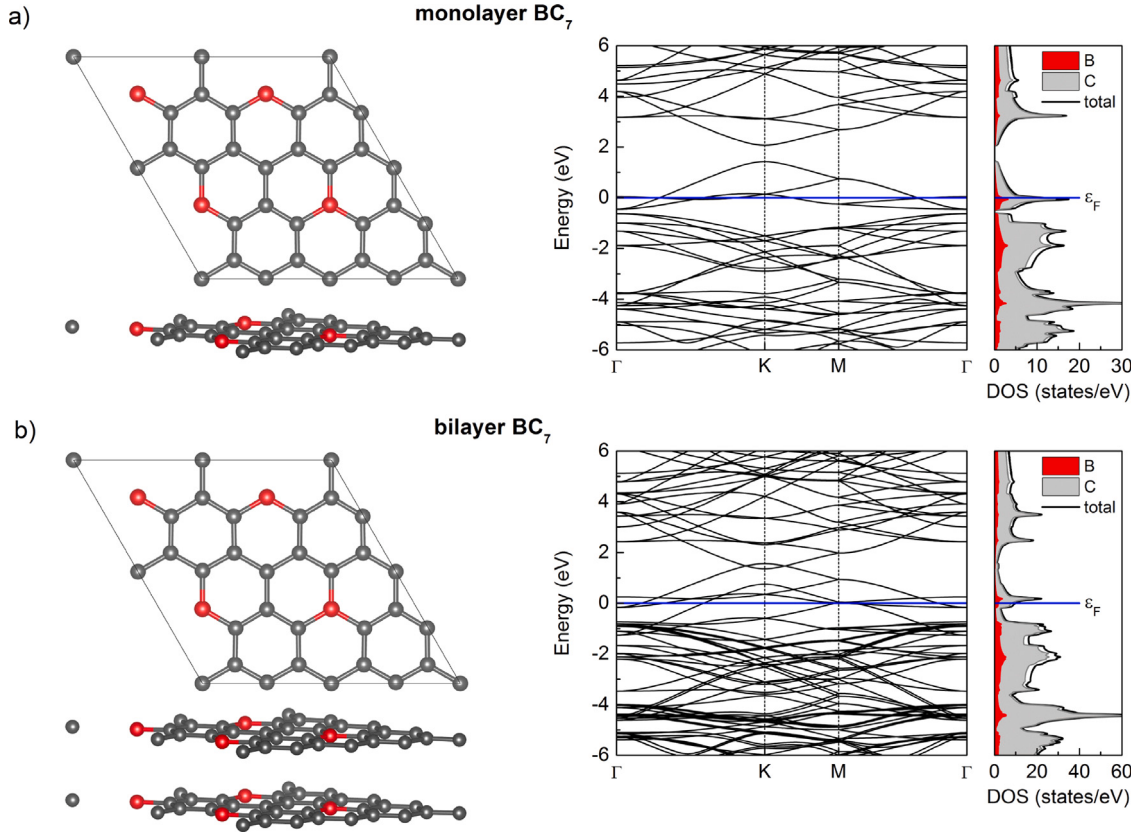


Fig. 1. Crystal structure (top view and overall view), and the electronic band structure of BC_7 supercell along the Γ -K-M- Γ high-symmetry line, together with the total and partial density of states for (a) monolayer BC_7 and (b) bilayer BC_7 . The Fermi level ε_F is set to zero.

Our results show that the severe swelling effect caused by the penetration of Na and Mg atoms into the interlayer space of BC_7 leads to a large volume expansion that renders BC_7 unsuitable as anodes for Na- and Mg-ion batteries.

2. Computational methods

The first principle calculation based on density-functional theory (DFT) was performed using the Quantum Espresso package [32,33]. The generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) was used for the exchange–correlation functional together with the projector-augmented wave (PAW) method. The charge density and kinetic energy cut-off were set to 360 Ry and 45 Ry respectively. To avoid the interaction between periodic layers, a vacuum of 20 Å in the z -direction was introduced while the structure has periodicity in the x - y direction. The Van der Waals (VdW) interaction with a DFT-D correction of Grimme was considered [34]. Monkhorst pack k -point grid of $36 \times 36 \times 1$ was utilized for the structural optimization and band structure computation. For the calculation of phonon properties, we applied density-functional perturbation theory (DFPT) [35] with a $6 \times 6 \times 1$ grid of q -points. Moreover, the thermal stability of the BC_7 bilayer was examined by performing ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations at 300 K with a time step of 1 fs using CP2K software [36].

3. Results and discussion

The physical properties of materials depend heavily on the parameters of their optimized crystal structures. During the geometric optimization of BC_7 , both lattice constants and atomic positions are fully relaxed by using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) quasi-Newton algorithm [37] until the residual forces acting on the

atoms remain smaller than $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ and the total energy change is smaller than 10^{-5} eV . The optimized in-plane lattice and bond angle of the 2×2 supercell of BC_7 monolayer presented in Fig. 1(a) is $10.08 \text{ \AA}$ and 120° , respectively, which is in good agreement with the previous reports [28,31,38]. The layer-to-layer distance of the AA stacking pattern for the pristine BC_7 bilayer shown in Fig. 1(b) is determined to be $2.99 \text{ \AA}$. Our analysis has focused exclusively on the AA stacking configuration, where the mirror atoms of two adjacent layers have identical lateral positions. This is because the AB stacking arrangement, where half of the atoms are positioned directly over the center of a hexagon in the lower layer while the remaining atoms occupy positions above atoms in the lower layer, results in unfavorable energetic consequences. As the system undergoes the process of relaxation, the AB stacking configuration transforms to the AA stacking arrangement, indicating that the latter is energetically more favorable.

The calculated electronic band structures of monolayer and bilayer BC_7 are shown in Fig. 1. The obtained results clearly indicate the metallic nature of the investigated materials. Moreover, in the obtained results of the calculated density of states, we can see that in the case of the monolayer BC_7 , a clear peak just below the Fermi level, shifts slightly above the Fermi level for a bilayer system. This means an increase in the availability of possible energy states for intercalated ions in a bilayer system.

The calculated phonon dispersions of monolayer and bilayer BC_7 shown in Fig. 2 reveal no imaginary phonon modes, indicating that these hexagonal structures are dynamically stable. From the projected phonon density of states, the phonons in the whole frequency range mainly originate from the vibrations of B atoms. This is directly related to the fact that the unit cell of monolayer BC_7 is formed by one B atom and seven C atoms.

As shown in Fig. 3(a) for a metal atom intercalated between two BC_7 layers, there are six possible intercalation sites: bridge site on the

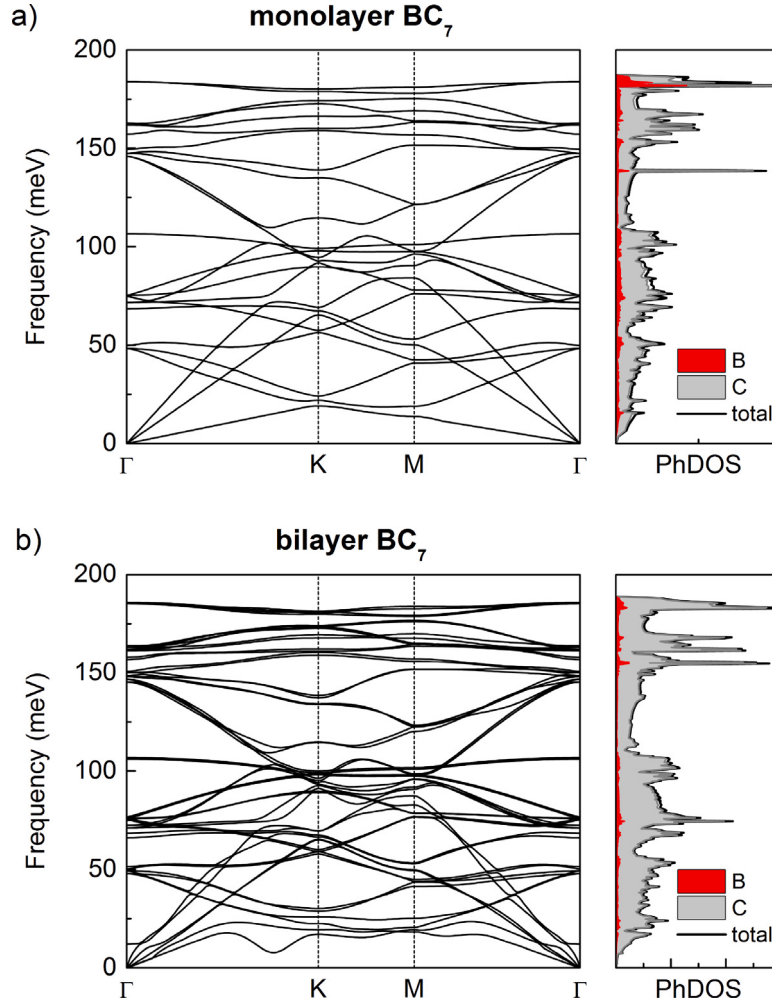


Fig. 2. Calculated phonon dispersions and projected phonon density of states (PhDOS) of (a) monolayer BC_7 and (b) bilayer BC_7 .

C–B or C–C bond, on top of the center of the hexagonal hollow site C–B or C–C ring, and on top of the B or C atom. For each intercalation site, a geometry optimization was performed. As we can see in Fig. 3(b)–(d), for intercalant (Li, Na, and Mg), energetically the most favorable are hole positions (Hole C–B and Hole C–C). It should be noted that we have presented results only for four intercalation configurations because atoms from positions Bridge C–B moved to Hole C–B and from position Top C moved to Bridge C–C during the optimization procedure. It means that these two initial positions are energetically the most unfavorable.

The intercalation energies of Li, Na, or Mg atoms for all four intercalation sites presented in Fig. 3(b)–(d) were calculated using the following formula:

$$E_{\text{int}} = E_{BC_7+M} - E_{BC_7} - E_M, \quad (1)$$

where E_{BC_7} is the total energy of pristine BC_7 bilayer, E_M is the energy of a single metal atom ($M = \text{Li, Na or Mg}$) in the bulk structure and E_{BC_7+M} means the total energy of Li-, Na-, or Mg-intercalated BC_7 . All calculated intercalation energies collected in Table 1 are negative which means that the Li, Na and Mg intercalation processes are energetically favorable. Moreover, E_{int} proves the favorable placement of Li, Na, and Mg atoms on Hole C–B and Hole C–C sites during the charging process. The presence of boron in the structure of the investigated material reduces energy and facilitates the movement of ions. Boron has the configuration $1s^2, 2s^2, 2p^1$ and electronegativity 2.04, while carbon has one more electron in the configuration $1s^2, 2s^2, 2p^2$ and electronegativity of 2.55. Moreover, considering their

Table 1

Intercalation energy (in eV) of the most favorable sites for Li, Na and Mg atoms between bilayer BC_7 .

	Bridge C–C	Hole C–B	Hole C–C	Top B
Li	–0.786	–1.094	–1.031	–0.826
Na	–0.842	–0.987	–0.945	–0.882
Mg	–1.824	–2.546	–2.234	–2.195

oxidation states, we can state that in the process of ion intercalation, boron more readily shares electrons than carbon. These assumptions are confirmed, for example, by the calculated total energy for Top B and Top C positions, where the lower energy value is for position up boron, and as mentioned above, position Top C is unfavorable at all.

To identify the volume deformation of the BC_7 anode during the lithiation, sodiation, and magnesiation processes, we estimated the interlayer distance change of the BC_7 bilayer after Li-, Na-, and Mg-intercalation. In Fig. 4, Li-intercalation exhibits a volume expansion of 19.4% (3.57 Å after a lithiation from 2.99 Å for pristine BC_7 bilayer). The investigated system after a sodiation and magnesiation, where two BC_7 layers were separated by a Na and Mg layer, exhibits 53.2% (4.58 Å) and 124.1% (6.70 Å) swelling, respectively, compared with the initial thickness. Excessive expansion of the electrode can induce mechanical stress, resulting in the fissuring, pulverization, and detachment of the active material. Such mechanical deformation may lead to the disruption of the electrical connection between the active material and the current collector, thereby lowering the battery's capacity and elevating its internal resistance. Furthermore, the cracking

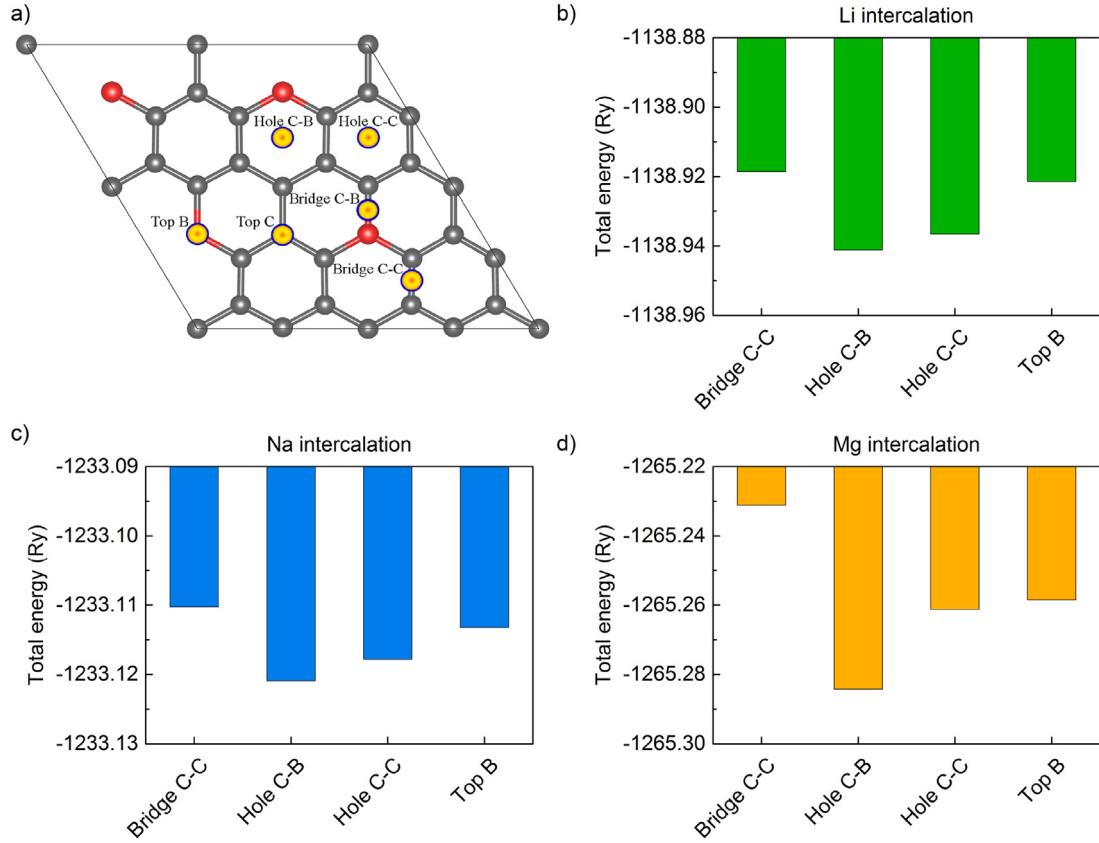


Fig. 3. (a) Possible intercalation sites between BC₇ layers and comparison of total energy for a single (b) Li, (c) Na and (d) Mg atom placed at different sites between two BC₇ layers.

and detachment of the active material may provide new channels for the electrolyte to infiltrate the electrode, causing short circuits and potentially leading to thermal runaway and device breakdown. Due to the above two-dimensional BC₇ cannot be accepted as a prospective anode material for sodium/magnesium-ion batteries. On the other hand, a small layer spacing (2.99 Å) makes BC₇ suitable for the insertion of Li-ions without apparent volumetric expansion. For comparison, a total volume expansion of 13.2% is observed in commercially used graphite anodes when C₆ is fully lithiated to a composition of LiC₆ [39].

Then, AIMD simulations were used to investigate the thermal stability of the BC₇ structures before and after intercalation. Fig. 5 shows the calculated total energy fluctuations of pristine, Li-, Na-, and Mg-intercalated BC₇ bilayer during the AIMD simulation time of 10 ps at 300 K. As expected, the total energy of the pristine BC₇ bilayer does not change much during the AIMD steps, where no phonon vibration appears. A similar situation is observed in the case of the Li-intercalated system where the variation in the total energy is within 0.001 Ry. It is quite different for Na- and Mg-intercalated BC₇, where the energy fluctuations tend to increase as the simulation time increases. The significant change in total energy indicates weak thermal stability of the Na- and Mg-intercalated BC₇ monolayer, which is connected with increased interlayer distance in the intercalation process.

Based on the above results, we can conclude that only the Li-intercalated BC₇ system can be considered promising for energy storage devices. Thus, to understand the interaction between Li and BC₇ bilayer, formation energy (E_{for}) is calculated as follows:

$$E_{\text{for}} = \frac{E_{\text{Li}_x\text{BC}_7} - E_{\text{BC}_7} - xE_{\text{Li}}}{x + 1}, \quad (2)$$

where $E_{\text{Li}_x\text{BC}_7}$, E_{BC_7} , and E_{Li} are the total energies of the Li intercalated BC₇ bilayer, pristine NC₇ bilayer, and a Li metal atom in the bulk phase, respectively. As shown in Fig. 6 the most stable is a configuration with six Li atoms in a bilayer structure.

Related to this result, the maximum theoretical specific capacity (C) of BC₇ can be computed via the following equation:

$$C = \frac{nzF}{M_{\text{BC}_7}}, \quad (3)$$

where n is the number of intercalated Li atoms, z is the valence number ($z = 1$ for Li), F is the Faraday constant (26 801 mAh/mol), and M_{BC_7} is the molar mass of BC₇ bilayer. The obtained result shows that for full lithiation (six Li atoms concentrated in interlayer Hole C-B and Hole C-C positions), the BC₇ could provide a high theoretical capacity of 423.69 mAh/g per one layer which is higher than that of commercially used graphite (372 mAh/g) and compared to the storage capacities of Li for other 2D anode materials like VS₂ (466 mAh/g) [40], Zr₂B₂ (526 mAh/g) [41], Nb₂C (542 mAh/g) [42], TaC₂ (523 mAh/g) [43], W₂C (259 mAh/g) [44].

