

Li adszorpciója részlegesen redukált grafén-oxid felületén

TDK dolgozat

Készítette:

Selmeci Áron, III. évf. BSc

Témavezető:

Dr. Szieberth Dénes, docens

BME VBK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyéssz mérnöki és Biomérnöki Kar

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2015

Tartalom

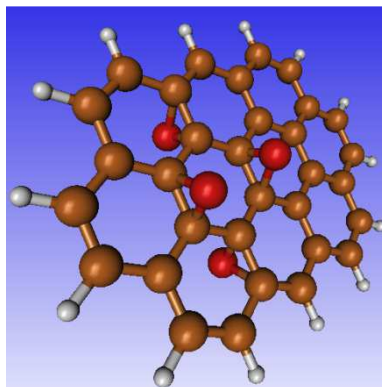
| | |
|--|----|
| 1. Bevezetés..... | 3 |
| 1.1. Irodalmi összefoglalás..... | 5 |
| 2. Kvantumkémiai számítások elméleti bevezetése..... | 7 |
| 2.1. Sűrűségfunkcionál elmélet (DFT)..... | 7 |
| 2.2. A számítási módszerek bázisai..... | 9 |
| 2.3. Bader analízis..... | 11 |
| 3. Számításhoz felhasznált programok, módszerek..... | 12 |
| 3.1. Az optimális funkcionál/bázis kiválasztása a számításokhoz..... | 13 |
| 3.1.1. Li^+ ion esetében a funkcionálok és bázisok tesztelése..... | 13 |
| 4. A Li adszorpciójának vizsgálata grafénvázon növekvő oxidáltsági fok mellett..... | 14 |
| 4.1. Li^+ ion adszorpciója tiszta és oxidált (egy epoxi-csoport) grafén felületén..... | 14 |
| 4.2. Li atom adszorpciója tiszta és oxidált (egy epoxi-csoport) grafén felületén..... | 16 |
| 4.3. Li atom és ion adszorpciója oxidált (két éter-kötés) grafén felületén..... | 17 |
| 4.4. Li atom és ion adszorpciója oxidált (négy epoxi-csoport) grafén felületén..... | 18 |
| 5. A Li^+ ion transzportja a tiszta grafén felületén és az RGO-n..... | 21 |
| 5.1. Li^+ ion transzportja tiszta grafén felületén..... | 21 |
| 5.2. Li^+ ion adszorpciója oxidált grafén (egy epoxi-csoport) felületén..... | 22 |
| 5.3. Li^+ ion adszorpciója oxidált grafén (két éter-kötés) felületén..... | 23 |
| 5.4. Li^+ ion adszorpciója oxidált grafén (négy epoxi-csoport) felületén..... | 24 |
| 5.5. Li^+ ion hatása oxidált grafén (négy epoxi-csoport) felületének O_2 eliminációjára..... | 24 |
| 6. Az RGO Li felvevő kapacitása..... | 26 |
| 7. Összefoglalás..... | 27 |
| Irodalomjegyzék..... | 29 |