In this study, we utilized the climbing image-nudged elastic band (CI-NEB) method to evaluate the energy barrier for Li-ion diffusion and mobility. Three distinct diffusion pathways were generated and depicted in the inset of Fig. 7. The first path involves Li-ion migration between two adjacent Hole C-C sites, passing through the Hole C-B site (path length of 6.24 Å). The second path involves Li-ion migration from Hole C-C to Hole C-B site, through the Bridge C-C (path length of 5.25 Å). Finally, the third pathway involves Li-ion migration from Hole C-B to the Hole C-B site (path length of 6.42 Å). The energy profiles for Li-ion diffusion along these pathways were analyzed and presented in Fig. 7. Our analysis revealed that the highest diffusion barrier of 0.89 eV was obtained for path 3. Path 1 exhibited the lowest diffusion barrier, which was 0.67 eV. It is noteworthy that the diffusion barrier of path 1 is lower than the diffusion barriers observed for notable anode materials, including SiC (0.77 eV) [45] and phosphorene (0.76 eV) [46], and is comparable to results obtained for borophene (0.66 eV) [47]. Notably, previous research has shown that when a Li atom moves

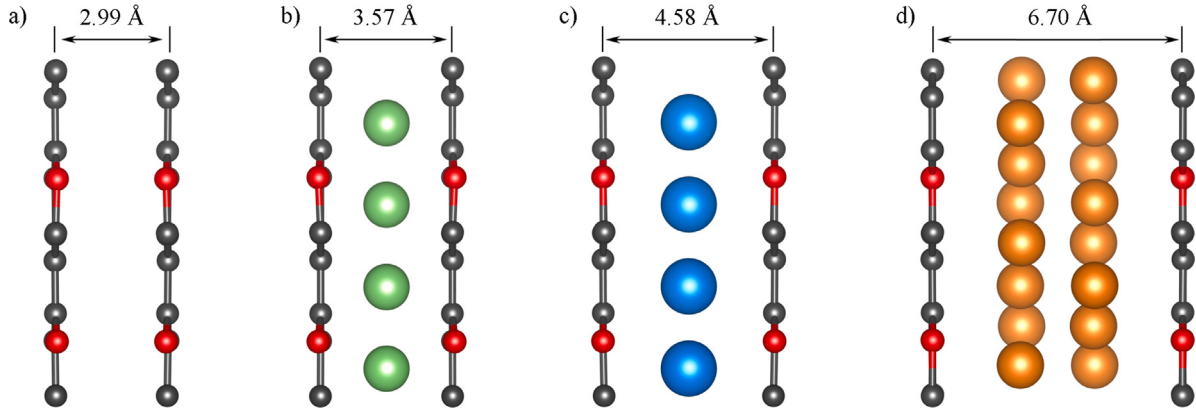


Fig. 4. Schematic showing BC₇ structure before (a) and after charging of Li (b), Na (c), and Mg (d).

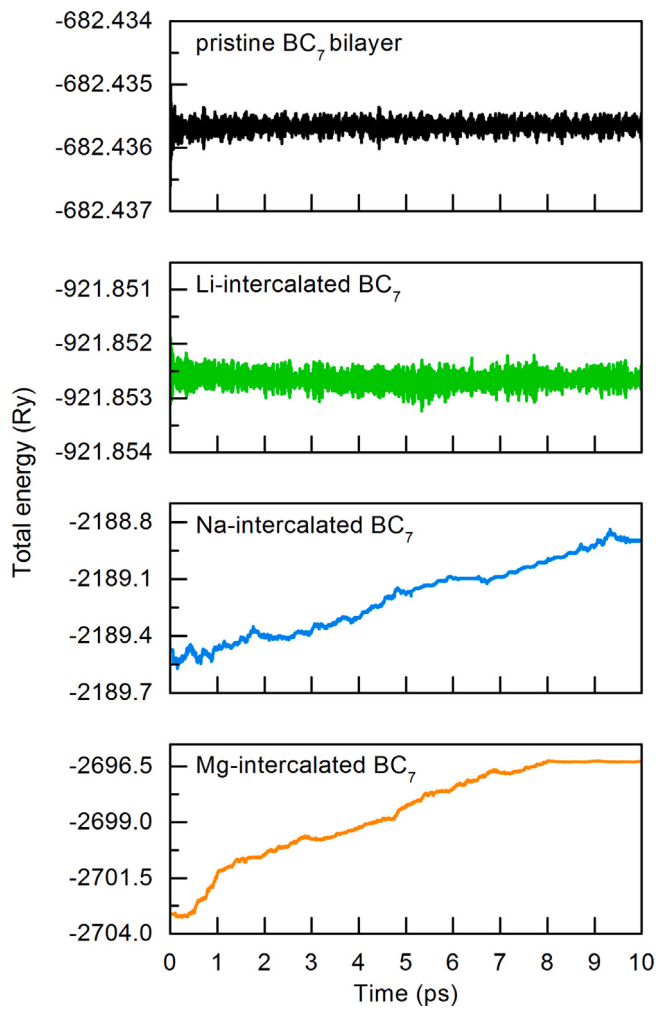


Fig. 5. AIMD simulations of the total energy profiles of pristine and (Li, Na, Mg)-intercalated BC₇ bilayer at 300 K.

inside the phosphorene double layer, the diffusion barrier increases to 1.34 eV due to steric hindrance [46]. The low migration energy barrier of Li atoms between two BC₇ layers ensures efficient diffusivity of Li ions, indicating that BC₇ is a highly promising electrode material for developing high-performance LIBs.

Another crucial parameter to characterize the performance of metal-ion batteries is open circuit voltage (OCV). We calculated the average

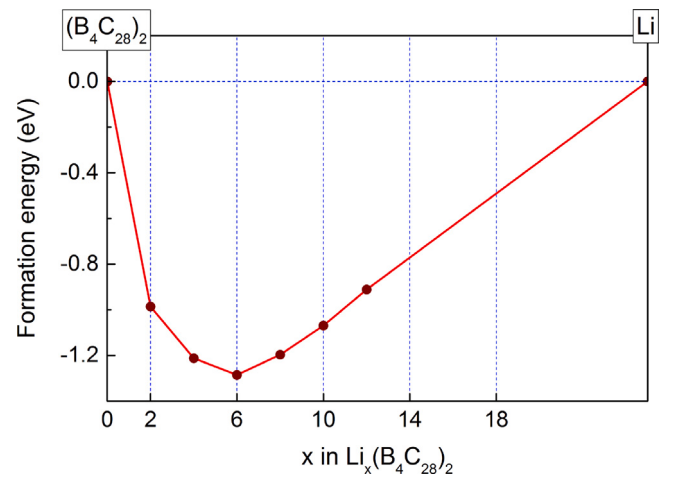


Fig. 6. Formation energy of Li_x(B₄C₂₈)₂ with respect to the 2 × 2 × 1 supercell of BC₇ bilayer ((B₄C₂₈)₂) and the Li bulk metal.

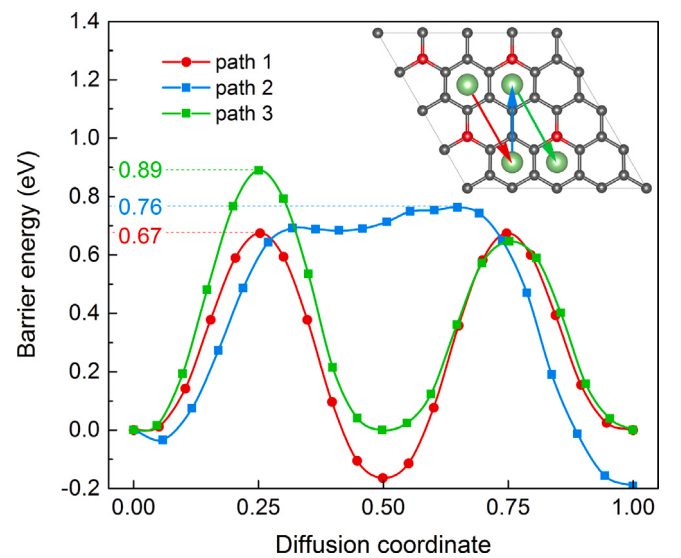


Fig. 7. The diffusion energy barrier for three pathways of Li migration. The possible diffusion pathways were presented in the inset.

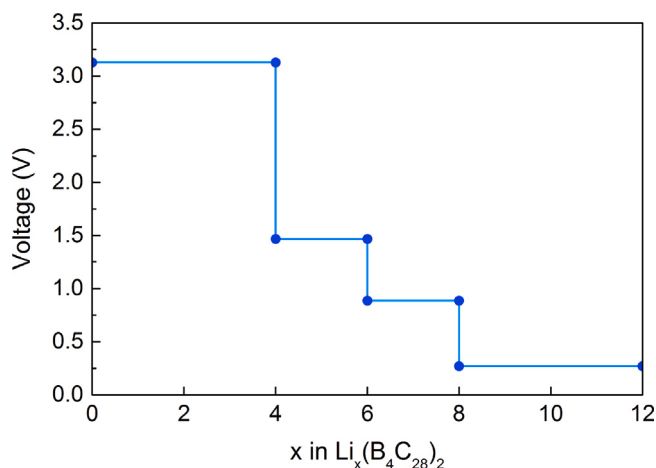


Fig. 8. Open circuit voltage at different Li concentrations in $\text{Li}_x(\text{B}_4\text{C}_{28})_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

voltage of $\text{Li}_x(\text{B}_4\text{C}_{28})_2$ in the concentration range of $x_1 \leq x \leq x_2$ using the following equation:

$$V \approx \frac{-E_{\text{Li}_{x_2}\text{BC}_7} + E_{\text{Li}_{x_1}\text{BC}_7} + (x_2 - x_1)E_{\text{Li}}}{z(x_2 - x_1)e}, \quad (4)$$

where, $E_{\text{Li}_{x_2}\text{BC}_7}$ and $E_{\text{Li}_{x_1}\text{BC}_7}$ are the total energies of Li-intercalated BC_7 supercell with the Li concentration of x_2 and x_1 , respectively. The symbol e denotes the fundamental charge. As shown in Fig. 8, the calculated OCV reduces from 3.13 V to 0.27 V. The average OCV is 1.7 V, which is comparable to those of commercial anode materials such as TiO_2 with an open circuit voltage of 1.5 – 1.8 V [48].

The low average voltage of Li atoms between two BC_7 and high theoretical capacity indicates that NC_7 could be a highly promising electrode material for developing high-performance LIBs.

4. Conclusions

In this study, we investigated the swelling effect of two-dimensional BC_7 as anode material for Li/Na/Mg-ion batteries, for the first time. We considered a system comprising of two BC_7 layers intercalated with Li, Na, and Mg atoms. Using calculated phonon spectra, we confirmed the dynamical stability of pristine BC_7 mono- and bilayers. However, we observed a strong swelling effect due to the penetration of Na and Mg atoms into the interlayer space of BC_7 , which causes large volume expansion and renders it unsuitable for use as anodes for Na- and Mg-ion batteries. Based on our results, we conclude that only the Li-intercalated BC_7 system holds promise for energy storage devices. By stably intercalating Li atoms in interlayer hole positions, we achieved a high theoretical capacity of 423.69 mAh/g per one BC_7 layer and low diffusion barriers (0.67 eV) for the Li atoms. Moreover, our AIMD simulations showed that 2D BC_7 intercalated with Li atoms exhibits high thermal stability.

CRediT authorship contribution statement

Artur P. Durajski: Conceptualization, Data curation, Visualization, Supervision, Writing – review & editing. **Grzegorz T. Kasprzak:** Conceptualization, Investigation, Data curation, Methodology, Software, Writing – original draft.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This research was supported in part by PLGrid Infrastructure, Poland.

References

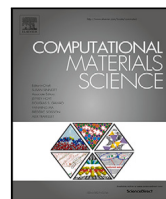
- [1] A.A. Kebede, T. Kalogiannis, J. Van Mierlo, M. Bercibar, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 159 (2022) 112213.
- [2] A.Z. AL Shaqsi, K. Sopian, A. Al-Hinai, *Energy Rep.* 6 (2020) 288–306.
- [3] X. Zeng, M. Li, D. Abd El-Hady, W. Alshitari, A.S. Al-Bogami, J. Lu, K. Amine, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900161.
- [4] Y. Nishi, *J. Power Sources* 100 (2001) 101–106.
- [5] A. El Kharbachi, O. Zavorotynska, M. Latroche, F. Cuevas, V. Yartys, M. Fichtner, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 153261.
- [6] W. Haynes, D. Lide, T. Bruno (Eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ninety seventh ed., CRC Press, 2016.
- [7] K. Roy, A. Banerjee, S. Ogale, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 20326–20348.
- [8] I. Mohan, A. Raj, K. Shubham, D. Lata, S. Mandal, S. Kumar, *J. Energy Storage* 55 (2022) 105625.
- [9] R. Muruganantham, W.-R. Liu, C.-H. Lin, M. Rudysch, M. Piasecki, *J. Energy Storage* 26 (2019) 100915.
- [10] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, S. B., *Nature Mater.* 14 (2015) 271–279.
- [11] A. Durajski, *Supercond. Sci. Technol.* 28 (3) (2015) 035002.
- [12] S.M. Atashzar, S. Javadian, H. Gharibi, Z. Rezaei, *Nanoscale* 12 (2020) 20364–20373.
- [13] A.P. Durajski, K.M. Gruszka, P. Niegodajew, *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020) 147377.
- [14] V.V. Kulish, O.I. Malyi, C. Persson, P. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13921–13928.
- [15] Y.-M. Chang, H.-W. Lin, L.-J. Li, H.-Y. Chen, *Mater. Today Adv.* 6 (2020) 100054.
- [16] A.P. Durajski, K.M. Gruszka, P. Niegodajew, *Sci. Rep.* 11 (2021) 18494.
- [17] B. Mortazavi, A. Dianat, O. Rahaman, G. Cuniberti, T. Rabczuk, *J. Power Sources* 329 (2016) 456–461.
- [18] J. Liu, C. Zhang, L. Xu, S. Ju, *RSC Adv.* 8 (2018) 17773–17785.
- [19] Z. Zhang, M. Yang, N. Zhao, L. Wang, Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 23441–23446.
- [20] K. Yuan, P. Hao, Y. Zhou, X. Hu, J. Zhang, S. Zhong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 13713–13719.
- [21] Z. Xiao, R. Wang, D. Jiang, Z. Qian, Y. Li, K. Yang, Y. Sun, Z. Zeng, F. Wu, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 7440–7461.
- [22] Z. Zhang, Y. Zhang, Y. Li, J. Lin, D.G. Truhlar, S. Huang, *Chem. Mater.* 30 (10) (2018) 3208–3214.
- [23] X. He, A. Tang, Y. Li, Y. Zhang, W. Chen, S. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 563 (2021) 150269.
- [24] X. He, R. Wang, H. Yin, Y. Zhang, W. Chen, S. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 584 (2022) 152537.
- [25] X. Xia, H. Yin, Y. Zhang, S. Huang, *Surf. Interfaces* 36 (2023) 102479.
- [26] J. Zhu, G. Xiao, X. Zuo, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 120.
- [27] K. Belasfar, M. Houmad, M. Boujnah, A. Benyoussef, A.E. Kenz, *J. Phys. Chem. Solids* 139 (2020) 109319.
- [28] K. Belasfar, A.E. Kenz, A. Benyoussef, *Mater. Chem. Phys.* 257 (2021) 123751.
- [29] X. Yu, X. Chen, X. Wang, Z. Yuan, J. Feng, J. Rong, *Chem. Eng. J.* 406 (2021) 126812.
- [30] G.T. Kasprzak, A.P. Durajski, *Sci. Rep.* 12 (2022) 11460.
- [31] D. Das, R.P. Hardikar, S.S. Han, K.-R. Lee, A.K. Singh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 24230–24239.
- [32] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [33] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 465901.
- [34] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (15) (2006) 1787–1799.
- [35] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861–1864.
- [36] T.D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, V.V. Rybkin, P. Seewald, F. Stein, T. Laino, R.Z. Khaliullin, O. Schütt, F. Schiffmann, D. Golze, J. Wilhelm, S. Chulkov, M.H. Bani-Hashemian, V. Weber, U. Borštnik, M. TAILLEFUMIER, A.S. Jakobovits, A. Lazzaro, H. Pabst, T. Müller, R. Schade, M. Guidon, S. Andermatt, N. Holmberg, G.K. Schenter, A. Hehn, A. Bussy, F. Belleflamme, G. Tabacchi, A. Glöß, M. Lass, I. Bethune, C.J. Mundy, C. Plessl, M. Watkins, J. VandeVondele, M. Krack, J. Hutter, *J. Chem. Phys.* 152 (19) (2020) 194103.
- [37] S.R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni, *Comput. Mater. Sci.* 27 (2003) 437–445.
- [38] Z. Dai, Y. Zhao, *Physica E* 61 (2014) 9–13.
- [39] S. Schweißler, L. de Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, J. Janek, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 8829–8835.
- [40] Y. Jing, Z. Zhou, C.R. Cabrera, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25409–25413.

- [41] G. Yuan, T. Bo, X. Qi, P.-F. Liu, Z. Huang, B.-T. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 448–453.
- [42] J. Hu, B. Xu, C. Ouyang, Y. Zhang, S.A. Yang, *RSC Adv.* 6 (2016) 27467–27474.
- [43] T. Yu, S. Zhang, F. Li, Z. Zhao, L. Liu, H. Xu, G. Yang, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 18698–18706.
- [44] Y. Zhang, *Comput. Condens. Matter* 10 (2017) 35–38.
- [45] M. Manju, S. Thomas, S.U. Lee, A. Kulangara Madam, *Appl. Surf. Sci.* 541 (2021) 148417.
- [46] S. Zhao, W. Kang, J. Xue, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 19046–19052.
- [47] X. Zhang, J. Hu, Y. Cheng, H.Y. Yang, Y. Yao, S.A. Yang, *Nanoscale* 8 (2016) 15340–15347.
- [48] T. Xia, Y. Zhang, J. Murowchick, X. Chen, *Catal. Today* 225 (2014) 2–9, Recent Progresses in the Area of Photocatalysis Research.

V.6 A6: Computational insight into bilayer NC₇ anode material for Li/Na/Mg-ion batteries

W artykule zatytuowanym „Computational insight into bilayer NC₇ anode material for Li/Na/Mg-ion batteries” badaliśmy potencjał zastosowania podwójnej warstwy NC₇ jako materiału anodowego do akumulatorów jonowych na bazie Li/Na/Mg-ion, wykorzystując obliczenia z pierwszych zasad. Głównym celem modelowania była ocena stabilności strukturalnej, elektronowej oraz termicznej pierwotnego układu dwuwarstwowego NC₇ oraz jego wydajności po interkalacji atomami Li, Na i Mg. W tym celu użyto formy dwuwarstwowej NC₇, aby dodatkowo uwzględnić efekt pęcznienia, który jest kluczowy dla praktycznych zastosowań. Pierwotny układ dwuwarstwowy NC₇ wykazał dobrą stabilność dynamiczną i termiczną, co czyni go odpowiednim kandydatem do dalszych badań. Zidentyfikowano miejsca interkalacji dla atomów Li, Na i Mg, przy czym pozycje nad centrami heksagonalnych pierścieni węglowych Hole^(C6) i węglowo-azotowych Hole^(C5-N) okazały się najbardziej korzystnymi energetycznie pozycjami dla wszystkich interkalowanych jonów. Uzyskane wyniki wskazują, że dwuwarstwa NC₇ interkalowana jonami Li wykazuje minimalną ekspansję objętości, zachowując swoją integralność strukturalną. Ta konfiguracja osiągnęła wysoką teoretyczną pojemność 683,14 mAh/g, przy niskim napięciu obwodu otwartego oraz relatywnie niewielkich barierach dyfuzyjnych dla jonów Li pomiędzy warstwami NC₇, co podkreśla jej potencjał jako wysokowydajnego materiału anodowego dla akumulatorów litowo-jonowych. W pozostałych przypadkach, gdzie interkalowano system jonami Na i Mg, interkalacja spowodowała znaczną ekspansję objętości, co uniemożliwia ich praktyczne zastosowanie w anodach opartych na NC₇ dla baterii sodowo i magnezowo jonowych. Podsumowując, podwójna warstwa NC₇ interkalowana jonami Li jest obiecująca pod względem wysokiej teoretycznej pojemności, stabilności strukturalnej i minimalnego efektu pęcznienia, co czyni ją realną alternatywą dla konwencjonalnych materiałów anodowych do baterii litowo-jonowych. Dalsza eksperymentalna walidacja i optymalizacja tego materiału może doprowadzić do jego zastosowania w systemach magazynowania energii nowej generacji.