1. Bevezetés

Manapság a növekvő energiaigény korszakában élünk. Időnként hallani, hogy a nem megújuló energiaforrások (földgáz, kőolaj) hamarosan kifognak, és a világ figyelve a megújuló (nap-, szél-, víz- stb.) energiaforrások illetve az energiatárolás (szállítás, átalakítás) fejlesztése felé fordul. Vizsgálódásaim tárgya is használható ilyen célra, az akkumulátorok, esetemben a lítium-ion akkumulátor (Lithium-ion battery, LIB). Ezek a sokoldalú eszközök rengeteg elektronikai eszköz energiaigényét elégítik ki, ilyenek a mobiltelefonok, fényképezőgépek, laptopok, hibrid és teljesen elektromos (pl. Tesla) meghajtású autók. A LIB felépítésének alapja a klasszikus elektrokémiai cellákon alapul, vagyis található benne egy anód, egy katód, elektrolit, és egy fázisszeparátor (membrán). Ezek anyagát gondosan kell kiválasztani, hogy az átlagember igényeinek, megfeleljen az LIB. A kiválasztás szempontjai: energiasűrűség, teljesítménysűrűség, stabilitás, gazdaságosság. Felmerül a kérdés, hogy lehetne-e fém Li-ot használni, mivel a fémek közt a Li-nak van a legkisebb standard potenciál értéke, így akkumulátorokban való alkalmazása nagy kapacitás lehetőségét kínálja. Továbbá a Li sűrűsége kicsi, így az akkumulátorok könnyebb hordozhatóságához is hozzájárul. Régebben készítettek ilyen akkumulátorokat is, de hamar problémák jelentkeztek. A hatékonyság nem volt megfelelően nagy, a feltöltések során a Li a katód felületére egyenetlenül cementálódott, dendritet képzett. Ez a dendrit növekedés közben átszúrta a fázisszeparátort és esetenként még az akkumulátor falát is. Ebből következően jellemző a kis stabilitás, rövidzárlat, veszélyesség (a Li levegővel érintkezve heves reakcióba lép). Ezzel szemben a Li^+ -ionos akkumulátorokban a feltöltés során rendezett mátrixokba épülnek be a Li^+ -ionok, így kisebb eséllyel képződik dendrit, és emiatt nő a stabilitás. A közvetítő közeg az elektrolit, alapvetően kétféle lehet: folyékony (szerves elektrolitok, ionos folyadékok), ill. szilárd (géles, polimer elektrolitok). Az elektrolitok általános felépítése: vezető sók (LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 stb.), szerves oldószer, egyéb adalékok. Elvárások az elektrolittal szemben: megfelelő összetételű, stabil SEI (Solid Electrolyte Interface, vagyis az elektródok határfelületén létrejött réteg, ami tulajdonképpen az ionvezetésért felelős) létrehozása, megfelelő vezetőképesség, ellenállást biztosítson a korrózióval szemben, magas hőmérsékleten is megfelelő működést biztosítson, és lehetőleg környezetbarát legyen. Az adalékanyagok főbb feladatai: SEI létrehozása, elektrolit stabilizálása, növelni a vezető sók disszociációját, nedvesítőszerke. A pozitív elektród (katód) anyagára, szerkezetére többféle lehetséges változat is létezik. Szerkezetek: réteges (pl. LiCoO_2), spinel (pl. LiMn_2O_4), olivin szerkezet (pl. LiFePO_4). Az olivin szerkezetre jellemző a nagyfokú stabilitás. Anyagok közül

a fontosabbak: $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ (olcsó, nem toxikus, nagykapacitású), $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ (magas cellafeszültség és jó stabilitás, hátrány hogy a Ni drága). A kutatások rámutattak, hogy a nanoanyagok használatával a kis elektromos vezetőségű anyagok is használhatók pozitív elektródként (olivin szerkezet, ortoszilikát szerkezet). Az anód iránti kutatások is szerteágazóak, akár csak a katódnál, így itt is többféle megoldás képzelhető el az anódra: természetes és szintetikus grafitok, kemény és lágy amorf szén, Li-titanátok, ötvözetek, fém Li stb. Az ötvözetek esetén gyakran az anód Li-mal való feltöltődése közben nagymértékben nő az elektród térfogata és ez által mechanikai hatások miatt degradálódik az elektród, csökken a kapacitás. E problémát tudjuk kezelni: kisebb részekből álló elektród, vékony filmekkel, reaktív kötő komponensekkel. (2014-ben egy cikkben arról számoltak be, hogy fém Li felületét egy vékony amorf szénfilmmel vonták be, a film stabil és rugalmas, tehát védi és követi a Li térfogatváltozásait az akkumulátor használata során.) Az ötvözetek további tulajdonságai nagyon magas (Si esetén akár 3600 mAh/g is) kapacitás, nagy irreverzibilis kapacitás (az első lemerítés előtti és feltöltés utáni kapacitás különbsége). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ és TiO_2 nem képeznek SEI-t, nagyon magas élettartam-stabilitás jellemző rájuk, rendkívül biztonságosak, kis kapacitás és cellafeszültség, alacsony vezetőképesség (vezető adalékanyagokkal javítható) jellemzi őket. Mégis a grafitot övezi nagy érdeklődés az anód anyagok között. A grafit igen olcsó anyag a többi lehetséges anód-anyaghoz képest, az iparban is ezt az anyagot használják, mivel könnyű kezelni és kis költséggel jár. Nincsenek különleges igényei. Ha grafitot használunk, anódként akkor az elektrolit részben redukálódik, és kialakul a SEI az első töltési ciklus alatt. Ez persze irreverzibilis kapacitás megjelenéséhez vezet. Miből is áll a SEI? Li^+ -ion vezető rétegből áll, amit az elektrolit és elektród reakciója hoz létre. A SEI főként magas hőmérsékleten való tárolás során jön létre, összetétele függ az anód anyagától, és az elektrolit komponenseitől, adalékanyagoktól. Alacsony hőmérsékleten gyorsabban nő a SEI, és Li-dendrit is kialakulhat. Látva milyen fontos szerepe van a SEI-nek, felmerül az igény, hogy jobban megismerjük, és kontrolláljuk az összetételét, ill. alakját, képződését. Kutatásom során a SEI kialakulásában résztvevő redukált grafén-oxidokat vizsgáltam. Azon belül is a grafén kedvező tulajdonságai miatt (és mivel viszonylag kevés tudományos cikk foglalkozott a témával) a redukált grafén-oxid felületek Li^+ -onokkal és Li atomokkal való interakcióját vizsgáltam kvantumkémiai (DFT) számításokkal. Számításaimban azért szerepelt a Li^+ ion és atom is mert az LIB-ben mindkettő előfordul, köszönhetően az elektródfolyamatoknak. Feltételezik, hogy a Li^+ ion a grafénváz szélén adszorbeálódik, a váz belső területeire transzportálódik és ott redukálódik az LIB működése során. A redukált grafén-oxidok előállításánál a grafit porból oxidálással (erős

oxidálószerrel), grafén-oxid felületeket hoznak létre, majd ezeket a felületeket változtatható és kontrollálható hőmérsékletű redukciónak alávetve (kémiai redukció: redukálószerrel, termikus redukció: kontrollálható a redukció mértéke), redukált grafén-oxid felületeket kapunk. [1] C. Uthaisar és társai szerint melegítés hatására az oxigéntartalmú funkciócsoportok transzlációs mozgást végeznek (vagy eltávoznak a grafén felületéről), amíg el nem érik a grafén felület szélét. (900 °C-os melegítésnél azt találták, hogy a keton funkciócsoportok, az összes oxigéntartalmú funkciócsoportok 12 %-át képezik a felület szélén) [2] Ezen túl a redukált grafén-oxid (Reduced Graphene Oxide, RGO) felületén energetikailag kedvező csoportosulások jönnek létre, ezek közül egyet vizsgáltam számításaimban: ez a szerkezet az 1. ábrán található. Az ábrán és a további ábrákon az alábbi jelölésrendszert használtam: barna gömb: szénatom, szürke gömb: Li^+ ion (atom), fehér szürke atom: hidrogénatom.



1. Epoxi-csoportok kedvező csoportosulása

1.1. Irodalmi összefoglalás

Az irodalomban található kutatások eredménye egyhangúan jelenti ki hogy egy fiktív (hibahelymentes) grafén felületén, a Li (ionok és atomok is) a széngyűrűk közepe felett jutnak energiaminimumba, itt van a legstabilabb kötési helyzetük. (Korábban kimutatták, hogy az I. főcsoportbeli fémek kationjai és a grafit π -kötései közt erős vonzó kölcsönhatás alakul ki, gázfázisban a Li^+ ion -38 kcal/mol energiával kötődik.) [3] A gyűrűk feletti átmenet legalacsonyabb energiájú reakcióútja a szén-szén kötés felett történik. Az Li transzport folyamatának energiagátja csökken a grafén felületi borítottságának növekedésével, például amíg 2,5%-s borítottság mellett az energiagát $0,275 \text{ eV} \cong 6,325 \text{ kcal/mol}$, addig 25%-os borítottság mellett $0,06 \text{ eV} \cong 1,38 \text{ kcal/mol}$, PBE funkciócsoporttal számolva. [4]. Olyan számításokat is végeztek, amelyek alapján kiderült, hogy a Li kis koncentrációja esetén a Li-ok a grafén felületén szétterülve, egyenletesen oszlanak el. (Az adszorpciós energia: $-1,441 \text{ eV/Li} \cong 33,1 \text{ kcal/mol}$, PBE funkciócsoporttal kiszámítva). A Li-ok közti taszító kölcsönhatás, jellemzően 3-4 atomos széngyűrűnyi távolságon belül jelentős. De nagyobb Li koncentráció mellett a Li-ok közt fémes jellegű kötés és dendrit alakul ki (kilenc Li^+ ionból álló klaszter esetén az adszorpciós energia: $-1,491 \text{ eV/Li} \cong -34,3 \text{ kcal/mol}$, PBE funkciócsoporttal kiszámítva). [5] A taszító