Wkład autora: Przeprowadzenie obliczeń numerycznych (optymalizacje geometryczne oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze), udział w analizie teoretycznej, dyskusja uzyskanych wyników, opracowanie części wykresów, częściowe przygotowanie manuskryptu i praca nad jego finalną wersją.



Full length article

Computational insight into bilayer NC₇ anode material for Li/Na/Mg-ion batteries

Grzegorz T. Kasprzak, Radosław Szczesniak, Artur P. Durajski *

Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, Ave. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

NC₇
Electronic properties
Anode material
DFT calculations

ABSTRACT

Two-dimensional (2D) materials are recognized as promising candidates for the novel materials of metal-ion batteries for their unique physical and chemical properties. Here, we explore the possibility of a 2D NC₇ as an anode material for the Li/Na/Mg-ion battery using first-principles calculations. To elucidate the role of a swelling effect we considered the bilayer form of NC₇ intercalated by Li, Na and Mg atoms. Our results show that pristine bilayer NC₇ is dynamically and thermally stable. The intercalating atoms prefer to stay in the hollow site but the drastic volume expansion after Na-, and Mg-intercalation eliminates NC₇ from the group of potential candidates for anode material for Na- and Mg-ion batteries. Against, the Li-intercalated NC₇ bilayer possesses a small swelling effect, thermal stability and a high theoretical capacity of 683.14 mAh/g. In addition, the open circuit voltage and diffusion barriers of the Li ions between two NC₇ layers are also quite low. These make NC₇ a highly promising alternative material for Li-ion battery anode with great structural sturdiness.

1. Introduction

Two-dimensional (2D) layered materials with a rational design attracted wide attention both for fundamental aspects as well as applications in advanced energy storage systems, transistor technology, photovoltaics, optoelectronics, and other fields [1–6]. Graphene is one of the most famous 2D materials with a honeycomb lattice structure and consisting of sp²-bonded monolayers of carbon atoms. Graphene has become a hot research topic since its discovery in 2004 [7,8] because it exhibits great application perspective due to the many extraordinary characteristics related to its unique electronic band structure (linear energy dispersion) [9]. For example, graphene is thermally and electrically conductive and transparent. Importantly, graphene is stronger than steel and is still highly flexible and lightweight [10]. Its bilayer form has a bandgap that can be controlled by various methods such as doping, surface decoration, intercalation, or other structural modifications [11–14].

Recently, graphene is extensively investigated as an anode material for rechargeable lithium-ion batteries (LIBs), sodium-ion batteries (SIBs) and magnesium-ion batteries (MIBs) because of its extraordinary electron mobility ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) and outstanding large surface area ($2630 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) [15]. Nowadays, LIBs are the most popular energy storage systems, however, due to their limited energy density, they cannot satisfy the key needs of the market, especially for the expanding

market of electric vehicles and grid-scale energy storage [16]. Moreover, the high cost and non-uniform distribution of lithium resources hinder LIBs development due to economic and environmental issues. SIBs and MIBs can be used as alternatives to LIBs due to the natural abundance of sodium and magnesium metal in the Earth's crust and their relatively low price. Unlike the Li counterpart, Na and Mg have a larger radius, which makes unfit most of the Li anode materials [17]. Therefore, the natural direction of research is to focus on the exploration and synthesis of new anode materials with high-energy density and stability in the presence of large metal ions.

Wu et al. have shown experimentally that nitrogen-doped graphene (NC) or boron-doped graphene (BC) can be a promising anode for high-power and high-energy lithium-ion batteries. At a low charge/discharge rate, the doped graphene electrodes exhibit a very high capacity of 1043 mAh/g for N-doped graphene and 1549 mAh/g for B-doped graphene, indicating the great potential of modified graphene as high-performance LIB anode materials [18].

Recently, two-dimensional B-C anode systems (B₂C, BC₂, BC₃, BC₇) have been intensively studied via first-principles calculations [19–22]. For instance, Yu et al. demonstrated that the maximum theoretical capacity of B₂C for LIBs/NIBs can reach up to 1596 mAh/g [21]. Das et al. found that BC₂ shows a remarkably high capacity of 1667 (1026) mAh/g for one-sided (two-sided) lithiation [23]. Belasfar et al. proved, that the theoretical capacities of BC₃ for Li-ion and Na-ion

* Corresponding author.

E-mail address: artur.durajski@pcz.pl (A.P. Durajski).

battery are 883 mAh/g and 578 mAh/g, respectively [19]. In another paper, Belasfar et al. show that BC_7 monolayer has impressively a high maximum theoretical capacity of 4240 mAh/g for Li-ion, and 870 mAh/g for Na-ion [20]. Also, two-dimensional single-layer N-C systems have attracted extensive attention due to their excellent mechanical and electronic properties [24]. Guo et al. shown that pristine C_3N might have great potential in the application for LIBs due to its excellent stiffness (Young's modulus of 364.33 Nm^{-1}), high storage capacity (1072 mAh/g), good electronic conductivity (bandgap of 0.39 eV), and lithium migration capability (energy barrier of 0.27 eV) [25]. Wu et al. employing first-principles calculations, investigated C_2N monolayer as a high-performance anode material for Li- and Na-ion batteries. The obtained results show that the maximum theoretical capacities of Li and Na ions are 2939 and 2469 mAh/g, respectively [26].

In this work, due to the significance of new materials in energy storage, first-principles calculations were performed to systematically investigate the theoretical capacity, swelling effect, and thermal stability of the Li/Na/Mg-ion intercalated NC_7 bilayer. The selection of the NC_7 system was deliberate, as electrical measurements have demonstrated that substitutionally N-doped graphene displays an n-type behavior, demonstrating that substitutional doping can effectively modulate the electrical properties of graphene [27]. The presence of nitrogen atoms introduces additional active sites for charge storage and elevates the electrocatalytic activity of the graphene material. Therefore, NC_7 may represent a valuable material for anode applications in energy storage systems, as it can significantly improve system performance and stability, ultimately contributing to a more efficient and sustainable energy storage technology. Contrary to most of the studies on this subject, where the physical properties of anode materials are calculated for configurations where atoms layers were adsorbed on each side of the 2D surface, herein we employed a different tactic and created a more realistic system with intercalation of atoms in a regular manner between two adjacent NC_7 layers. We find that the severe swelling effect caused by the penetration of Na and Mg atoms into the interlayer space of NC_7 is responsible for significant volume expansion which prevents to use of the NC_7 anodes for Na- and Mg-ion batteries. On the other hand, the intercalation of Li into the NC_7 structure could deliver acceptable volume expansion and theoretical capacity higher than that of the commonly used anodes for Li-ion batteries.

2. Computational methods

The interplays between metal atoms (Li, Na, Mg), and the 2D NC_7 system were investigated using a first-principles density functional theory (DFT) implemented in Quantum ESPRESSO package [28,29]. The projector augmented wave (PAW) potentials were employed to describe the core-ion and valence electron interaction. The exchange–correlation energy of the electrons was treated within the generalized gradient approximated (GGA) functional of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). The charge density and kinetic energy cut-off were set to 500 Ry and 50 Ry, respectively. The initial structures for the calculations were modeled based on a graphene monolayer (2×2 supercell with eight C atoms) doped by a single substitutional N atom per layer. A vacuum of 20 Å was set to suppress interactions between neighboring slabs. Besides, to include the Van der Waals (VdW) interactions between the layers a DFT-D correction of Grimme was considered [30]. Monkhorst–Pack k-point grid of $36 \times 36 \times 1$ was utilized for the structural optimization and band structure computation. The Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) quasi-Newton algorithm was adopted for the geometry optimization [31]. For the criterion of energy and force, all atomic coordinates were relaxed until the force on each atom is less than 10^{-8} Ry/Bohr and the energy convergence was set at 10^{-8} Ry. In order to investigate the phonon properties, we applied density-functional perturbation theory (DFPT) [32] with a $6 \times 6 \times 1$ grid of q-points and $36 \times 36 \times 1$ grid of k-point sampling with Gaussians of

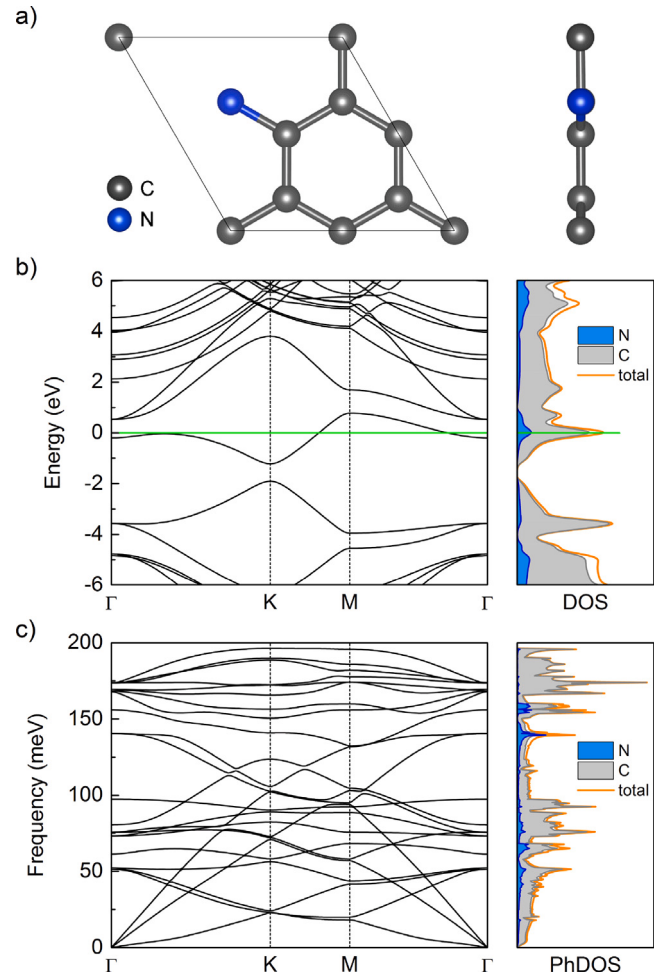


Fig. 1. (a) Atomic structure (top and side views), (b) the electronic band structure with a partial density of states (DOS) along the Γ -K-M- Γ high-symmetry line and (c) phonon dispersions with projected phonon density of states (PhDOS) of a monolayer NC_7 .

width 0.005 Ry. Moreover, to confirm the structural and thermal stability of NC_7 bilayer, ab initio molecular-dynamics (AIMD) simulations were carried out using Nosé–Hoover thermostat in a NVT ensemble at 300 K for 10 ps with a time step of 1 fs. The AIMD simulations were performed with the CP2K computational suite, employing the DFT-based representation of the electronic structure as implemented in the Quickstep electronic structure module in CP2K [33].

3. Results and discussion

In order to quantify the usability of hitherto unreported 2D NC_7 material as an anode material for Li/Na/Mg-ion batteries in the first step we examine the physical properties of pristine monolayer and bilayer NC_7 . The structural arrangement, electronic band structure and phonon band dispersion of NC_7 monolayer are shown in Fig. 1(a)–(c). The atomic lattice of the NC_7 is a planar structure with a hexagonal graphene-like space group, where the primitive unit cell contains eight atoms (one nitrogen (N) and seven carbon (C) atoms), as displayed in Fig. 1(a). The lattice constant of NC_7 is calculated to be 4.897 Å and the C–C and N–C planar bond lengths are 1.410 Å and 1.415 Å, respectively.

The electronic band structure for a single NC_7 monolayer along the lines connecting high-symmetry points Γ -K-M- Γ of the Brillouin zone is shown in Fig. 1(b). In contrast to the semiconducting graphene

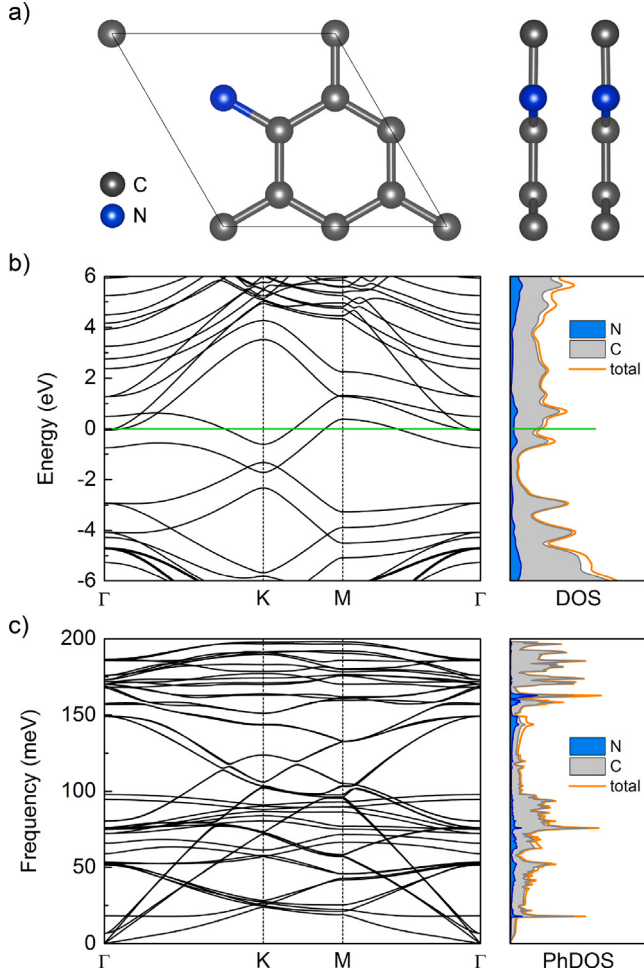


Fig. 2. (a) Atomic structure (top and side views), (b) the electronic band structure with a partial density of states (DOS) along the Γ -K-M- Γ high-symmetry line and (c) phonon dispersions with projected phonon density of states (PhDOS) of a bilayer NC_7 .

with zeroth bandgap at the high symmetry point K (Dirac point), the NC_7 monolayer possesses a metallic character with the pronounced Van Hove singularity in the density of states at the Fermi level. The partial density of states shows that both N and C atoms contribute to the total DOS around the Fermi level, but the C atoms have a dominant contribution. Moreover, we observe that the Fermi energy increases by ~ 1.6 eV compared to pristine graphene because a nitrogen atom has one more electron than a carbon atom. Therefore, the nitrogen atom acts as an n-type dopant [34].

The dynamical stability of NC_7 is verified by calculating the phonon band dispersion. As seen in Fig. 1(c), no imaginary vibration modes were found in the first Brillouin zone of the NC_7 monolayer, indicating the dynamical stability of this hexagonal crystal structure. Moreover, the atomic contribution to the phonon spectra can be studied from the partial phonon density of states (PhDOS), which is shown in Fig. 1(c). The PhDOS indicates the rather similar contributions of N and C atoms to the total PhDOS due to the similar atomic mass of both elements.

The calculated electronic band structures and phonon dispersions of bilayer NC_7 with AA stacking are shown in Fig. 2. Our analysis has exclusively considered the AA stacking configuration, in which the mirror atoms of two adjacent layers are characterized by identical lateral positions. This is due to the unfavorable energetic consequences associated with the AB stacking arrangement, in which half of the atoms are positioned directly over the center of a hexagon in the lower layer, while the remaining atoms occupy positions above atoms in the

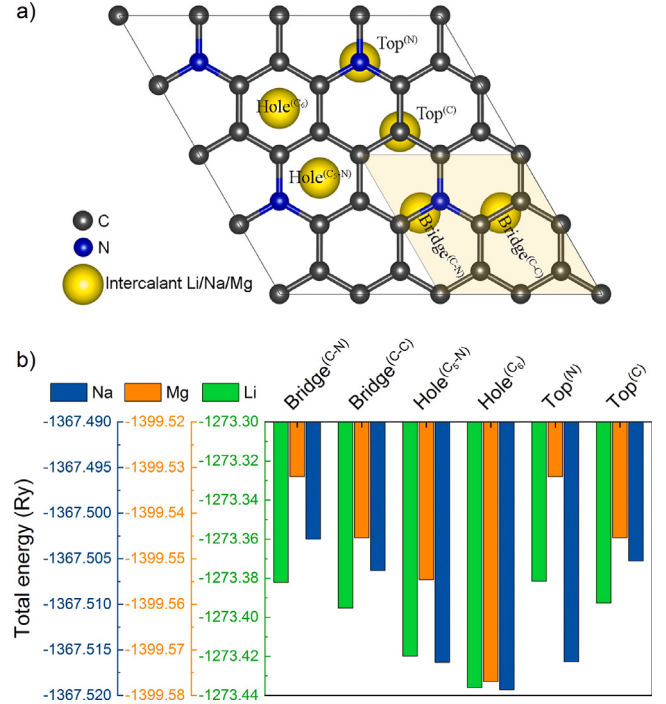


Fig. 3. (a) The $2 \times 2 \times 1$ supercell of the NC_7 bilayer with possible intercalation sites between layers. In addition, the unit cell was marked using a shadowed area. (b) Comparison of total energy for a single Li, Na and Mg atom placed at different sites between two NC_7 layers.

lower layer. During the process of relaxation, the AB stacking configuration undergoes a transformation to the AA stacking arrangement, indicating that the latter is characterized by lower energy. Similar to single-layer NC_7 , bilayer NC_7 exhibits metallic behavior with two bands crossing the Fermi level and dynamical stability without negative frequencies observed in the phonon dispersion curves. These excellent properties make NC_7 a potential candidate for further study in the field of novel anode materials for metal-ion batteries.

In simplification, the process of battery charging/discharging relies on the intercalation of atoms from the electrolyte to the interlayer space of anode material. The distribution positions of Li, Na, or Mg atoms between two hexagonal NC_7 layers are not clear and need thorough study. Therefore, as presented in Fig. 3(a), after creating $2 \times 2 \times 1$ supercell of the optimized NC_7 bilayer (a total of 64 atoms, $(\text{N}_4\text{C}_{28})_2$) we considered six possible positions: on the bridge site on C-N or C-C bond ($\text{Bridge}^{\text{C-N}}$ and $\text{Bridge}^{\text{C-C}}$, respectively), on top of the center of the hexagonal hollow site C-N or C-C ring ($\text{Hole}^{\text{C}_5\text{-N}}$ and Hole^{C_6} , respectively), and on top of the N or C atom (Top^{N} and Top^{C} , respectively).

For each intercalation site, geometry optimization and total energy calculations were performed. The obtained results were presented in Fig. 3(b). The condition of the minimum total energy of the system determines the most favorable position of the intercalants. We identified two configurations that could be potentially used to intercalate the atoms, that is at positions $\text{Hole}^{\text{C}_5\text{-N}}$ and Hole^{C_6} , as illustrated in Fig. 3(b). The total energy associated with these positions takes the lowest values for all investigated intercalants.

Among all configurations, we henceforth limit our discussions only to the energetically most stable ones. To estimate the energetic stability of the different configurations, we determined the intercalation energy of Li, Na and Mg atoms for all intercalation sites presented in Fig. 3(a). The intercalation energy (E_{int}) is defined as:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{NC}_7+\text{M}} - E_{\text{NC}_7} - E_{\text{M}}. \quad (1)$$

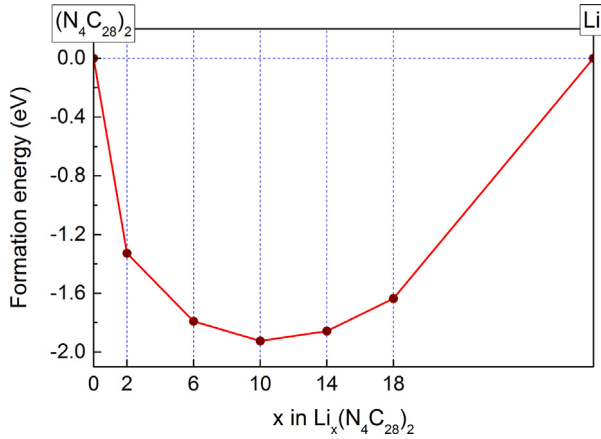


Fig. 4. Formation energy of $\text{Li}_x(\text{N}_4\text{C}_{28})_2$ with respect to the $2 \times 2 \times 1$ supercell of NC_7 bilayer $((\text{N}_4\text{C}_{28})_2)$ and the Li bulk metal.

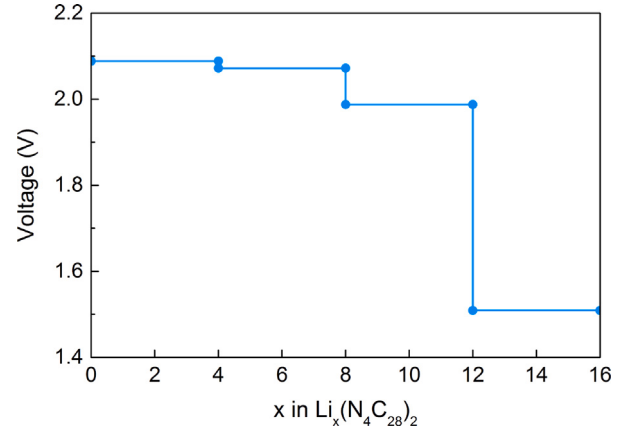


Fig. 6. Average voltage profiles as the function of Li concentration x between two NC_7 layers.

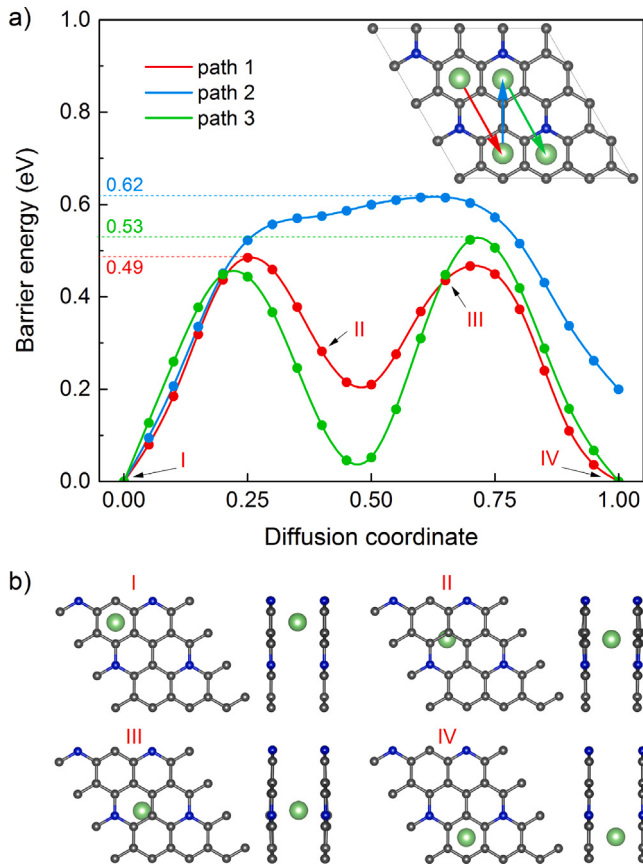


Fig. 5. (a) The diffusion energy barrier for three pathways of Li migration. The possible diffusion pathways were presented in the inset. (b) Evolutions of the Li distribution in the interlayer of bilayer NC_7 for selected steps along path 1.

where E_{NC_7} is the total energy of pristine NC_7 bilayer, E_{M} is the energy of a metal atom ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ or Mg), and $E_{\text{NC}_7+\text{M}}$ means the total energy of Li-, Na-, or Mg-intercalated NC_7 . From this definition, the configuration is stable if $E_{\text{int}} < 0$. All calculated intercalation energies were collected in Table 1. Only for Li-intercalation E_{int} takes negative values which means that the Li-intercalation process is energetically favorable and Na- and Mg- intercalation processes are energetically unfavorable. Moreover, E_{int} confirms the favorable placement of intercalant atoms on $\text{Hole}^{(\text{C}_5-\text{N})}$ and $\text{Hole}^{(\text{C}_6)}$ sites during the charging process.

Table 1

Intercalation energy (in eV) for the Li-, Na- and Mg-intercalation between two NC_7 layers.

	Li	Na	Mg
Bridge ^(C-N)	-1.372	0.276	1.543
Bridge ^(C-C)	-1.549	0.230	1.362
Hole ^(C₅-N)	-1.886	0.088	1.231
Hole ^(C₆)	-2.105	0.046	0.927
Top ^(N)	-1.363	0.089	1.542
Top ^(C)	-1.515	0.244	1.361

To understand the interaction between Li and NC_7 bilayer, formation energy (E_{for}) is calculated as follows:

$$E_{\text{for}} = \frac{E_{\text{Li}_x\text{NC}_7} - E_{\text{NC}_7} - xE_{\text{Li}}}{x + 1}, \quad (2)$$

where $E_{\text{Li}_x\text{NC}_7}$, E_{NC_7} , and E_{Li} are the total energies of the Li intercalated NC_7 bilayer, pristine NC_7 bilayer, and a Li metal atom in the bulk phase, respectively. Symbol x denotes the number of intercalated Li atoms. As shown in Fig. 4 the most stable configuration is $\text{Li}_{10}(\text{N}_4\text{C}_{28})_2$. Thus, the maximum theoretical specific capacity (C) can be computed via the following equation:

$$C = \frac{nzF}{M_{\text{NC}_7}}, \quad (3)$$

where N is the number of intercalated Li atoms ($n = 10$), z is the valence number ($z = 1$ for Li), F is the Faraday constant (26801 mAh/mol), and M_{NC_7} is the molar mass of NC_7 layer. The obtained result shows that the NC_7 could provide a high theoretical capacity of 683.14 mAh/g per one layer which is much larger compared to the storage capacities of commercially used graphite (372 mAh/g) [35] or TiO_2 (335 mAh/g) [36] and other typical 2D anode materials for LIBs like VS_2 (466 mAh/g) [37], Zr_2B_2 (526 mAh/g) [38], NbSe_2 (203 mAh/g) [39], Nb_2C (542 mAh/g) [40], TaC_2 (523 mAh/g) [41], W_2C (259 mAh/g) [42].

To determine the diffusion and mobility features, we calculated the energy barrier for Li-ion diffusion using the climbing image-nudged elastic band (CI-NEB) method. We have created three diffusion pathways as shown in the inset of Fig. 5. In path 1, a Li-ion migrates between two adjacent $\text{Hole}^{(\text{C}_6)}$ sites through the $\text{Hole}^{(\text{C}_5-\text{N})}$ site. In path 2, a Li-ion migrates from $\text{Hole}^{(\text{C}_6)}$ to $\text{Hole}^{(\text{C}_5-\text{N})}$ site through the $\text{Bridge}^{(\text{C}-\text{C})}$. In path 3, a Li-ion migrates from $\text{Hole}^{(\text{C}_5-\text{N})}$ to $\text{Hole}^{(\text{C}_5-\text{N})}$ site. The corresponding energy profiles of Li-ion diffusion along these pathways are depicted in Fig. 5(a). Fig. 5(b) showcases the exemplar evolution of Li distribution within the interlayer of bilayer NC_7 , with reference to specific steps along path 1. The highest diffusion barrier of 0.62 eV and the shortest path length of 4.43 Å was obtained for path 2.

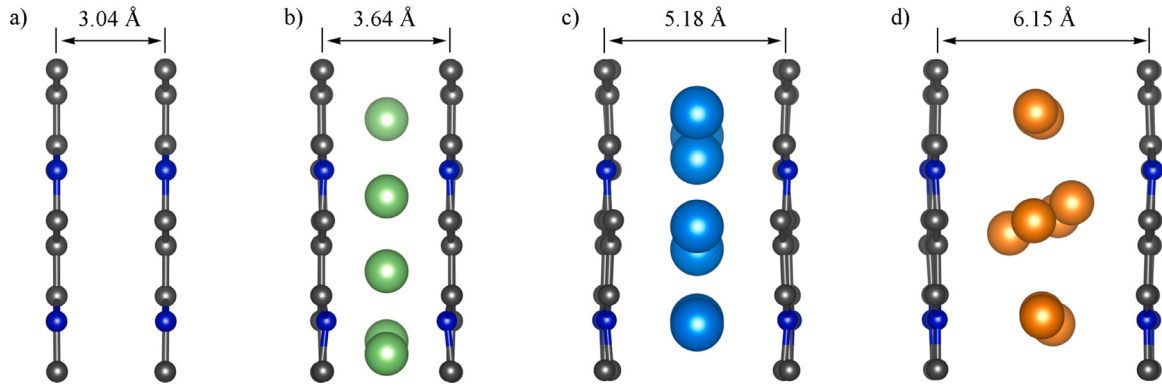


Fig. 7. Schematic showing (a) not charged NC₇ structure and swelling effect of NC₇ structure after full charging by (b) Li, (c) Na, and (d) Mg atoms.

In turn, the diffusion barrier of path 1 is the lowest and equals 0.49 eV, which is smaller than those of some well-known anode materials, such as borophene (0.66 eV) [43], SiC (0.77 eV) [44] or phosphorene (0.76 eV) [45]. Interestingly, Zhao et al. reported that when a Li atom moves inside the phosphorene double layer, the diffusion barrier increases to 1.34 eV due to steric hindrance [45]. The low migration energy barrier of Li atoms between two NC₇ layers ensures the efficient diffusivity of Li ions, which indicates that NC₇ is a highly promising electrode material for developing high-performance LIBs.

Open circuit voltage (OCV) is another crucial parameter to characterize the performance of metal-ion batteries. We calculated the average voltage of Li_x(N₄C₂₈)₂ in the concentration range of $x_1 \leq x \leq x_2$ using the following equation:

$$V \approx \frac{-E_{\text{Li}_{x_2}\text{NC}_7} + E_{\text{Li}_{x_1}\text{NC}_7} + (x_2 - x_1)E_{\text{Li}}}{z(x_2 - x_1)e}, \quad (4)$$

where, $E_{\text{Li}_{x_2}\text{NC}_7}$ and $E_{\text{Li}_{x_1}\text{NC}_7}$ are the total energies of Li-intercalated NC₇ supercell with the Li concentration of x_2 and x_1 , respectively. The symbol e denotes the fundamental charge. Fig. 6 shows the voltage profiles of the NC₇ bilayer for various Li content. The calculated average voltage ranges from 2.09 V to 1.51 V (average value of 1.8 V), which is comparable to those of the commercial anode materials such as TiO₂ with an open circuit voltage of 1.5–1.8 V [46].

Another important battery parameter is the swelling factor, which we defined as the percentage increase in battery volume (volume expansion) triggered by the charging process. The interlayer distance change of the NC₇ bilayer after Li-intercalation was shown in Fig. 7(b). Despite observing a positive intercalation energy for the insertion of a single Na or Mg atom, we have decided to proceed with the insertion of multiple metals in order to determine the expansion rate. This is a crucial aspect to investigate, particularly in the case of 2D anode materials. For comparison, the results for Na-, and Mg-intercalation were presented in Fig. 7(c) and (d). The swelling factor was estimated to be 19.7%, 70.4%, and 102.3% during the Li-, Na-, and Mg-intercalation processes, respectively. These drastic volume changes after Na-, and Mg-intercalation is not desirable from the point of view of energy storage because they can induce mechanical degradation of both active materials and electrodes during electrochemical cycling, significantly shortening the battery cycling life and even affecting safety performance.

The last criterion conclusive the usefulness of NC₇ bilayer as an anode material is thermal stability. To investigate the thermal stability of the fully lithiated NC₇ structure the AIMD simulations were performed at 300 K. Fig. 8 shows the calculated total energy during the AIMD simulation time of 10 ps with a time step of 1 fs. For pristine NC₇ bilayer and Li-intercalated NC₇, the variation of the total energy is within 0.001 Ry. Such a small change in energy indicates good thermal stability of the Li-intercalated NC₇ bilayer near room temperature and finally indicates that NC₇ is a good candidate for high-performance anode material for Li-ion batteries.

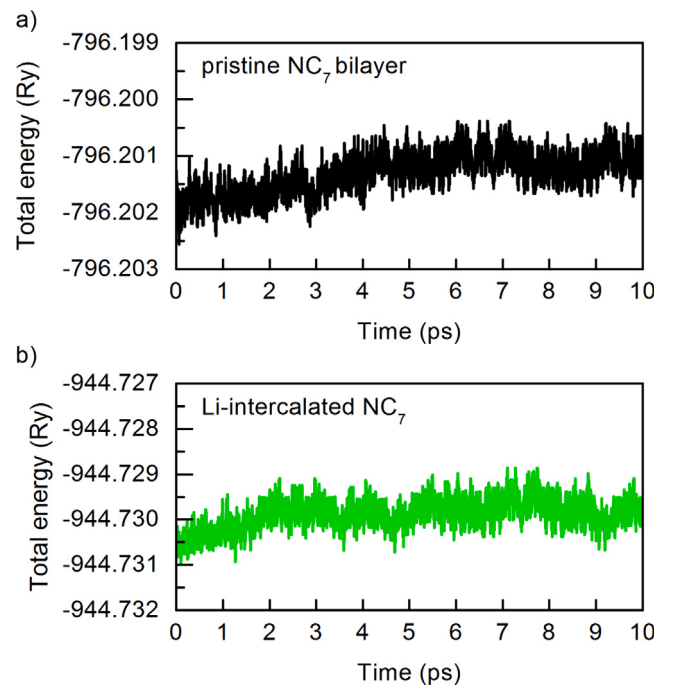


Fig. 8. AIMD simulations of the total energy profiles of (a) pristine and (b) Li-intercalated NC₇ bilayer at 300 K.

4. Conclusions

In this study, the fundamental properties of hitherto unreported 2D NC₇ material were systematically studied using first-principles calculations. In particular, we investigated the application of the NC₇ bilayer as anode material for Li/Na/Mg-ion batteries. The obtained results illustrate that pristine NC₇ exhibits metallic character and dynamical stability in monolayer and bilayer forms. The intercalation simulating battery charging shows drastic volume changes after Na-, and Mg-intercalation which is not desirable from the point of view of energy storage and finally eliminates NC₇ from the group of potential candidates for anode material for Na- and Mg-ion batteries. On the other side, the Li-intercalated NC₇ bilayer possesses a small swelling effect, thermal stability, and a high theoretical capacity of 683.14 mAh/g per layer. In addition, the diffusion barriers of the Li ions between two NC₇ layers are also quite low. These make NC₇ highly promising to serve as an anode for high-performance LIBs.

CRedit authorship contribution statement

Grzegorz T. Kasprzak: Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Writing – original draft. **Radosław Szczesniak:** Data curation, Visualization. **Artur P. Durajski:** Conceptualization, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

All authors are grateful to the Czestochowa University of Technology – MSK CzeSTMAN for granting access to the computing infrastructure built-in project no. POIG.02.03.00-00-028/08 “PLATON – Science Services Platform” and POIG.02.03.00-00-110/13 “Deploying high-availability, critical services in Metropolitan Area Networks (MAN-HA)”.

References

- [1] A. Al Roman, M.M. Rahman, K. Hossain, S. Das, F. Ahmed, Development of high-performance ScS₂ monolayer as cathode material: A DFT analysis, *Solid State Commun.* 352 (2022) 114828.
- [2] Z. Zhang, Y. Zhang, Y. Li, J. Lin, D.G. Truhlar, S. Huang, Mnsb2s4 monolayer as an anode material for metal-ion batteries, *Chem. Mater.* 30 (10) (2018) 3208–3214.
- [3] X. He, A. Tang, Y. Li, Y. Zhang, W. Chen, S. Huang, Theoretical studies of SiC van der Waals heterostructures as anodes of Li-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 563 (2021) 150269.
- [4] X. He, R. Wang, H. Yin, Y. Zhang, W. Chen, S. Huang, 1T-MoS₂ monolayer as a promising anode material for (Li/Na/Mg)-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 584 (2022) 152537.
- [5] X. Xia, H. Yin, Y. Zhang, S. Huang, Boron-doped g-CN monolayer as a promising anode for Na/K-ion batteries, *Surf. Interfaces* 36 (2023) 102479.
- [6] A.P. Durajski, Influence of hole doping on the superconducting state in graphane, *Supercond. Sci. Technol.* 28 (3) (2015) 035002.
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669.
- [8] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, *Nature* 490 (2012) 192.
- [9] O. Farkad, R. Takassa, F. Elfatouaki, S. Hassine, Y. Ijdiyaou, E. Ibouelghazi, D. Abouelaoualim, Structural, electronic and optical properties of AB bilayer graphene intercalated by Sr atom: A first principles study, *Diam. Relat. Mater.* 126 (2022) 109082.
- [10] A. Ali, F. Liang, J. Zhu, P.K. Shen, The role of graphene in rechargeable lithium batteries: Synthesis, functionalisation, and perspectives, *Nano Mater. Sci.* (2022).
- [11] J. Park, S.B. Jo, Y.-J. Yu, Y. Kim, J.W. Yang, W.H. Lee, H.H. Kim, B.H. Hong, P. Kim, K. Cho, K.S. Kim, Single-gate bandgap opening of bilayer graphene by dual molecular doping, *Adv. Mater.* 24, 407–411.
- [12] S.-M. Choi, S.-H. Jhi, Y.-W. Son, Controlling energy gap of bilayer graphene by strain, *Nano Lett.* 10 (9) (2010) 3486–3489.
- [13] A.P. Durajski, K.M. Skoczylas, R. Szczesniak, Superconductivity in bilayer graphene intercalated with alkali and alkaline earth metals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 5925–5931.
- [14] R. Nandee, M.A. Chowdhury, A. Shahid, N. Hossain, M. Rana, Band gap formation of 2D material in graphene: Future prospect and challenges, *Results Eng.* 15 (2022) 100474.
- [15] M. Al Hassan, A. Sen, T. Zaman, M. Mostari, Emergence of graphene as a promising anode material for rechargeable batteries: a review, *Mater. Today Chem.* 11 (2019) 225–243.
- [16] J. Xiang, L. Yang, L. Yuan, K. Yuan, Y. Zhang, Y. Huang, J. Lin, F. Pan, Y. Huang, Alkali-metal anodes: From lab to market, *Joule* 3 (2019) 2334–2363.
- [17] M.A. Ud Din, S. Irfan, S. Jamil, S.U. Dar, Q.U. Khan, M.S. Saleem, N. Cheng, Graphene-like ultrathin bismuth selenide nanosheets as highly stable anode material for sodium-ion battery, *J. Alloys Compd.* 901 (2022) 163572.
- [18] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H.-M. Cheng, Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries, *ACS Nano* 5 (2011) 5463–5471.
- [19] K. Belasfar, M. Houmad, M. Boujnah, A. Benyoussef, A.E. Kenz, First-principles study of BC3 monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries applications, *J. Phys. Chem. Solids* 139 (2020) 109319.
- [20] K. Belasfar, A.E. Kenz, A. Benyoussef, First-principles study of BC7 monolayer an ultra-high capacity anode for lithium-ion and sodium-ion batteries applications, *Mater. Chem. Phys.* 257 (2021) 123751.
- [21] X. Yu, X. Chen, X. Wang, Z. Yuan, J. Feng, J. Rong, Metallic B2C monolayer as a promising anode material for Li/Na ion storage, *Chem. Eng. J.* 406 (2021) 126812.
- [22] G.T. Kasprzak, A.P. Durajski, Two-dimensional B2C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity, *Sci. Rep.* 12 (2022) 11460.
- [23] D. Das, R.P. Hardikar, S.S. Han, K.-R. Lee, A.K. Singh, Monolayer BC2: an ultrahigh capacity anode material for Li ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 24230–24239.
- [24] J. Xu, J. Mahmood, Y. Dou, S. Dou, F. Li, L. Dai, J.-B. Baek, 2D frameworks of C2N and C3N as new anode materials for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.* 29 (34) (2017) 1702007.
- [25] G.-C. Guo, R.-Z. Wang, B.-M. Ming, C. Wang, S.-W. Luo, C. Lai, M. Zhang, Trap effects on vacancy defect of C3N as anode material in Li-ion battery, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 102–108.
- [26] D. Wu, B. Yang, H. Chen, E. Ruckenstein, Nitrogenated holey graphene C2N monolayer anodes for lithium- and sodium-ion batteries with high performance, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 574–580.
- [27] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano Lett.* 9 (5) (2009) 1752–1758.
- [28] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [29] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A.D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A.O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncè, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 465901.
- [30] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (15) (2006) 1787–1799.
- [31] S.R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni, Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis, *Comput. Mater. Sci.* 27 (2003) 437–445.
- [32] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861–1864.
- [33] T.D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, V.V. Rybkin, P. Seewald, F. Stein, T. Laino, R.Z. Khaliullin, O. Schütt, F. Schiffmann, D. Golze, J. Wilhelm, S. Chulkov, M.H. Bani-Hashemian, V. Weber, U. Borstnik, M. TAILLEFUMIER, A.S. Jakobovits, A. Lazzaro, H. Pabst, T. Müller, R. Schade, M. Guidon, S. Andermatt, N. Holmberg, G.K. Schenter, A. Hehn, A. Bussy, F. Belleflamme, G. Tabacchi, A. Glöf, M. Lass, I. Bethune, C.J. Mundy, C. Plessl, M. Watkins, J. VandeVondele, M. Krack, J. Hutter, CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations, *J. Chem. Phys.* 152 (19) (2020) 194103.
- [34] W. Wang, Y. Zhang, C. Shen, Y. Chai, Adsorption of CO molecules on doped graphene: A first-principles study, *AIP Adv.* 6 (2) (2016) 025317.
- [35] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources* 100 (2001) 101–106.
- [36] T. Xia, W. Zhang, J. Murowchick, G. Liu, X. Chen, Built-in electric field-assisted surface-amorphized nanocrystals for high-rate lithium-ion battery, *Nano Lett.* 13 (11) (2013) 5289–5296.
- [37] Y. Jing, Z. Zhou, C.R. Cabrera, Z. Chen, Metallic VS2 monolayer: A promising 2D anode material for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25409–25413.
- [38] G. Yuan, T. Bo, X. Qi, P.-F. Liu, Z. Huang, B.-T. Wang, Monolayer Zr2B2: A promising two-dimensional anode material for Li-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 448–453.
- [39] X. Lv, W. Wei, Q. Sun, B. Huang, Y. Dai, A first-principles study of NbSe2 monolayer as anode materials for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (23) (2017) 235501.