kölcsönhatások miatt a Li adszorpciós energiája a grafénvázon növekvő borítottsággal csökken. De a hatás jobban érvényesül kis mértékben borított felszín esetében: 2,5%-os borítottság mellett $-0,9 \text{ eV} \cong -20,7 \text{ kcal/mol}$ és 12,5%-os borítottság mellett a $-0,6 \text{ eV} \cong -13,8 \text{ kcal/mol}$ PBE funkcióval kiszámítva. [4] A lítium távolsága a grafén vázától növekvő borítottsággal nő, de nem folytonosan, oszcilláció fordul elő :3%-os borítottságnál $1,8 \text{ \AA}$, 6,1%-os borítottság mellett $1,75 \text{ \AA}$, 12,5%-os borítottság mellett $1,88 \text{ \AA}$, PBE funkcióval kiszámítva.[4] Egyes kutatók az irreverzibilis kapacitás okának meghatározása miatt vizsgáltak olyan interakciókat ami a Li és a szélen oxidált grafén funkciók csoportjai között jött létre.[2] Az egyik legstabilabb szerkezetben a grafén szélén karboxil csoportok helyezkednek el (kialakulásának zérus ponti szabadentalpiája: $-0,23 \text{ eV} \cong -5,3 \text{ kcal/mol}$), a másik szerkezetben az oxigén egy szénatomot helyettesít a grafénben (kialakulásának zérus ponti szabadentalpiája: $-0,9 \text{ eV} \cong -2,07 \text{ kcal/mol}$). A számítások eredményei arra utalnak a cikk szerzői szerint, hogy a Li a COO gyökök(adszorpciós energia: $-5,6 \text{ eV} \cong -128,8 \text{ kcal/mol}$), formil- ($-3,75 \text{ eV} \cong -86,3 \text{ kcal/mol}$), karboxil-csoport ($-3,5 \text{ eV} \cong -80,5 \text{ kcal/mol}$), oxigénjéhez kovalens kötéssel kapcsolódik, ha az adott funkciók csoport mellett egy keton-csoport található. (LiO kötéstávolság: $1,8-1,9 \text{ \AA}$). Erre utaló eredményeket publikáltak más kutatásban is, nagymértékű elektronsűrűséget mutattak ki az oxigén és a Li között.[6] De nagy energiájú kötés létesül akkor is (armchair típusú grafén esetén), ha a Li a grafén szélén lévő aromás gyűrű szélén talál kötési pozíciót, feltéve hogy a funkciók csoportok : karboxil ($-3,25 \text{ eV} \cong -74,8 \text{ kcal/mol}$), formil ($-2,5 \text{ eV} \cong -57,5 \text{ kcal/mol}$) és az adott funkciók csoport mellett található egy keton-csoport. A rendszer tiltott sávja kisebb lesz és az elektronállapotsűrűsége megnő, új állapot alakul ki a Fermi-szint közelében, a komplexben, melyben a grafén szélén az aromás gyűrűben kötődik meg a Li. A keletkezett betöltetlen elektronállapot kölcsönhatásba lép a formil csoport oxigénjével és töltésátmenet alakul ki (ez nem okoz irreverzibilis kapacitást).[2] A kovalens kötéssel megkötött Li-ok tehetőek felelőssé az irreverzibilis kapacitás kialakulásáért, ezek a „lerögzült” Li-ok ezután már csak a SEI kialakításában vesznek részt, de nem mozdulnak el. [2]. B. Robledo és társai szerint az oxidált felületek a poláros oldószerekkel hidrogén-kötéseket alakíthatnak ki az oxigén-csoportokon keresztül, ami segíti a töredezett grafén felület oldódását.(A tiszta grafénváz szétválásával felszabaduló energia $0,31 \text{ MJ/m}^2$, míg ugyanez az RGO esetén $1,89 \text{ MJ/m}^2$)[2] A grafén redukálása során jellemzően a felületen elszórva oxigén tartalmú funkciók csoportok halmozódnak fel. Míg máshol csak egy-egy ilyen elszigetelt csoport van. A grafén egyéb területein nincsen oxigéntartalmú funkciók csoport, mivel az oxigén-csoportok bizonyos együttesei nagy stabilitással rendelkeznek.[7] Az általam vizsgált oxigén-csoportok együttesét egy C_8O_3 összetételű RGO esetén vizsgálták, a számított képződéshő (gáz fázisban, standard körülmények között): $-33,469 \text{ hartree} \cong -21002 \text{ kcal/mol}$. Ezért számításaimban is ilyen rendszereket vizsgáltam. Meghatároztam az kedvező oxigén-csoportok együttesén a Li (atomok és ionok) adszorpciós

energiáját, illetve ebből kifolyólag hogy mekkora gátja van a Li-RGO vonzó kölcsönhatás megszüntetésének. További célom volt, hogy a Li, RGO-n megvalósult transzportját felderítsem.