- [40] J. Hu, B. Xu, C. Ouyang, Y. Zhang, S.A. Yang, Investigations on Nb₂C monolayer as promising anode material for Li or non-Li ion batteries from first-principles calculations, *RSC Adv.* 6 (2016) 27467–27474.
- [41] T. Yu, S. Zhang, F. Li, Z. Zhao, L. Liu, H. Xu, G. Yang, Stable and metallic two-dimensional TaC₂ as an anode material for lithium-ion battery, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 18698–18706.
- [42] Y. Zhang, First principles prediction of two-dimensional tungsten carbide (W₂C) monolayer and its Li storage capability, *Comput. Condens. Matter* 10 (2017) 35–38.
- [43] X. Zhang, J. Hu, Y. Cheng, H.Y. Yang, Y. Yao, S.A. Yang, Borophene as an extremely high capacity electrode material for Li-ion and Na-ion batteries, *Nanoscale* 8 (2016) 15340–15347.
- [44] M. Manju, S. Thomas, S.U. Lee, A. Kulangara Madam, Mechanically robust, self-healing graphene like defective SiC: A prospective anode of Li-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 541 (2021) 148417.
- [45] S. Zhao, W. Kang, J. Xue, The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 19046–19052.
- [46] T. Xia, Y. Zhang, J. Murowchick, X. Chen, Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: Optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities, *Catal. Today* 225 (2014) 2–9, Recent Progresses in the Area of Photocatalysis Research.

V.7 A7: Investigation of N_3C_5 and B_3C_5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations

W artykule zatytułowanym „Investigation of N_3C_5 and B_3C_5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations” zbadaliśmy potencjał dwuwymiarowych układów dwuwarstwowych B_3C_5 i N_3C_5 jako materiałów anodowych do akumulatorów litowo-jonowych (LIB) przy użyciu obliczeń z pierwszych zasad. Badanie miało na celu zidentyfikowanie nowych, wydajnych materiałów elektrodowych, które mogłyby zwiększyć gęstość energii akumulatorów metalowo-jonowych. Wykorzystując oprogramowanie Quantum ESPRESSO i CP2K do obliczeń z pierwszych zasad, w badaniu zastosowano pseudopotencjały PAW w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) i funkcjonału przybliżenia gradientu uogólnionego (GGA) w ujęciu Perdew-Burke-Erzenhoff (PBE). Strukturę geometryczną zoptymalizowano przy użyciu algorytmu quasi-Newton’owskiego Broydena-Fletcher-Goldfarba-Shanno (BFGS) z kryterium zbieżności 10^{-5} eV dla energii oraz dla sił na wszystkich atomach mniejszych niż 0.001 eV/Å. Optymalizację strukturalną i obliczenia struktury pasmowej przeprowadzono przy użyciu siatki Monkhorsta-Packa $36 \times 36 \times 1$. Bariere dyfuzyjną obliczono przy użyciu metody Climbing Image Nugged Elastic Band (CI-NEB), a stabilność termiczną zbadano za pomocą symulacji AIMD w temperaturze 300 K. Dla struktury po relaksacji pierwotnego układu dwuwarstwowego B_3C_5 obliczone stałe sieci $a = b = 5.22$ Å z długościami wiązań C–C i C–B odpowiednio 1.443 Å i 1.541 Å. Obliczona energia kohezji dla B_3C_5 wynosiła 7.76 eV/atom, wskazując na stabilność struktury. Obliczenia fononowe również potwierdziły stabilność dynamiczną bez obecności urojonych częstotliwości w strefie Brillouina. Początkowo stwierdzono, że zarówno dwuwarstwy B_3C_5 , jak i N_3C_5 wykazują właściwości metaliczne ze znaczną przewodnością po adsorpcji jonów metalu. Jednakże dalsza analiza wykazała, że dwuwarstwowy układ N_3C_5 nie był odpowiedni ze względu na niestabilność termiczną, podczas gdy dwuwarstwowy układ B_3C_5 wykazywał pożądaną stabilność, dobrą przewodność elektryczną i metaliczny charakter zarówno przed jak i po interkalacji litem. Niska bariera dyfuzyjna atomów litu w układzie dwuwarstwowym B_3C_5 (0.27 eV) sugeruje dużą szybkość ładowania i rozładowywania, a jego wysoka teoretyczna pojemność właściwa wynosząca 579.57 mAh/g, w połączeniu z umiarkowanym rozszerzaniem objętości podczas procesów ładowania i rozładowywania, wskazuje na duży potencjał jako materiału anodowego dla LIB. Po pełnym litowaniu układ dwuwarstwowy B_3C_5 przekształcił się z "pofalowanej" powierzchni w strukturę płaską podobną do grafenu, przy czym odległość między warstwami wzrosła z 2.53 Å do 3.63 Å. Ten układ dwuwarstwowy wykazał ekspansję objętościową wynoszącą około 43-69%. Podsumowując, dwuwarstwa B_3C_5 wykazuje znaczny potencjał jako materiał stosowany jako anoda do akumulatorów litowo-jonowych ze względu na relatywnie wysoką pojemność właściwą, niską barierę dyfuzyjną, stabilność termiczną i metaliczny charakter, co czyni ją obiecującym kandydatem do zwiększenia wydajności i możliwości magazynowania energii akumulatorów LIB.

Wkład autora: Przeprowadzenie obliczeń numerycznych (optymalizacje geometryczne oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze), udział w analizie teoretycznej, dyskusja uzyskanych wyników, opracowanie części wykresów, częściowe przygotowanie manuskryptu i praca nad jego finalną wersją.



OPEN Investigation of N_3C_5 and B_3C_5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations

Grzegorz T. Kasprzak, Marcin W. Jarosik & Artur P. Durajski✉

The best choice today for a realistic method of increasing the energy density of a metal-ion battery is to find novel, effective electrode materials. In this paper, we present a theoretical investigation of the properties of hitherto unreported two-dimensional B_3C_5 and N_3C_5 bilayer systems as potential anode materials for lithium-ion batteries. The simulation results show that N_3C_5 bilayer is not suitable for anode material due to its thermal instability. On the other hand B_3C_5 is stable, has good electrical conductivity, and is intrinsically metallic before and after lithium intercalation. The low diffusion barrier (0.27 eV) of Li atoms shows a good charge and discharge rate for B_3C_5 bilayer. Moreover, the high theoretical specific capacity (579.57 mAh/g) connected with moderate volume expansion effect during charge/discharge processes indicates that B_3C_5 is a promising anode material for Li-ion batteries.

Keywords Graphene, Electronic properties, Anode material, DFT calculations

Studies into alternative energy sources, particularly renewable energy, are being driven by the modern world's rising energy consumption, concerns about the fossil fuel dilemma, and the need for environmental protection¹. The method of storing the generated energy is also a huge challenge. Currently, lithium-ion batteries (LIBs) are the preferred energy storage technology for various applications, including portable electronics, electric vehicles, and grid energy storage^{2,3}. The materials in use as electrodes have a significant impact on the properties of LIBs. In industrial LIBs, graphite is the anode material that is most frequently used^{4,5}. According to estimates, graphite has a theoretical capacity of 372 mAh/g⁶. Unfortunately, the main drawbacks of the graphite electrode, which restrict its use and advancement, are structural deformation, initial loss of capacity, and electrical disconnect⁷. As one of the alternatives to the commonly used graphite as an anode material, titanium dioxide (TiO_2) has been looked into. The attractive properties of TiO_2 , which include low cost, high chemical stability, low volume expansion during charging/discharging, eco-friendliness, high energy density, and ease of availability, have made it one of the promising anode materials for LIBs^{8,9}. Unfortunately, in comparison with commercially used graphite anode materials, TiO_2 has a relatively low theoretical capacity of around 335 mAh/g¹⁰.

The continuous demand for higher energy density, improved cycling stability, and longer battery life drives extensive research on developing advanced materials for LIB electrodes. In this context, two-dimensional (2D) materials have emerged as promising candidates for enhancing the performance of LIB anodes.

The unique properties of 2D materials, such as large surface area, atomically thin structure, and tunable electronic properties, make them attractive for energy storage applications^{11–16}. The atomically thin nature of 2D materials allows for efficient lithium ion diffusion and accommodation during charge and discharge processes, leading to improved capacity and cycling stability. Additionally, the large surface area of 2D materials facilitates increased electrochemically active sites, enhancing the overall electrochemical performance of the anode¹⁷. Several types of 2D materials have been recently investigated as potential anode materials for LIBs. These include transition metal dichalcogenides (TMDs) such as MoS_2 , graphene, MXenes, and various other 2D carbides, nitrides, and oxides. Each of these materials possesses unique properties that can influence their electrochemical behavior, capacity, and cycling stability^{18–20}.

In the present study, we propose that graphene bilayers substitutionally doped with B and N atoms, specifically the B_3C_5 and N_3C_5 systems, are promising as potential anode materials for LIBs. Li-ion battery swelling during the intercalation of Li into the electrodes is a major cause of battery electrode degradation and can contribute

Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, Ave. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland.
✉email: artur.durajski@pcz.pl

significantly to cell failure. The swelling effect can only be investigated by studying the bilayer or bulk systems, therefore, herein we take into account bilayer systems. This investigation is based on DFT computations. It has been observed that both hitherto unreported B_3C_5 and N_3C_5 exhibit metallic properties with significant conductance after the adsorption of metal ions. Additionally, these systems demonstrate a remarkable specific Li capacity, which is significantly greater than that of pure graphene. Moreover, B_3C_5 and N_3C_5 display a low diffusion barrier and moderate volume expansion effect during charge/discharge processes. These attributes suggest that the investigated B_3C_5 and N_3C_5 systems could be ideal electrode materials for Li-ion batteries. Our comprehensive analysis aims to illuminate the potential of 2D materials as anode components for LIBs, providing insights into their distinctive properties and their contribution to the overall performance of lithium-ion batteries. The outcomes of this study have the potential to guide the design and development of advanced 2D anode materials, enhancing their electrochemical characteristics and elevating their energy storage capabilities.

Computational methods

The first-principles calculations in this study were performed using the Quantum ESPRESSO package^{21,22}, employing projector augmented wave (PAW) potentials within density-functional theory (DFT). The exchange-correlation energy of the electrons was treated within the generalized gradient approximation (GGA) functional of Perdew–Burke–Erzenhoff (PBE). The charge density and kinetic energy cut-off values were set to 500 Ry and 50 Ry, respectively. To minimize interactions between neighboring slabs, a vacuum of 20 Å was included. Van der Waals (VdW) interactions between the layers were accounted for using Grimme's DFT-D correction²³. The geometrical structure is optimized by using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) quasi-Newton algorithm²⁴ with the convergence criterion of 10^{-5} eV for energy. The forces on all atoms are less than 0.001 eV/Å. Structural optimization and band structure computations were performed using a Monkhorst pack k-point grid of $36 \times 36 \times 1$. The diffusion barrier is calculated by the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method²⁵. The thermal stability of the B_3C_5 and N_3C_5 bilayer systems was examined through ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations at 300 K using the CP2K software²⁶ with a constant volume and temperature ensemble (NVT ensemble) and a time step of 1 fs and 10000 ionic steps.

The intercalation energy of Li between B_3C_5 and N_3C_5 bilayers was computed as below:

$$E_{\text{int}} = (E_{\text{Li}_n\text{X}_3\text{C}_5} - E_{\text{X}_3\text{C}_5} - nE_{\text{Li}})/n, \quad (1)$$

where $E_{\text{X}_3\text{C}_5}$ is the total energy of pristine X_3C_5 bilayer ($X = B$ or N), E_{Li} is the energy of a single Li atom (in bulk *bcc* phase), $E_{\text{Li}_n\text{X}_3\text{C}_5}$ means the total energy of Li-intercalated X_3C_5 bilayer and n is the number of intercalated lithium atoms. From this definition, the more negative the value of E_{int} , the more it illustrates the exothermic nature of the reaction, indicating a higher likelihood of the reaction occurring. Conversely, a positive value of E_{int} indicates an endothermic reaction, suggesting that the reaction is less likely to occur.

Theoretical Li capacity can be estimated as below:

$$C = \frac{nzF}{M_{\text{X}_3\text{C}_5}}, \quad (2)$$

where n is the number of intercalated Li atoms ($n = 16$), z is the valence number ($z = 1$ for Li), F is the Faraday constant (26801 mAh/mol), and $M_{\text{X}_3\text{C}_5}$ is the molar mass of B_3C_5 or N_3C_5 bilayer.

Results and discussion

A fully-relaxed structure of pristine B_3C_5 and N_3C_5 bilayer systems that have a hexagonal resemblance to graphene, but with a rippled surface, can be observed in Fig. 1a, b, respectively. Lattice constants a and b are both 5.22 Å for B_3C_5 and 4.81 Å for N_3C_5 . The C–C and C–B bond lengths are 1.443 Å and 1.541 Å (1.592 Å) in the case of B_3C_5 and the C–C and C–N bond lengths are 1.387 Å and 1.388 Å (1.481 Å) in the case of N_3C_5 .

To check the energetical stability of our bilayer structures, we evaluate the cohesive energies:

$$E_{\text{coh}} = \frac{6E_X + 10E_C - E_{\text{X}_3\text{C}_5}}{16}, \quad (3)$$

where E_X is the energy of an isolated B or N atom, E_C means the energy of an isolated C atom, and $E_{\text{X}_3\text{C}_5}$ represents the total energy of X_3C_5 bilayer. The calculated cohesive energies of B_3C_5 and N_3C_5 bilayers are 7.76 eV/atom and 8.26 eV/atom, respectively. The higher cohesive energy indicates a more stable structure, indicating that the N_3C_5 monolayer has a more stable structure. The values of B_3C_5 and N_3C_5 monolayers are higher than those of phosphorene (3.48 eV/atom), silicene (3.71 eV/atom), SnC (5.5 eV/atom), GeP₃ (3.34 eV/atom), P₃C (4.18 eV/atom), MoS₂ (4.98 eV/atom) and Mo₂C (6.31 eV/atom) and close to Ti₃BN monolayer (7.46 eV/atom) and graphene (7.95 eV/atom)^{27–33}.

To investigate the dynamical stability of studied structures, phonon calculations were performed along Γ –M–K– Γ symmetry points. As we can see in Fig. 2, no imaginary frequencies are observed in the entire Brillouin zone, confirming the dynamical stability of both investigated systems, which is an important result, especially from the energy storage point of view.

We also used AIMD simulations to investigate the thermal stability of the B_3C_5 and N_3C_5 bilayers. Our structures retain their integrity after being heated to 300 K (see insert of Fig. 3). Simultaneously, the energy fluctuation is quite small, with a variation of around 0.003 Ry, indicating that both systems are thermally stable.

The intercalation energy (E_{int}) of B_3C_5 and N_3C_5 bilayers was estimated using Eq. (4). To denote the concentration of Li per unit bilayer cell, we use the notation of $\text{Li}_n(\text{X}_3\text{C}_5)_2$. The calculated E_{int} of the single lithium atom (1:17 ratio) equals -3.96 eV and -1.75 eV for B_3C_5 and N_3C_5 bilayers, respectively. With further increase

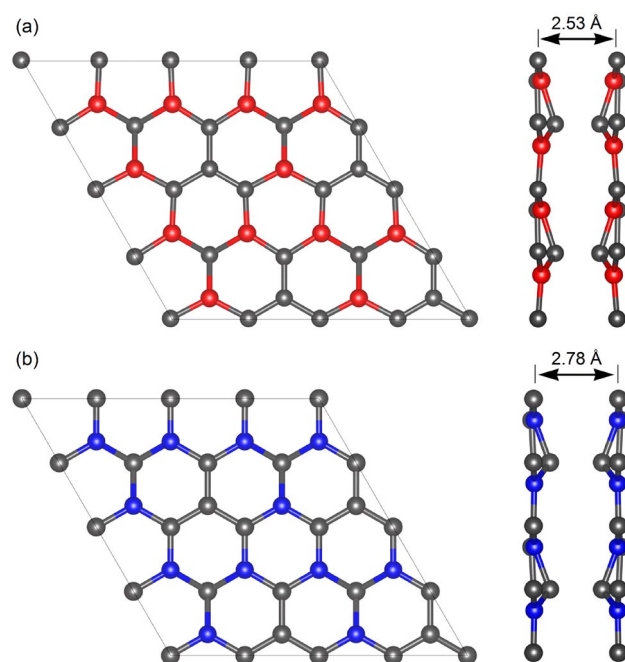


Figure 1. Atomic structure (top and side views) of pristine 2×2 supercell of (a) B_3C_5 and (b) N_3C_5 bilayer.

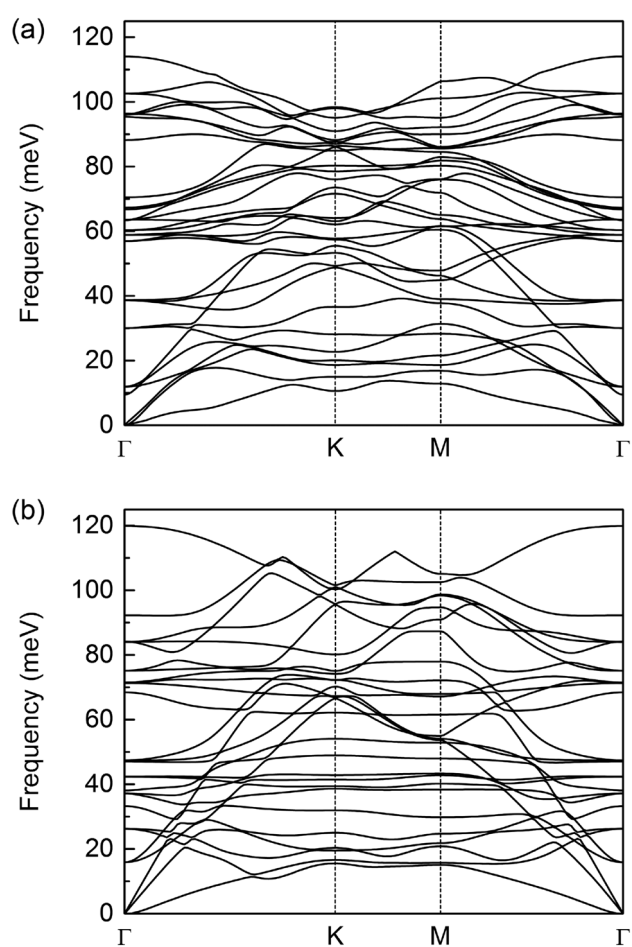


Figure 2. Calculated phonon spectra of (a) B_3C_5 bilayer and (b) N_3C_5 bilayer.

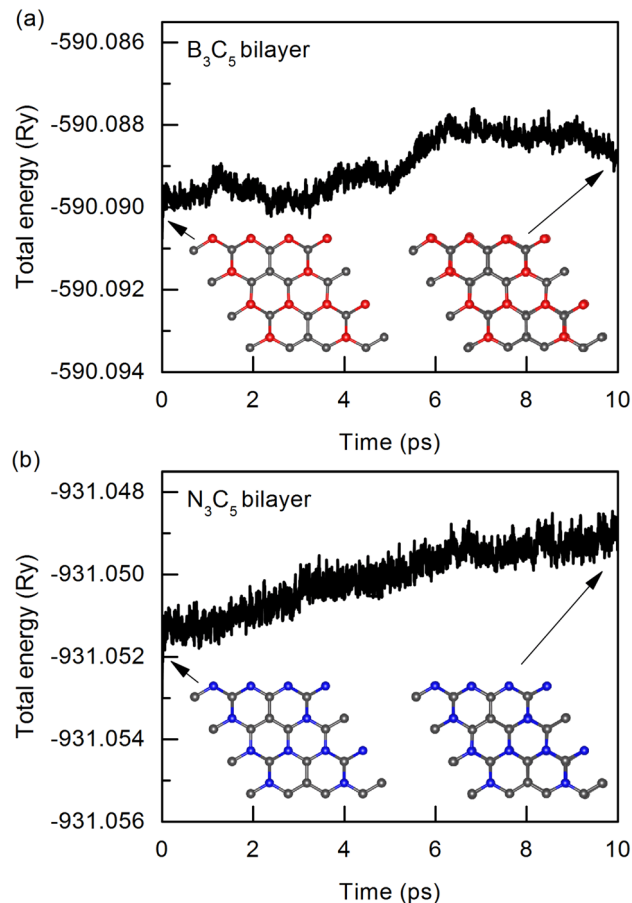


Figure 3. Fluctuation graphs of the total energy of 2×2 (a) B_3C_5 and (b) N_3C_5 bilayers supercells as a function of time at 300 K. The embedded figures show the corresponding top views of the initial configurations and configurations after 10 ps of simulation.

of Li number, the intercalation energy almost linearly decreases in the case of B_3C_5 and nonlinearly changes in the case of N_3C_5 , as shown in Table 1. The obtained results showed that from the energy storage point of view, the B_3C_5 has better properties than the N_3C_5 due to the enhancement of intercalation energy. In the case of N_3C_5 , the most energetically favorable is $Li_3(N_3C_5)_2$ configuration with the intercalation energy of -2.46 eV. The bilayer B_3C_5 exhibits an intercalation energy of -4.43 eV in the fully lithiated case, $Li_4(X_3C_5)_2$, illustrating that it is most promising and worth considering for the study of new anode materials for LIBs.

The formation energy relative to stable reference materials is crucial for assessing the stability of various phases at 0 K. The formation energy of structure with intermediate lithium content can be delineated as follows³⁴:

$$E_f = \frac{E_{Li_nX_3C_5} - E_{X_3C_5} - nE_{Li}}{n + 1}, \quad (4)$$

The convex hulls obtained from the formation energies are presented in Fig. 4. The minimum value of E_f corresponds to the most thermodynamically stable adsorption concentrations. The corresponding structures are illustrated in Fig. 4 insets.

It's worth noting that a geometry optimization was conducted for different intercalation sites. The most energetically favorable position is found to be the hole position, where atoms from the initial bridge and top positions migrate during the optimization process. This indicates that the hole position is indeed the most energetically favorable configuration. Crystal structures of all Li-intercalated stages for $Li_n(B_3C_5)_2$ and $Li_n(N_3C_5)_2$ are included in Supplementary Information.

After full lithiation (Li atoms intercalation between monolayers at all hole positions, $Li_4(B_3C_5)_2$), the monolayers in pristine B_3C_5 bilayer transforms from the initial structure with a rippled surface into a graphene-like plane structure, as shown in Fig. 5a. In the case of N_3C_5 bilayer ($Li_3(N_3C_5)_2$), the Li-intercalation contributes to the increase of rippling of the surface and changes ideal AA stacking where atoms of both layers have identical lateral coordinates into degenerate AA stacking where the one layer is slightly shifted relative to the other one (see Fig. 5b). Moreover, in both systems, the Li-intercalation increases the interlayer distance from 2.53 Å to 3.63 Å for B_3C_5 and from 2.78 Å to 4.69 Å in the case of N_3C_5 . The practical application of new 2D anode materials is strongly impeded by large volume expansion during lithiation/delithiation processes which can result in loss

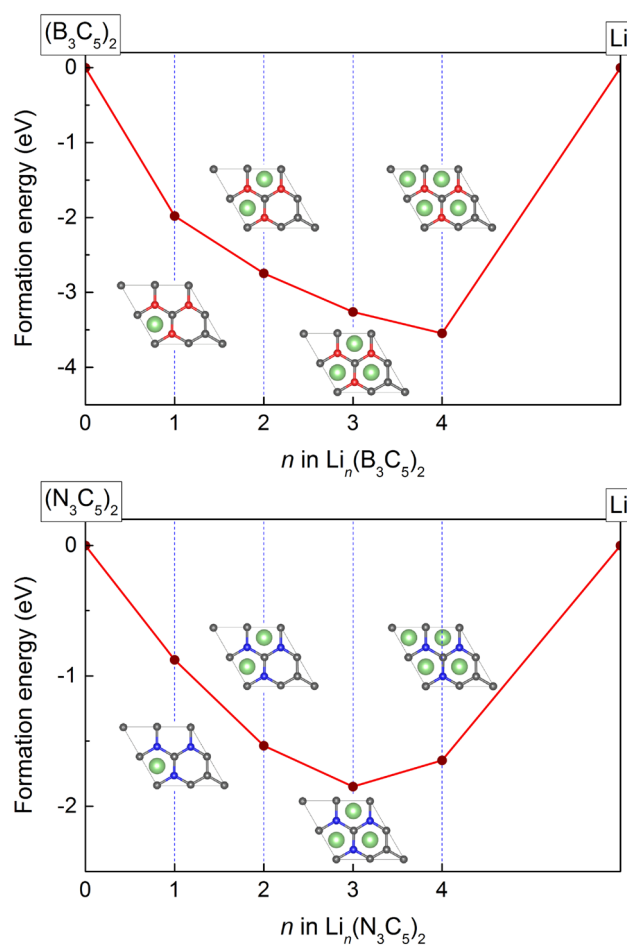


Figure 4. Formation energy convex hull of $\text{Li}_n(\text{B}_3\text{C}_5)_2$ and $\text{Li}_n(\text{N}_3\text{C}_5)_2$ systems.

n	$\text{Li}_n(\text{B}_3\text{C}_5)_2$	$\text{Li}_n(\text{N}_3\text{C}_5)_2$
1	−3.96	−1.75
2	−4.12	−2.30
3	−4.35	−2.46
4	−4.43	−2.06

Table 1. Intercalation energy per lithium atoms (in eV) for the Li-intercalation between B_3C_5 and N_3C_5 bilayers as a function of Li atoms concentration in the unit cell.

of electrical contact with the conductive additive or the current collector and even peeling off from the current collector³⁵. The results obtained for B_3C_5 and N_3C_5 clearly show a low volume expansion of about 43 – 69%, compared to 2D Si/C composite (54%), commercial Si (183%) and pure Si nanosheets (95%)^{36,37}.

Structural stability during the charging and discharging process at finite temperatures is an important factor in the performance of LIBs. An AIMD simulation is used to investigate the thermal stability of the $\text{Li}_4(\text{B}_3\text{C}_5)_2$ and $\text{Li}_3(\text{N}_3\text{C}_5)_2$ structures. Figure 6 show the calculated total energy of the fully lithiated bilayers during the AIMD simulation time of 10 ps at 300 K. As expected, the total energy of $\text{Li}_4(\text{B}_3\text{C}_5)_2$ does not change much during the AIMD steps. Such a slight change in energy indicates good thermal stability of a fully Li-intercalated B_3C_5 bilayer. In the case of $\text{Li}_3(\text{N}_3\text{C}_5)_2$ we observed structural deformation and energy drift, indicating that N_3C_5 bilayer is thermally unstable. Due to the above, we eliminated it from further analysis and we focused our attention only on the B_3C_5 bilayer.

Figure 7 represents the electronic band structure of pristine B_3C_5 and alterations in its electronic structure after Li intercalation. Both materials show a metallic character as indicated by the electronic states crossing the Fermi level. The metallic properties of the B_3C_5 bilayer offer an intrinsic profit in high electrical conductivity and a satisfying electrochemical property for better battery cycling.

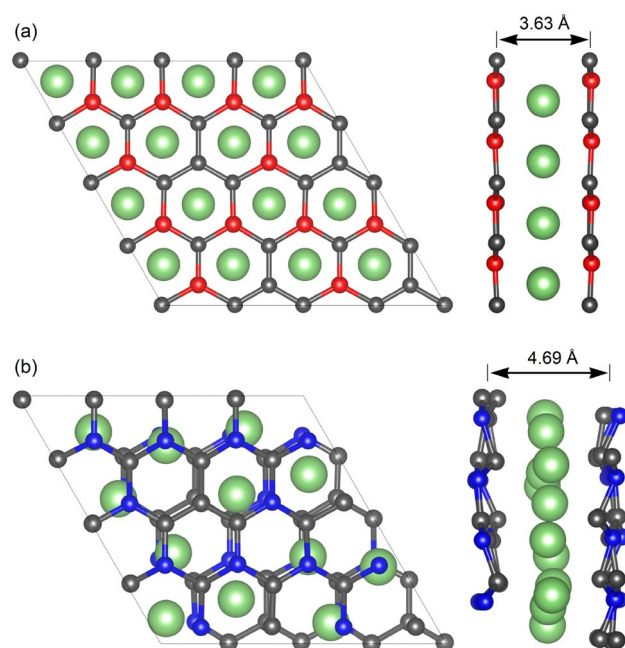


Figure 5. Atomic structure (top and side views) of Li-intercalated 2×2 supercell of (a) B_3C_5 and (b) N_3C_5 bilayer.

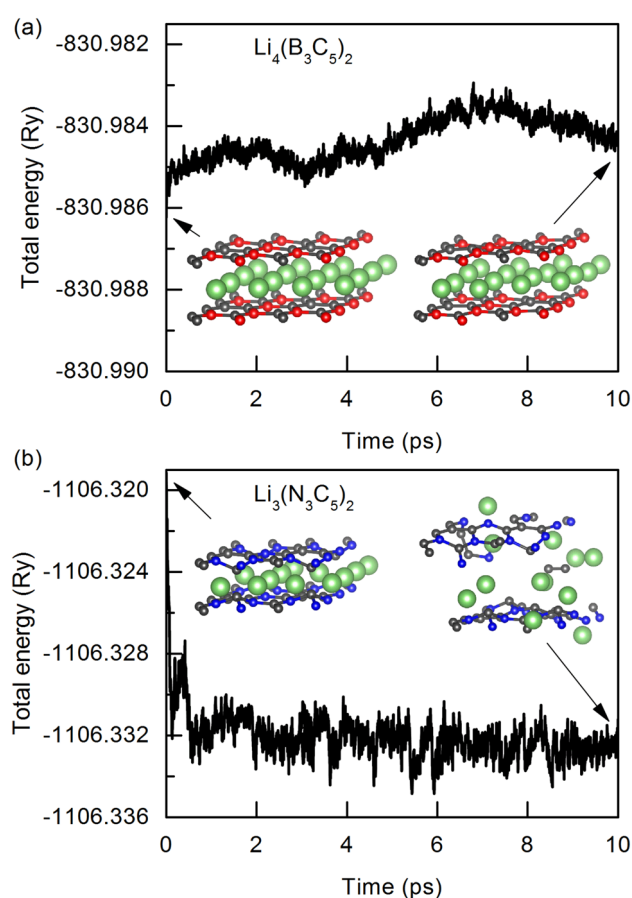


Figure 6. Fluctuation graphs of the total energy of 2×2 (a) $Li_4(B_3C_5)_2$ and (b) $Li_3(N_3C_5)_2$ supercells as a function of time at 300 K. The embedded figures show the corresponding top views of the initial configurations and configurations after 10 ps of simulation.

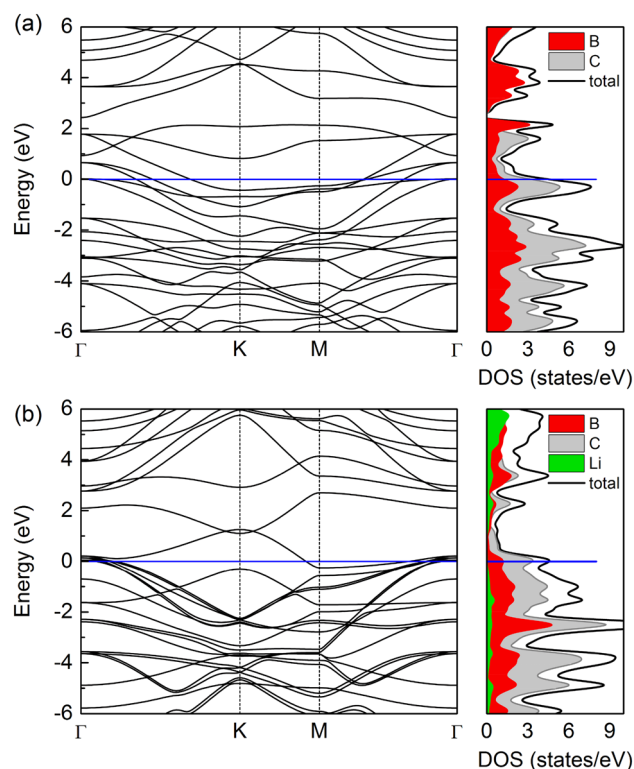


Figure 7. The electronic band structure along the Γ -K-M- Γ high-symmetry line, together with the total and partial density of states for (a) pristine B_3C_5 bilayer and (b) Li-intercalated B_3C_5 bilayer.

To determine the diffusion and mobility features, we calculated the energy barrier for Li-ion diffusion with three main diffusion pathways as shown in Fig. 8. Path 1 is shown by the red color. The Li atom diffuses in the interlayer space from the hole of the B_2C_4 ring to the hole of the B_2C_4 ring through the C-B bridge. Path 2 is shown by the green color. The Li atom diffuses from the B_2C_4 ring position to the B_3C_3 ring also through the C-B bridge. In the case of path 3, which is shown by the black color, the Li atom migrates between two adjacent B_2C_4 rings through the C-C bridge. Data illustrating the diffusion stages of Li atom between two B_3C_5 layers are included in Supplementary Information.

The calculations reveal that the diffusion energy barriers corresponding to path 1, path 2 and path 3 are 1.16 eV, 1.22 eV and 0.27 eV, respectively. The diffusion energy barrier through the C-C bridge is lower than the

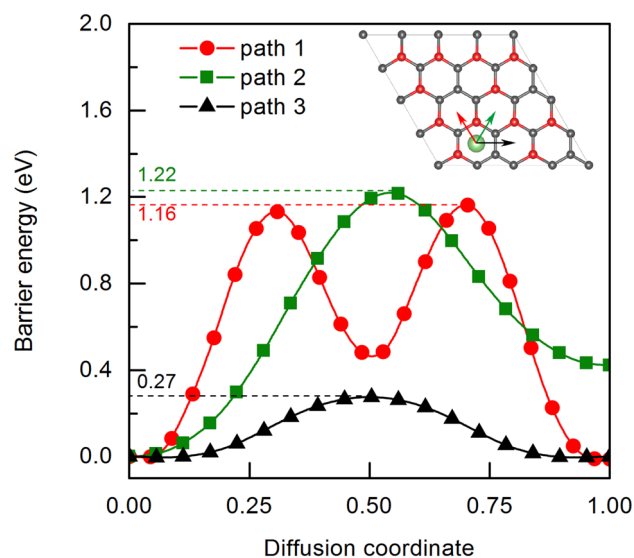


Figure 8. The comparison diffusion barriers in different paths of Li atom between two B_3C_5 layers.

C–B bridge, indicating that Li atoms are more inclined to spread in an anisotropic way across the C–C bridge. We also note that the lowest diffusion barrier obtained for the Li atom is superior to the graphene bilayer (0.34 eV)³⁸, therefore, B₃C₅ shows great potential to serve as a LIB electrode.

The maximum theoretical storage capacity (C) is an important parameter to evaluate the performance of the LIB. It depends on the concentration of the Li ions intercalated between B₃C₅ layers and can be calculated using Eq. (2). The capacity of a fully lithiated B₃C₅ bilayer is as high as 579.57 mAh/g for LIBs (1159.15 mAh/g if we take into calculations only one layer of B₃C₅). The obtained result is much larger compared to the storage capacities of commercially used graphite (372 mAh/g)⁶ or TiO₂ (335 mAh/g)¹⁰ and other typical 2D anode materials for LIBs like VS₂ (466 mAh/g)³⁹, Zr₂B₂ (526 mAh/g)⁴⁰, NbSe₂ (203 mAh/g)⁴¹, Nb₂C (542 mAh/g)⁴², TaC₂ (523 mAh/g)⁴³ or W₂C (259 mAh/g)⁴⁴.