2. Kvantumkémiai számítások elméleti bevezetése

2.1. Sűrűségfunkcionál elmélet (DFT)

Egy kémiai rendszer geometriáját optimalni, energiáját kiszámítani a kvantumkémiaiában kétféle módszerrel lehet. Az egyik módszer során a rendszer hullámfüggvényeinek segítségével, közelítésekkel megoldunk egy egyszerűsített Schrödinger-egyenletet. A másik módszer során az elektronsűrűség függvényt ($\rho(r)$, r az elektron helykoordinátája) felhasználva kapunk információkat a molekuláról, ez a módszer a *sűrűségfunkcionál elmélet* (DFT), számításaimhoz ezt a módszert használtam. A Hohenberg-Kohn tétel kimondja, hogy az elektronsűrűség a molekula mérhető fizikai mennyiségeit meghatározza. A DFT módszer esetében az elektronok eloszlását vizsgáljuk, azzal a feltételezéssel hogy ismerjük az elektronokra ható külső potenciált (az atommagok hatása az elektronok egy meghatározott elektronfelhőjére). Az (mag-mag taszítást elhanyagolva) energia a következő módon határozható meg:

$$E = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]$$

ahol $T[\rho]$: potenciális energia, $V_{ee}[\rho]$: elektron-elektron taszításból eredő energia, $V_{ne}[\rho]$: külső potenciál energia járuléka. n db elektronra ható külső potenciál értéke: $n \cdot v(r)$.

Tehát:

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr$$

Vagyis:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr$$

Ahol F : a Hohenberg-Kohn-funkcionál a potenciális és az elektron-elektron taszítási kölcsönhatást energiategjainak összege. A Hohenberg-Kohn-funkcionál csak a részecskeszámtól függ, az elektron-elektron taszítási kölcsönhatás két tagból áll egy klasszikus elektrontaszítási és egy nem-klasszikus elektrontaszítási kölcsönhatásból. A második Hohenberg-Kohn tétel kimondja, hogy létezik olyan $E_{HK}[\rho]$ funkcionál amelyre, hogy ha E_0 és $\rho_0(r)$ a rendszer alapállapotának jellemzői akkor bármely állapotra:

$$E[\rho] \geq E_0 \quad \text{ahol} : E[\rho_0] = E_0$$

Ebből kifolyólag variációs elven meghatározható az energiája a rendszernek, de sajnos az $F[\rho]$ -t nem ismerjük teljesen., illetve $V_{ee}[\rho]$ -ra csak közelítő formulát ismerünk. Kohn Sham

módszerre alapján elhanyagoljuk az elektronok közötti taszítást, és az alapállapot sűrűsége olyan, mint a kölcsönható rendszeré. Ekkor az elektronsűrűség felírható egyelektronos hullámfüggvényekkel:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\varphi_i|^2$$

Ebben a módszerben a potenciális energia nem írja le pontosan a valódi rendszer potenciális energiáját, de korrigálható (elektronkorreláció), és ha összevonjuk a kicserélődési taggal (elektronok spinjeit figyelembe vevő energiateg), akkor az alábbi egyenletet kapjuk:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

ahol $T_s[\rho]$: elektronkorrelációt biztosító tag, $J[\rho]$: a klasszikus elektron-elektron taszítási kölcsönhatás (coulomb-taszítás) energiája, $E_{xc}[\rho]$: kicserélődési-korrelációs funkcionál. A $T_s[\rho]$ és a $J[\rho]$ pontosan kiszámolható, de a kicserélődési-korrelációs függvényt nem ismerjük pontosan. Mivel a $v_{\text{eff}}(r)$ potenciál egyelektronos így a variációs elvből következnek az úgynevezett kanonikus Kohn Sham egyenletek.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4m\pi^2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \varphi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \varphi_j$$

ahol \hbar : Planck-állandó, m : redukált tömeg, ∇ : differenciál-operátor, ε : egyelektronos hullámfüggvényhez tartozó energianívó értéke. Ezután a rendszer energiája már meghatározható egy iterációs módszerrel. Az egyenletbe behelyettesítjük a rendszerünket közelítőleg leíró egyelektronos hullámfüggvényeket, majd kiszámoljuk az egyes hullámfüggvényekhez tartozó energiaértékeket. Ezután visszahelyettesítjük az egyenletbe az energiákat és kiszámoljuk a hullámfüggvényeket amelyek, ily módon már pontosabban leírják a rendszert. Tovább folytatva az iterálást kiszámolható a rendszer elektronsűrűsége, ezt a módszert szokták röviden SCF (Self Consistent Field) módszernek hívni. Az elektronsűrűségből pedig meghatározható az energia:

$$E[\rho] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{4m\pi^2} \nabla^2 \varphi_i \right. \right\rangle + \int \rho(r) v(r) dr + \int \rho(r) \frac{1}{r_{ij}} dr + E_{xc}[\rho]$$

Az ismeretlen kicserélődési-korrelációs függvény közelítésére különböző módszerek vannak. A kicserélődési funkcionál tagja ismert (E_x^{LDA}), Dirac fedezte fel.