Open circuit voltage (OCV) is another crucial parameter to characterize the performance of metal-ion batteries which can be calculated using the following equation:

$$V \approx \frac{-E_{\text{Li}_{x_2}\text{B}_3\text{C}_5} + E_{\text{Li}_{x_1}\text{B}_3\text{C}_5} + (x_2 - x_1)E_{\text{Li}}}{z(x_2 - x_1)e}, \quad (5)$$

where, $E_{\text{Li}_{x_2}\text{B}_3\text{C}_5}$ and $E_{\text{Li}_{x_1}\text{B}_3\text{C}_5}$ are the total energies of Li-intercalated B₃C₅ supercell with the Li concentration of x_2 and x_1 , respectively. The symbol e denotes the fundamental charge. The calculated average OCV of Li-intercalated B₃C₅ bilayer is 2.47 V, which is comparable to those of the commercial anode materials such as TiO₂ with an open circuit voltage of 1.5–1.8 V⁴⁵ and lower than OCV obtained for 2D phosphorene (2.9 V)⁴⁶ or black arsenic (4.31 V)⁴⁷.

Conclusions

Lithium-ion batteries have brought about a significant transformation in the realm of energy storage, playing an indispensable role in both portable electronic devices and electric vehicles. To cater to the ever-growing demand for high-performance batteries, the quest for advanced anode materials with augmented capacity, improved lithium ion mobility, and minimal swelling effects has taken on paramount importance. This study delves into a theoretical exploration of the characteristics exhibited by novel two-dimensional B₃C₅ and N₃C₅ bilayer systems, considering their potential as anode materials for lithium-ion batteries (LIBs). The ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations conducted at a temperature of 300 K reveal that pristine B₃C₅ and N₃C₅ bilayer systems exhibit very good stability. However, upon the introduction of lithium atoms, the N₃C₅ bilayer loses stability, prompting its exclusion from further analysis. Furthermore, the first-principles calculations demonstrate that the B₃C₅ bilayer boasts outstanding electronic conductivity, a notably lower Li diffusion barrier (0.27 V meV), and an impressive theoretical storage capacity (579.57 mAh/g). These exceptional properties strongly indicate its suitability for use as an anode material.

Data availability

The data that support the findings of this study are available in Supplementary Information.

Received: 30 January 2024; Accepted: 11 May 2024

Published online: 16 May 2024

References

- MandKhan, B., Chun, O. W., Nuengmatch, P. & Ullah, K. Role of graphene-based nanocomposites as anode material for lithium-ion batteries. *Mater. Sci. Eng. B* **287**, 116141. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116141> (2023).
- Nzereogu, P., Omah, A., Ezema, F., Iwuoha, E. & Nwanya, A. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *J. Appl. Surf. Sci. Adv.* **9**, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233> (2022).
- Xu, J. *et al.* High-energy lithium-ion batteries: Recent progress and a promising future in applications. *Energy Environ. Mater.* **6**, e12450. <https://doi.org/10.1002/eem2.12450> (2023).
- Yuan, S., Lai, Q., Duan, X. & Wang, Q. Carbon-based materials as anode materials for lithium-ion batteries and lithium-ion capacitors: A review. *J. Energy Storage* **61**, 106716. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106716> (2023).
- Salahdin, O. D. *et al.* Graphene and carbon structures and nanomaterials for energy storage. *Appl. Phys. A* **128**, 703. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05789-2> (2022).
- Nishi, Y. Lithium ion secondary batteries; Past 10 years and the future. *J. Power Sources* **100**, 101. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4) (2001).
- Bi, J. *et al.* On the road to the frontiers of lithium-ion batteries: A review and outlook of graphene anodes. *Adv. Mater.* **35**, 2210734. <https://doi.org/10.1002/adma.202210734> (2023).
- Shi, H. *et al.* Titanium dioxide-based anode materials for lithium-ion batteries: Structure and synthesis. *RSC Adv.* **12**, 33641. <https://doi.org/10.1039/D2RA05442F> (2022).
- Yan, X. *et al.* TiO₂ nanomaterials as anode materials for lithium-ion rechargeable batteries. *X. J. Energy Technol.* **3**, 801. <https://doi.org/10.1002/ente.201500039> (2015).
- Xia, T., Zhang, W., Murowchick, J., Liu, G. & Chen, X. Built-in electric field-assisted surface-amorphized nanocrystals for high-rate lithium-ion battery. *Nano Lett.* **13**, 5289. <https://doi.org/10.1021/nl402810d> (2013).
- Yadav, K. & Ray, N. Aluminene as a low-cost anode material for Li- and Na-ion batteries. *J. ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 37337. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05169> (2023).
- Durajski, A. P. & Kasprzak, G. T. Swelling effect of 2D BC7 anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems. *Physica B* **660**, 414902. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414902> (2023).
- Kasprzak, G. T., Szczesniak, R. & Durajski, A. P. Computational insight into bilayer NC7 anode material for Li/Na/Mg-ion batteries. *Comput. Mater. Sci.* **225**, 112194. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112194> (2023).
- Bhauriyal, P., Mahata, A. & Pathak, B. Graphene-like carbon-nitride monolayer: A potential anode material for Na- and K-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **122**, 2481. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09433> (2018).
- Kasprzak, G. T. & Durajski, A. P. Two-dimensional B2C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity. *Sci. Rep.* **12**, 11460. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15702-9> (2022).

16. Durajski, A. P., Gruszka, K. M. & Niegodajew, P. The influence of heteroatom doping on local properties of phosphorene monolayer. *Sci. Rep.* **11**, 18494. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98014-8> (2021).
17. Wu, Y. & Yu, Y. 2D material as anode for sodium ion batteries: Recent progress and perspectives. *Energy Stor. Mater.* **16**, 323. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.026> (2019).
18. Xiao, Z. *et al.* Recent developments of two-dimensional anode materials and their composites in lithium-ion batteries. *Energy Mater.* **4**, 7440. <https://doi.org/10.1021/acsam.1c01259> (2021).
19. Riyanto, E. *et al.* Lithium-ion battery performance improvement using two-dimensional materials. *Today Proc.* **87**, 164. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.392> (2023).
20. Hu, Z., Liu, Q., Chou, S.-L. & Dou, S.-X. Two-dimensional material-based heterostructures for rechargeable batteries. *J. Cell Rep. Phys. Sci.* **2**, 100286. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100286> (2021).
21. Giannozzi, P. *et al.* Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502> (2009).
22. Giannozzi, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901> (2017).
23. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495> (2006).
24. Billeter, S. R., Curioni, A. & Andreoni, W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *J. Comput. Mater. Sci.* **27**, 437. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00043-0) (2003).
25. Henkelman, G. & Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **113**, 9978. <https://doi.org/10.1063/1.1323224> (2000).
26. Kühne, T. D. *et al.* CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package—Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **152**, 194103. <https://doi.org/10.1063/5.0007045> (2020).
27. KhalidButt, M. *et al.* Monolayer SnC as anode material for Na ion batteries. *Comput. Mater. Sci.* **197**, 110617. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110617> (2021).
28. Zhang, Y. *et al.* Structural, elastic, electronic, and optical properties of the tricycle-like phosphorene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 2245. <https://doi.org/10.1039/C6CP07575D> (2017).
29. Jing, Y., Ma, Y., Li, Y. & Heine, T. GeP₃: A small indirect band gap 2D crystal with high carrier mobility and strong interlayer quantum confinement. *Nano Lett.* **17**, 1833. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05143> (2017).
30. Akgenc, B. New predicted two-dimensional MXenes and their structural, electronic and lattice dynamical properties. *Solid State Commun.* **303–304**, 113739. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113739> (2019).
31. Zhao, Z. *et al.* Metallic P3C monolayer as anode for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 405. <https://doi.org/10.1039/C8TA09155B> (2019).
32. Li, Y., Liao, Y. & Chen, Z. Be₂C monolayer with quasi-planar hexacoordinate carbons: A global minimum structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 7248. <https://doi.org/10.1002/anie.201403833> (2014).
33. Wang, D., Sun, Z., Han, D., Liu, L. & Niu, L. Ti₃BN monolayer: the MXene-like material predicted by first-principles calculations. *RSC Adv.* **7**, 11834. <https://doi.org/10.1039/C7RA00483D> (2017).
34. Chen, S.-Y., Ye, X.-J. & Liu, C.-S. Monolayer BGe as a promising anode material with ultrahigh specific capacity for Mg-ion batteries. *J. Phys. Lett. A* **475**, 128848. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2023.128848> (2023).
35. Ashuri, M., He, Q. & Shaw, L. L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter. *Nanoscale* **8**, 74. <https://doi.org/10.1039/C5NR05116A> (2016).
36. Chen, S. *et al.* Scalable 2D mesoporous silicon nanosheets for high-performance lithium-ion battery anode. *J. Small* **14**, 1703361. <https://doi.org/10.1002/sml.201703361> (2018).
37. Zhao, H. *et al.* Progress and perspectives on two-dimensional silicon anodes for lithium-ion batteries. *ChemPhysMater* **2**, 1. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.03.005> (2023).
38. Zhong, K. *et al.* Adsorption and ultrafast diffusion of lithium in bilayer graphene: Ab initio and kinetic Monte Carlo simulation study. *Phys. Rev. B* **99**, 155403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.155403> (2019).
39. Jing, Y., Zhou, Z., Cabrera, C. R. & Chen, Z. Metallic VS₂ monolayer: A promising 2D anode material for lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25409. <https://doi.org/10.1021/jp410969u> (2013).
40. Yuan, G. *et al.* Monolayer Zr₂B₂: A promising two-dimensional anode material for Li-ion batteries. *J. Appl. Surf. Sci.* **480**, 448. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.222> (2019).
41. Lv, X., Wei, W., Sun, Q., Huang, B. & Dai, Y. A first-principles study of NbSe₂ monolayer as anode materials for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries. *J. Phys. D Appl. Phys.* **50**, 235501. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6eca> (2017).
42. Hu, J., Xu, B., Ouyang, C., Zhang, Y. & Yang, S. A. Investigations on Nb₂C monolayer as promising anode material for Li or non-Li ion batteries from first-principles calculations. *RSC Adv.* **6**, 27467. <https://doi.org/10.1039/C5RA25028E> (2016).
43. Yu, T. *et al.* Stable and metallic two-dimensional TaC₂ as an anode material for lithium-ion battery. *J. Mater. Chem. A* **5**, 18698. <https://doi.org/10.1039/C7TA04390B> (2017).
44. Zhang, Y. First principles prediction of two-dimensional tungsten carbide (W₂C) monolayer and its Li storage capability. *Comput. Condens. Matter* **10**, 35. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.03.002> (2017).
45. Xia, T., Zhang, Y., Murowchick, J. & Chen, X. Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: Optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities. *J. Catal. Today* **225**, 2. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.026> (2014).
46. Li, W., Yang, Y., Zhang, G. & Zhang, Y.-W. Ultrafast and directional diffusion of lithium in phosphorene for high-performance lithium-ion battery. *Nano Lett.* **15**, 1691. <https://doi.org/10.1021/nl504336h> (2015).
47. Akgenc, B. Two-dimensional black arsenic for Li-ion battery applications: A DFT study. *J. Mater. Sci.* **54**, 9543. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03597-3> (2019).

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016664.

Author contributions

All authors contributed equally to this work.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61939-x>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to A.P.D.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2024

Rozdział VI

Podsumowanie i wnioski

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na przenośne źródła energii oraz dynamicznym rozwojem nowoczesnych technologii, pojawia się konieczność opracowania nowych, wydajniejszych materiałów anodowych do akumulatorów jonowych, takich jak litowo-jonowe (Li-ion), sodowo-jonowe (Na-ion) oraz magnezowo-jonowe (Mg-ion). Obecnie stosowane materiały, w tym głównie grafit, wykazują pewne ograniczenia, szczególnie w zakresie pojemności energetycznej oraz stabilności w długotrwałych cyklach ładowania i rozładowywania. Z tego powodu rosnące zainteresowanie budzą nowe materiały dwuwymiarowe (2D), takie jak grafen i jego modyfikacje, które mają potencjał znacząco poprawić efektywność energetyczną oraz trwałość baterii. Niniejsza rozprawa stanowi kompleksowe studium nad tymi nowymi materiałami anodowymi, obejmując symulacje oparte na teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz dynamice molekularnej (AIMD), które są podstawowymi narzędziami kwantowej inżynierii materiałowej. Część badawcza pracy opiera się na serii siedmiu tematycznie spójnych artykułów naukowych [95–101], które prezentują wyniki badań nad nowymi materiałami anodowymi do akumulatorów jonowych.

Grafen, ze względu na swoje doskonałe właściwości przewodnictwa elektrycznego i mechanicznej stabilności, jest szeroko badany jako potencjalny materiał anodowy. Jego głównym ograniczeniem jest jednak stosunkowo niska pojemność magazynowania energii, wynosząca około 372 mAh/g. Aby przezwyciężyć te ograniczenia, skupiłem się na modyfikacjach strukturalnych grafenu, wprowadzając atomy azotu (C_3N) i boru (B_2C) w wybrane miejsca zajmowane przez atomy węgla (podstawianie substytucyjne). C_3N to dwuwymiarowy materiał złożony z atomów węgla i azotu, który w badaniach teoretycznych wykazuje stabilność oraz teoretyczną pojemność magazynową rzędu 267.81 mAh/g w akumulatorach litowo-jonowych. Mimo że C_3N jest stabilny po interkalacji litem, jego zdolność do magazynowania energii w akumulatorach sodowo- i magnezowo-jonowych jest ograniczona przez znaczące rozszerzenie objętości, które występuje po interkalacji większymi jonami Na^+ i Mg^{2+} . To zjawisko prowadzi do degradacji struktury materiału, co wyklucza go z zastosowań w tych typach akumulatorów. B_2C to inna obiecująca modyfikacja grafenu, która wyróżnia się wyjątkowo wysoką teoretyczną pojemnością wynoszącą 3187.55 mAh/g oraz doskonałymi właściwościami przewodnictwa elektrycznego. Dzięki niskim barierom migracji jonów magnezu i stabilności strukturalnej, B_2C ma potencjał do zastosowań w akumulatorach magnezowo-jonowych, które oferują większe możliwości magazynowania energii niż standardowe akumulatory litowe. Jego właściwości pozwalają na szybkie ładowanie i rozładowywanie, co jest kluczowe dla zastosowań w nowoczesnych systemach magazynowania energii. NC_7 to kolejny przebadany dwuwymiarowy materiał, który wykazuje wysoki potencjał w akumulatorach litowo-jonowych. Badania wykazały, że NC_7 po interkalacji litem charakteryzuje się umiarkowanym rozszerzeniem objętości oraz teoretyczną pojemnością na poziomie 683.14 mAh/g. Niestety, podobnie jak C_3N , układ NC_7 nie nadaje się do akumulatorów sodowo- i magnezowo-jonowych z powodu zbyt dużego rozszerzenia objętości po interkalacji tymi jonami, co prowadzi do destabilizacji materiału. Z kolei B_3C_5 wykazuje teoretyczną pojemność wynoszącą 579.57 mAh/g oraz niską barierę dyfuzyjną (0.27 eV), co czyni go wysoce stabilnym materiałem anodowym do akumulatorów litowo-jonowych. Jego zdolność do minimalizacji ekspansji objętościowej podczas cykli ładowania i rozładowywania jest kluczowa dla zachowania długoterminowej stabilności strukturalnej i wydajności energetycznej, co czyni go atrakcyjnym materiałem dla nowoczesnych baterii. Wyniki badań nad materiałem BC_7 , wykazały, że jest on

wyjątkowo obiecującym kandydatem na anody do akumulatorów litowo-, sodowo- i magnezowo-jonowych. Jego teoretyczna pojemność wynosi imponujące 4240 mAh/g dla akumulatorów litowych oraz 870 mAh/g dla akumulatorów sodowych, co stawia go na czołowej pozycji wśród materiałów anodowych nowej generacji. Dodatkowo, BC₇ charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną oraz niskim efektem puchnięcia, co jest kluczowe dla długowieczności i niezawodności akumulatorów. Zdolność tego materiału do minimalizacji deformacji strukturalnych podczas cykli ładowania i rozładowywania sprawia, że stanowi on doskonałą alternatywę dla tradycyjnych materiałów anodowych. Jednym z głównych wyzwań, przed którymi stoją badacze, jest zjawisko puchnięcia elektrod podczas cykli ładowania i rozładowywania. Zjawisko to, związane głównie z interkalacją większymi jonami Na⁺ i Mg²⁺, prowadzi do znacznych deformacji strukturalnych materiałów anodowych, co ogranicza ich żywotność i stabilność. W szczególności materiały takie jak C₃N i NC₇ wykazują podatność na puchnięcie podczas interkalacji sodu i magnezu, co ogranicza ich potencjalne zastosowanie w akumulatorach Na-ion i Mg-ion.

Przedstawione badania nad nowymi materiałami anodowymi, takimi jak B₂C, C₃N, C₃B, NC₇, BC₇, B₃C₅ oraz N₃C₅ otwierają nowe perspektywy dla przyszłych generacji akumulatorów. Każdy z tych materiałów posiada unikalne właściwości, które mogą znacząco poprawić wydajność energetyczną oraz stabilność cyklu ładowania. W szczególności B₂C, B₃C₅ oraz BC₇ wyróżniają się wysokimi pojemnościami teoretycznymi oraz stabilnością, co czyni je obiecującymi kandydatami na materiały anodowe przyszłości. Dalsze badania nad eliminacją efektu puchnięcia i poprawą stabilności mechanicznej tych materiałów mogą doprowadzić do rewolucji w technologii magazynowania energii.

Oświadczenia współautorstwa

Oświadczam, że w pracy:

- A1. **Grzegorz. T. Kasprzak**, Konrad. M. Gruszka, Artur. P. Durajski, *Theoretical investigation of C_3N monolayer as anode material for Li/Na-ion batteries*, Acta. Phys. Pol. A 139, 621–624 (2021).

wkład Pana mgr Grzegorza Kasprzaka był dominujący i polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych (optymalizacja geometrii, wyznaczenie struktur elektronowych), udziale w analizie teoretycznej, dyskusji uzyskanych wyników, częściowym przygotowaniu manuskryptu oraz udziale w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

.....
Konrad Gruszka

.....
Artur Durajski

Oświadczam, że w pracy:

- A3. **Grzegorz T. Kasprzak**, Artur P. Durajski, *Two-dimensional B_2C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity*, Sci. Rep. 12, 11460 (2022).

wkład Pana mgr Grzegorza Kasprzaka był dominujący i polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych (krzywe dyspersji fononów, struktury elektronowe, dynamika molekularna), udziale w analizie teoretycznej, dyskusji uzyskanych wyników, częściowym przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z innymi grupami badawczymi w okresie poprzedzającym publikację oraz udziale w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

.....
Artur Durajski

Oświadczam, że w pracy:

- A5. Artur P. Durajski, **Grzegorz T. Kasprzak**, *Swelling effect of 2D BC_7 anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems*, Physica B 660, 414902 (2023).

wkład Pana mgr Grzegorza Kasprzaka polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych (struktury elektronowe, fononowe oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze), udziale w analizie teoretycznej, dyskusji uzyskanych wyników, opracowaniu części wykresów, częściowym przygotowaniu manuskryptu i pracy nad jego finalną wersją oraz udziale w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

.....
Artur Durajski

Oświadczam, że w pracy:

- A6. **Grzegorz T. Kasprzak**, Radosław Szczęśniak, Artur P. Durajski, *Computational insight into bilayer NC_7 anode material for Li/Na/Mg-ion batteries*, Comput. Mater. Sci. 225, 112194 (2023).

wkład Pana mgr Grzegorza Kasprzaka był dominujący i polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych (optymalizacje geometryczne oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze), udziale w analizie teoretycznej, dyskusji uzyskanych wyników, opracowaniu części wykresów, częściowym przygotowaniu manuskryptu i pracy nad jego finalną wersją.