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{4/3} dr$$

A funkcionált a lokális sűrűség közelítés módszerében használjuk (ha figyelembe vesszük az alfa és béta elektronok különböző spinjét, akkor a módszert LSDA-nak hívják). Az elektronsűrűség inhomogenitását is figyelembe kell venni. Ennek módja, hogy a funkcionált sorba fejtjük az elektronsűrűség szerint, és ezzel figyelembe vesszük az elektronsűrűség deriváltjaitól való függést. Az ilyen módszert használó funkcionálok a gradienssel korrigált funkcionálok (GGA). Számos empirikus formula is megjelent a funkcionál kifejezésére pl. a BSS közelítés, Vosko, Wilk és Nusair által kidolgozott VWN funkcionálok, a Perdew és Wang által kifejlesztett PW86 funkcionál, Lee, Yang és Parr által kifejlesztett LYP funkcionál. Az hullámfüggvényen alapuló számítási módszerek (Hartree-Fock) egzakt formulát adnak (egyelektronos hullámfüggvények esetén), a kicserélődési funkcionál számítására. Ha olyan rendszert tekintünk, amiben nincs kölcsönhatás (tehát elektronkorreláció sincs) akkor a rendszer Kohn Sham pályái a rendszer hullámfüggvényét határozzák meg, így ki lehet számítani a HF modell alapján az egzakt kicserélődési funkcionált. A HF modelltől következő kicserélődési funkcionált és a DFT kicserélődési-korrelációs tagját kombinálják, és így jönnek létre a hibrid funkcionálok. Az egyik ilyen funkcionál a B3LYP (a legtöbbet, ezt a funkcionált használtam számításaim során), ami így néz ki:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + c_0(E_x^{HF} - E_{xc}^{LSDA}) + c_x E_x^{BSS} + E_c^{VWN} + c_c \Delta E_c^{LYP}$$

ahol c jelű tagok empirikus állandók. A DFT magában foglalja implicit módon az elektronkorrelációt így nincs szükség magasabb rendű determinánsokra tehát nem érzékeny a bázis méretére.

2.2. A számítási módszerek bázisai

Az SCF módszer során figyelembe vesszük az elektronok egymásra hatását, így a kiszámítandó integrálok között egyelektronos és kételektronos is van. Az utóbbi integrálból nagyon sokat kell kiszámolni, így jelentősen megnő a számítási idő. Első körben az elektronsűrűséget felépítő hullámfüggvényeket a hidrogénatom atompályáival közelítették az első bázisok létrehozásakor, mivel a H-szerű atomokat jól leírja, de az analitikus integrálása nehézségekbe ütközik. Ha viszont ezen pályák radiális részét egyszerűsítjük akkor megkapjuk a Slater típusú pályákat (STO):

$$\chi_{STO} = N r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

Az egyenletben az n az effektív főkvantumszámot jelenti, a többi paraméter: normálási tényező, variációs tényezők, az Y -os tag gömbfüggvényeket fejez ki. Ezeknek a

függvényeknek nincsen csomógömbjük. De mivel még ezen integrálok kifejezése is igen komoly nehézségekbe ütközött, javasolták a Gauss-típusú pályák (GTO) használatát.

$$g_{kpq} = Nx^k y^p z^q \exp(-\xi r^2)$$

Ahol, az $l = x + p + q$ a rendszer impulzus kvantumszáma. Ezeknek a pályáknak számottevő eltérése van az STO pályáktól, de lényegesen kisebb a számításigényük (analitikusan integrálhatóak). Két Gauss függvény szorzata is Gauss-függvény. Ily módon a két elektron integrálok is gyorsan számíthatóak. A gyakorlatban a bázisfüggvényeket az atommagokra centrálják. A minimális bázis olyan bázis, amiben egyrészt legalább annyi függvényből indulunk ki amennyi az elektronok száma, és emellett megtartjuk az atom gömbszimmetriáját (például a p pályákból 3 db (a tér 3 iránya) vagy annak többszöröse kell). Az úgynevezett double zeta (DZ) bázisok megkétszerezik az atompályákat, a triple zeta (TZ) megháromszorozza, stb. Gyakran az STO-kat primitív Gauss függvények lineáris kombinációjából állítják elő.

$$\chi_{STO} = \sum_{i=1}^r d_i g_i$$

Az ilyen bázist kontrahált bázisnak nevezik. Különböző sémákat vezettek be arra, hogy a primitív Gauss függvények ξ és d_i paramétereit úgy optimálják, hogy az később az SCF számítások során ne változzon. Ilyen sémák: STO-nG bázis, felhasított vegyértékű bázisok. Az utóbbi lényege hogy a belső héjak szerkezete egyszeres zeta minőségű, de a vegyértékhéjak szerkezete DZ vagy TZ minőségű. Például a 6-31G bázis az adott atom belső pályáit 6 db primitív Gauss-függvénnyel zeta minőségben. Míg a vegyértékhéjat triple zeta minőségben egy db 3 primitív Gauss-függvényből és 1 db 1 primitív Gauss-függvényből álló atompályával írja le. A bázisokat sokszor ki szokták egészíteni polarizációs és diffúz függvényekkel. A polarizációs függvények olyan bázisfüggvények, amelyekhez tartozó mellékkvantumszám nagyobb, mint az atom legfelső betöltött pályáinak kvantumszáma. Ezek a függvények olyan bázisfüggvényeket szimulálnak, amit két atom közé helyeztünk. A polarizációs függvények jele egy * vagy az adott pálya típusának betűjele zárójelben. Pl. 6-31G* és 6-31G(d) A diffúz függvények olyan kis kvantumszámú és kis exponensű bázisfüggvények amelyeket gyengén kölcsönhatások leírására használnak. Jelölésük: +: csak nehéz atomon alkalmazva, ++: minden atomra alkalmazva, Dunning-féle bázisok esetén az 'aug' szót rakjuk a bázis elé.

2.3. Bader analízis

Számításaim során előfordult, hogy az oxidált grafénváz és a Li (ion ill. atom) között kellett vizsgálnom hogy van-e kovalens kötés, és ha igen akkor mennyire erős. Ehhez az úgynevezett Bader analízis módszerét használtam. Ez a módszer az érdeklődésünkben álló molekuláról közöl információkat a molekula elektronsűrűségének topológiai analízisével. Az atommagok helyén maximális az elektronsűrűség, az így kialakult felületen az előbb említett maximumokat összekötő legrövidebb útvonalat hívjuk maximális elektronsűrűségű útnak. Ennek az útnak van egy minimumértéke a két atom között. A molekula kritikus pontjainak nevezik azon pontokat ahol az elektronsűrűség gradiense nullával egyenlő:

$$\nabla\rho(r) = 0$$

Ezekben a pontokban minimum, maximum, nyeregpont lehet. A pont jellegét a Hess-mátrixszal határozzuk meg. Ebben a mátrixban a deriválandó függvény vegyes és tiszta másodrendű parciális deriváltjai találhatók meg. Háromdimenziós térben a mátrix 3X3-as.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Ennek a mátrixnak a sajátértékei határozzák meg hogy milyen jellegű a kérdéses pont. A kritikus pontnak két adata van, 1. a mátrix rangja (hány olyan sajátérték van, amely nem egyenlő nullával). 2. sajátértékek előjele.

- (3,-3): Mindhárom sajátérték negatív, ez a pont egy lokális maximuma az elektronsűrűség függvénynek, ilyen pontok az atommagok.
- (3,-1): Két saját érték negatív és egy pozitív értékű. Ilyen pont a maximális elektronsűrűségű út minimuma. A pont kötésirányban minimumhely, de a kötésre merőleges irányokból maximum hely. Ilyen pontok jelenléte a kovalens kötés feltétele, a neve: *kötés kritikus pont*. Ebben a pontban megnő az elektronsűrűség és taszító erőt fejt ki az atommagokra.
- (3,1): Ebben az esetben a sajátérték közt két pozitív és egy negatív van. A kritikus pont egy irányból maximum és két irányból minimum. Gyűrűs vegyületeknél a gyűrű közepénél található pont. A gyűrű szélei felől indulva minimum, a gyűrűre merőleges irányban maximum. Ezt a pontot nevezzük: *gyűrű kritikus pontnak*

- (3,3): Három pozitív sajátérték, az elektronsűrűségnek minimuma van. Ilyen pont kalitka alakú molekulán belül van. Ezért *kalitka kritikus pontnak* nevezzük.

Az elektronsűrűség függvény gradiense mindig abba az irányba mutat, amerre az elektronsűrűség a legmeredekebben emelkedik. Háromdimenziós térben a gradiens mentén elindulva ösvényeket jelölünk ki. Háromféle ösvény létezik:

1. Az ösvény a tér egy pontjából kiindulva az elektronsűrűség a maximumába tart, vagyis az atommagba.
2. Az ösvény kiindulási pontja egy kötés kritikus pont és a végpontja egy atommag, egy ilyen kötés kritikus ponthoz két ösvény tartozik, amelyek a kötésben részt vevő atomokhoz visznek. Ezt a két utat együtt a *kötés útjának* hívják. Molekula teljes hálózatán keresztül futó kötések együttesen hívják a *molekula szerkezetének*.
3. Végtelenből induló, atomok közt haladó ösvény, amelynek végpontja az egyik kötés kritikus pont.