.....
Radosław Szczęśniak

.....
Artur Durajski

Oświadczam, że w pracy:

- A7. **Grzegorz T. Kasprzak**, Marcin W. Jarosik, Artur P. Durajski, *Investigation of N_3C_5 and B_3C_5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations*, Sci. Rep. 14, 11180 (2024).

wkład Pana mgr Grzegorza Kasprzaka był dominujący i polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych (optymalizacje geometryczne oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze), udziale w analizie teoretycznej, dyskusji uzyskanych wyników, opracowaniu części wykresów, częściowym przygotowaniu manuskryptu i pracy nad jego finalną wersją.

.....
Marcin Jarosik

.....
Artur Durajski

Bibliografia

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **334**, 928–935 (2011).
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
- [3] M. Armand, J.-M. Tarascon. Building better batteries. *Nature* **451**, 652–657 (2008).
- [4] J. Chandrasekar, M. Venkatesan, T.-W. Sun, Y.-C. Hsu, Y.-H. Huang, W.-W. Chen, M.-H. Chen, M.-L. Tsai, J.-Y. Chen, J.-H. Lin, Y. Zhou, C.-C. Kuo. Recent progress in self-healable energy harvesting and storage devices – a future direction for reliable and safe electronics. *Mater. Horiz.* **11**, 1395–1413 (2024).
- [5] Z. Wu, J. Qi, W. Wang, Z. Zeng, Q. He. Emerging elemental two-dimensional materials for energy applications. *J. Mater. Chem. A* **9**, 18793–18817 (2021).
- [6] U. Fatima, M. B. Tahir, M. Sagir, N. Fatima, T. Nawaz, M. P. Bhatti, N. Ashraf. Two-dimensional materials and synthesis, energy storage, utilization, and conversion applications of two-dimensional MXene materials. *International Journal of Energy Research* **45**, 9878–9894 (2021).
- [7] H. Tao, Q. Fan, T. Ma, S. Liu, H. Gysling, J. Texter, F. Guo, Z. Sun. Two-dimensional materials for energy conversion and storage. *Progress in Materials Science* **111**, 100637 (2020).
- [8] K. Khan, A. K. Tareen, M. Aslam, Y. Zhang, R. Wang, Z. Ouyang, Z. Gou, H. Zhang. Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications. *Nanoscale* **11**, 21622–21678 (2019).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [11] P. Giannozzi, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [12] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [13] T. Helgaker. Molecular Electronic-structure Theory. *John Wiley Sons* (2014).
- [14] F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. *John Wiley Sons* (2013).
- [15] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. *John Wiley*

- Sons* (2013).
- [16] J. H. Dominik Marx. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press (2009).
- [17] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press (2004).
- [18] B. S. Daan Frenkel. *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*. Academic Press (2001).
- [19] A. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson Education (2001).
- [20] R. G. Parr, Y. Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press (1994).
- [21] T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 194103 (2020).
- [22] R. Mao, Z. Lei, X. Liu, Q. Li, J. Zhong, R. Bai, H. Xie. Study on electrochemical lithiation stress model of graphite-carbon fiber bilayer electrode. *Carbon* **226**, 119–214 (2024).
- [23] O. D. Salahdin, H. Sayadi, R. Solanki, R. M. R. Parra, M. Al-Thamir, A. T. Jalil, S. E. Izzat, A. T. Hammid, L. A. B. Arenas, E. Kianfar. Graphene and carbon structures and nanomaterials for energy storage. *Appl. Phys. A* **128**, 703 (2022).
- [24] X. Gu, S. Hu, C. Zhao. Effect of van der Waals interaction on thermal expansion and thermal conductivity of graphite predicted from density-functional theory. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **232**, 125–972 (2024).
- [25] D. Burzyński, L. Kasprzyk. Modelowanie pracy akumulatorów kwasowo-ołowiowych w stanach dynamicznych. *Poznan University of Technology Academic Journals* **92**, 37–46 (2017).
- [26] A. Chmielewski. Dostępne i przyszłe formy magazynowania energii. *Raport Fundacji WWF Polska* 1–200 (2020).
- [27] P. Górecki. Akumulatory kwasowo-ołowiowe. *Elektronika Praktyczna, międzynarodowy magazyn elektroników konstruktorów* 58–65 (2/2015).
- [28] A. B. K. Bednarek. Własności Użytkowe akumulatorów kwasowo-ołowiowych. *Poznań University of Technology Academic Journals* 47–60 (2017).
- [29] P. Górecki. Akumulatory niklowe (zasadowe). *Elektronika Praktyczna, międzynarodowy magazyn elektroników konstruktorów* 70–74 (2/2015).
- [30] TeoriaElektryki. <https://teoriaelektryki.pl/jak-dziala-akumulator-litowo-jonowy/> (????).
- [31] S. Mukherjee, G. Singh. Two-Dimensional Anode Materials for Non-lithium Metal-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2**, 932–955 (2019).
- [32] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, B. Li. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry* **59**, 83–99 (2021).
- [33] Y. Yuan, H. Wang, X. Han, Y. Pan, Y. Sun, X. Kong, L. Lu, M. Ouyang. The local lithium plating caused by anode crack defect in Li-ion battery. *Applied Energy* **361**, 122968 (2024).

-
- [34] A. L. Zand, A. Mani, H. Jalali, M. Kookhaee, A. Habibi, Z. Sanaee, S. M. Mousavi-Khoshdel. Influence of defects on enhancing lithium diffusivity in crystalline silicon anodes for fast charging lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **606**, 234557 (2024).
- [35] M. A. Muhammad, D. Pan, Y. Liu, J. Chen, J. Yuan, Y. Wu, B. Haruna, A. M. Makin, A. Abdel-Aziz, Z. Wen, X. Hu. N-doped 3D carbon encapsulating nickel selenide nanoarchitecture with cation defect engineering: An ultrafast and long-life anode for sodium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science* **670**, 191–203 (2024).
- [36] M. A. Hadi, M. M. Kadhim, I. I. K. Al-Azawi, S. A. Abdullaha, A. Majdi, S. K. Hachim, A. M. Rheima. Evaluation of the role perfect and defect boron nitride monolayer in calcium ion batteries as a anode. *Computational and Theoretical Chemistry* **1219**, 113940 (2023).
- [37] Y. Zhou, X. Shi, Y. Zhang. Defect and its inverse problems in 1D and 2D materials. *Materials Science and Engineering: B* **307**, 117516 (2024).
- [38] Y. Long, F. Li, Y. Ding, Y. Song, L. Wei, K. Kang. Effect of lattice defects on electronic structure and thermoelectric properties of 2D monolayer MoS₂. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **161**, 115972 (2024).
- [39] D.-T. Nguyen, M.-Q. Le, V.-T. Nguyen, T.-L. Bui. Effects of various defects on the mechanical properties of black phosphorene. *Superlattices and Microstructures* **112**, 186–199 (2017).
- [40] H. Zhang, Y. Song, Y. Liu, J. Zhao, Y. Li. First-principles study of sodium adsorption and diffusion on vacancies, N, S, and NS-codoped graphene. *Materials Today Communications* **32**, 103817 (2022).
- [41] Z. Cheng, X. Zhang, H. Zhang, H. Liu, X. Yu, X. Dai, G. Liu, G. Chen. Large vacancy-defective graphene for enhanced lithium storage. *Carbon Trends* **10**, 100237 (2023).
- [42] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials* **14**, 271–279 (2014).
- [43] Y. Ji, N. Liang, J. Xu, R. Qu, D. Chen, H. Zhang. Solid polymer electrolyte membranes based on quaternized polysulfone and solvent-free fluid as separators for electrical double-layer capacitors. *Electrochimica Acta* **283**, 97–103 (2018).
- [44] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* **5**, 263–275 (2013).
- [45] T. Wang, S. Chen, H. Pang, H. Xue, Y. Yu. MoS₂-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Science* **4** (2016).
- [46] A. Rabiei Baboukani, S. M. Aghaei, I. Khakpour, V. Drozd, A. Aasi, C. Wang. Defects investigation of bipolar exfoliated phosphorene nanosheets. *Surface Science* **720**, 122052 (2022).
- [47] J. Zhang, H. J. Liu, L. Cheng, J. Wei, J. H. Liang, D. D. Fan, J. Shi, X. F. Tang, Q. J. Zhang. Phosphorene nanoribbon as a promising candidate for thermoelectric applications. *Scientific Reports* **4** (2014).
- [48] Y. Wu, Y. Yu. 2D material as anode for sodium ion batteries: Recent progress and perspectives. *Energy Storage Materials* **16**, 323–343 (2019).

-
- [49] A. Sarkar, I. C. Nlebedim, P. Shrotriya. Performance degradation due to anodic failure mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **502**, 229145 (2021).
- [50] R. Qiu, D. Ma, H. Zheng, M. Liu, J. Cai, W. Yan, J. Zhang. Performance degradation mechanisms and mitigation strategies of hard carbon anode and solid electrolyte interface for sodium-ion battery. *Nano Energy* **128**, 109920 (2024).
- [51] A. Sarkar, P. Shrotriya, I. C. Nlebedim. Parametric analysis of anodic degradation mechanisms for fast charging lithium batteries with graphite anode. *Computational Materials Science* **202**, 110979 (2022).
- [52] H. Shin, Y. K. Lee, W. Lu. Structural degradation of graphite anode induced by dissolved manganese ions in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **528**, 231223 (2022).
- [53] C.-Y. Jhan, P.-S. Wang, S.-H. Sung, Y. Tzeng. Effects of volume-confinement on lithium-ion battery with silicon-based anode. *Materials Today Communications* **39**, 108578 (2024).
- [54] Y. Kim, B.-J. Lee. Suppression of volume expansion in Sn-M (M= Cu, Mn, Ni) alloy anode materials for sodium ion battery. *Journal of Power Sources* **580**, 233438 (2023).
- [55] R. Chen, Y. Zhou, X. Li. Nanocarbon-enabled mitigation of sulfur expansion in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials* **68**, 103353 (2024).
- [56] T. Zhou, G. Gao. Pre-intercalation strategy in vanadium oxides cathodes for aqueous zinc ion batteries: Review and prospects. *Journal of Energy Storage* **84**, 110808 (2024).
- [57] F. Zhao, Y. Yang, H. Xue, F. Tang. Unravel the anchoring effect and charge changes of Li₂Sn on 2D-TMDs for Li-S batteries: A DFT study. *Journal of Alloys and Compounds* **976**, 173068 (2024).
- [58] H. Yang, L. Li, Y. Shan, X. Chen, Y. Zhao, S. Fan. CuO-ZnO heterojunction doped 2D ultrathin carbon nanosheet catalyzes rapid charge-transfer kinetics of lithium-sulfur batteries. *Applied Surface Science* **635**, 157738 (2023).
- [59] W. Ai, B. Wu, E. Martínez-Pañeda. A coupled phase field formulation for modelling fatigue cracking in lithium-ion battery electrode particles. *Journal of Power Sources* **544**, 231805 (2022).
- [60] O. Furat, D. P. Finegan, Z. Yang, M. Neumann, S. Kim, T. R. Tanim, P. Weddle, K. Smith, V. Schmidt. Quantifying the impact of operating temperature on cracking in battery electrodes, using super-resolution of microscopy images and stereology. *Energy Storage Materials* **64**, 103036 (2024).
- [61] G. Lv, J. Wang, Z. Shi, L. Fan. Intercalation and delamination of two-dimensional MXene (Ti₃C₂Tx) and application in sodium-ion batteries. *Materials Letters* **219**, 45–50 (2018).
- [62] Z. Wei, T. Ding, C. Bai, R. Zhang, S. Yang, W. Wei. Upscaling Brønsted acid intercalation and exfoliation of graphite into graphene by polyoxometalate clusters for sodium-ion battery application. *Journal of Colloid and Interface Science* **676**, 158–167 (2024).
- [63] T. Sun, G. Zhang, D. Xu, X. Lian, H. Li, W. Chen, C. Su. Defect chemistry in 2D materials for electrocatalysis. *Materials Today Energy* **12**, 215–238 (2019).
- [64] R. Li, X. Zou, T. Xu, H. Wang, B. Li, F. Jiao, F. Chen, C. Ma. Thermal distribution evolution model of SEI in lithium metal anodes. *Journal of Energy Storage* **88**, 111664 (2024).

- [65] Y. Yuan, F. Wu, Y. Chu, J. Zhang, Y. Xia, S. Guo, W. Yan. Hydrophobic, zincophilic and conductive SEI protective layer stabilizes metallic Zn anode under high current densities. *Chemical Engineering Journal* **497**, 154396 (2024).
- [66] J. O. Island, G. A. Steele, H. S. J. v. d. Zant, A. Castellanos-Gomez. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Materials* **2**, 011002 (2015).
- [67] J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam. Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. *Nano Letters* **14**, 6964–6970 (2014).
- [68] R. K. Mishra, J. Sarkar, I. Chianella, S. Goel, H. Y. Nezhad. Black phosphorus: The rise of phosphorene in 2D materials applications. *Next Materials* **4**, 100217 (2024).
- [69] T. T. N. Ho, T. Hirano, R. Narui, H. Tsutsumi, M. Kishi, Y. Yoshikawa, K. L. A. Cao, T. Ogi. Effect of annealing treatment on nanostructure and electrical conductivity of flame-made Ir-IrO₂/TiO₂ particles. *Advanced Powder Technology* **35**, 104568 (2024).
- [70] Y. Zhao, et al. Surface Coordination of Black Phosphorus for Robust Air and Water Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 5003–5007 (2016).
- [71] Y.-Q. Wang, X. Wang, P. Gao, J.-C. Jiang, A.-C. Huang. Novel composite electrolyte additive for enhancing the thermal and cycling stability of SiO/C anode Li-ion battery. *Process Safety and Environmental Protection* **189**, 756–767 (2024).
- [72] N. Kirkaldy, M. A. Samieian, G. J. Offer, M. Marinescu, Y. Patel. Lithium-ion battery degradation: Comprehensive cycle ageing data and analysis for commercial 21700 cells. *Journal of Power Sources* **603**, 234185 (2024).
- [73] D. Voiry, A. Mohite, M. Chhowalla. Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews* **44**, 2702–2712 (2015).
- [74] D. Clerici. Diffusion-induced stress amplification in phase-transition materials for electrodes of lithium-ion batteries. *International Journal of Mechanical Sciences* **281**, 109541 (2024).
- [75] S. Eom, S. H. Jeong, S. J. Lee, Y. H. Jung, J.-H. Kim. Mitigating the P2–O2 phase transition of Ni–Co–Mn based layered oxide for improved sodium-ion batteries via interlayered structural modulation. *Materials Today Energy* **38**, 101449 (2023).
- [76] M. Nangir, A. Massoudi, H. Omidvar. Role of hybrid solid state interface as a scavenger for anomalous Li dendrites in the lithium metal battery. *Journal of Energy Storage* **99**, 113360 (2024).
- [77] A. K. Mishra, J. Parmar, I. Mukhopadhyay. Comprehensive review on nucleation, growth, and suppression of lithium dendrites in lithium anode batteries. *Journal of Energy Storage* **87**, 111421 (2024).
- [78] P. Papas. Meeting the challenge of mitigating Li-ion battery fires for aviation. *Applications in Energy and Combustion Science* **20**, 100286 (2024).
- [79] H. Wang. Lithium batteries - Secondary systems – Lithium battery safety | Fire risks and fire extinguishing. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Elsevier, 2024).
- [80] B. Li, et al. A Review of Solid Electrolyte Interphase (SEI) and Dendrite Formation in Lithium Batteries. *Electrochemical Energy Reviews* **6** (2023).

- [81] Y. Zeng, J. Hu, W. Ye, W. Zhao, G. Zhou, Y. Guo. Investigation of lead dendrite growth in the formation of valve-regulated lead-acid batteries for electric bicycle applications. *Journal of Power Sources* **286**, 182–192 (2015).
- [82] W. R. Osório, D. M. Rosa, L. C. Peixoto, A. Garcia. Cell/dendrite transition and electrochemical corrosion of Pb–Sb alloys for lead-acid battery applications. *Journal of Power Sources* **196**, 6567–6572 (2011).
- [83] A. R. von Hippel. Wiedza o cząsteczce i inżynieria molekularna. *WNT Warszawa* (1959).
- [84] N. Hannay. Chemia ciała stałego. *PWN* 7–261 (1972).
- [85] L. Piel. Idee Chemii Kwantowej. *Wydawnictwo Naukowe PWN* 1–1300 (2011).
- [86] PTable Kernel Description. <https://ptable.com>. Accessed: 2024-09-18.
- [87] J. G. Małecki. Chemia nieorganiczna. Wykłady kursowe (2021).
- [88] M. Born, W. Heisenberg. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten* 216–246 (1985).
- [89] M. Born, R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. In *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*, 1–24 (World Scientific, 2000).
- [90] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr. Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 12974–12980 (1996).
- [91] W. Kołos, J. Sadlej. Atom i cząsteczka. *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT* (2007).
- [92] J. A. S. David S. Sholl. Density Functional Theory. *Wiley* (2009).
- [93] S. R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *Comput. Mater. Sci.* **27**, 437 – 445 (2003).
- [94] N. Tuan Hung, A. R. T. Nugraha, R. Saito. *Quantum ESPRESSO Course for Solid-State Physics (1st ed.)* (Jenny Stanford Publishing, 2022).
- [95] G. T. Kasprzak, K. M. Gruszka, A. P. Durajski. Theoretical investigation of C3N monolayer as anode material for Li/Na-ion batteries. *Acta Phys. Pol. A* **139**, 621–624 (2021).
- [96] G. T. Kasprzak. DFT investigation of the swelling effect in intercalated C3N. *Acta Phys. Pol. A* **137**, 776–778 (2022).
- [97] G. T. Kasprzak, A. P. Durajski. Two-dimensional B2C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity. *Sci. Rep.* **12**, 11460 (2022).
- [98] G. T. Kasprzak. Comparing C3N and C3B anode materials with graphene using DFT calculations. *Acta Phys. Pol. A* **139**, 621–624 (2023).
- [99] A. P. Durajski, G. T. Kasprzak. Swelling effect of 2D BC7 anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems. *Physica B: Condensed Matter* **660**, 414902 (2023).
- [100] G. T. Kasprzak, R. Szczeńniak, A. P. Durajski. Computational insight into bilayer NC7 anode material for Li/Na/Mg-ion batteries. *Comput. Mater. Sci.* **225**, 112194 (2023).
- [101] G. T. Kasprzak, M. W. Jarosik, A. P. Durajski. Investigation of N3C5 and B3C5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations. *Sci. Rep.* **14**, 11180 (2024).