A térnek azt a részét, amelyből kiinduló ösvények egy atomba tartanak, az atom medencéjének nevezzük. Az atomi medencéket a 3.-as típusú ösvények (három dimenzióban felületek) választják el. Ennek alapján határozzák meg az atom térfogatát, a térfogatokat a 3.-as típusú ösvények (felületek) választják el. Ebben a modellben az elektronszám: az elektronsűrűség atomi medencén vett integrálja. Illetve az atomi töltés: magtöltés és atom töltésének különbsége. A kritikus pontban az elektronsűrűség értéke jellemzi a kötés erősségét, rendjét.

3. Számításhoz felhasznált programok, módszerek

Számításaim során különböző méretű rendszerekkel (naftalin, koronén, ovalén, $C_{40}H_{16}$, cirkumkoronén) modelleztem a fiktív tiszta grafént és az RGO-t. A modelleken egy vagy több Li (atomot ill iont) adszorbeáltattam. A számításokat Gaussian09 programcsomaggal végeztem, a molekulák szerkezetét MOLDEN programmal jelenítettem meg, a számítások során frekvenciaszámítással ellenőriztem, hogy a komplex szerkezeteim stabilak-e, és az átmeneti állapot keresés során, vajon valódi átmeneti állapotot találtam-e. A frekvenciaszámítás során az adott molekula/komplex rezgési szintjeit határozzuk meg ($T=298,15$ K, $p=101,325$ kPa). Ha a frekvenciák közül mindegyik valós, pozitív érték akkor a molekula stabil, ha egy imaginárius (ezt a program negatív értékkel jelzi) akkor a vizsgált komplex egy átmeneti állapot, ha pedig egynél több imaginárius érték van, akkor a molekula (komplex) instabil. A számítások során használt funkcionálok: M06-2X (illetve MP2

perturbációs hatásokon alapuló számítási módszer), bázisok: 6-31+G*, 6-311+G**, aug-cc-pVTZ. Továbbá töltések és kötés kritikus pontok számításához Bader analízist használtam, amelyet az AIMStudio és a Multiwfn programokkal végeztem. A számítások során az adszorpciós energiát és az adszorpcióval járó szabadentalpiaváltozást a következőképpen definiáltam.

$$\Delta E = E_{komplex} - E_{grafénváz} - xE_{Li}$$

$$\Delta G = G_{komplex} - G_{grafénváz} - xG_{Li}$$

Ahol ΔE : az adszorpciós energiát jelöli, az $E_{komplex}$: a grafénváz és Li (ion(ok) vagy atom(ok)) komplexének totálenergiája, $E_{grafénváz}$: a tiszta vagy oxidált grafénváz totálenergiája, E_{Li} : a Li atom vagy ion totálenergiája, x : a komplexálódásban részt vevő Li (atomok vagy ionok) száma. A szabadentalpia változásánál hasonló konvenció áll fenn a jelölésrendszerre, mint az adszorpciós energiák esetében.

Átmeneti állapot esetén:

$$\Delta E^\# = E_{átmeneti} - E_{komplex}$$

Ahol $\Delta E^\#$ az aktiválási gát energiája, $E_{átmeneti}$: az átmeneti állapot totálenergiája. Az energia és szabadentalpia értékek minden esetben kcal/mol egységben értendők.

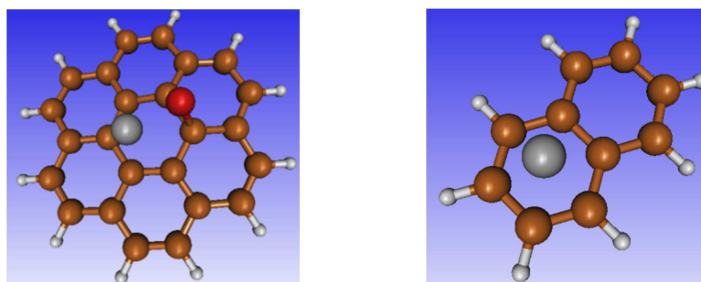
3.1. Az optimális funkcionál/bázis kiválasztása a számításokhoz

A tiszta grafén és RGO modellezése során, kisebb majd nagyobb rendszereken végeztem számításokat különböző funkcionálokkal és bázisokkal, hogy meg tudjam melyik a ideális az vizsgálódásimhoz. Számításaim során szisztematikusan növeltem a báziskészletet és vizsgáltam, hogy milyen irányba változik az adszorpciós energia, melyik módszerrel mennyi ideig tart a számítás.

3.1.1. Li⁺ ion esetében a funkcionálok és bázisok tesztelése

Naftalin és Li⁺ ion komplexén végeztem számításokat B3LYP, M06-2X funkcionálokkal, MP2 módszerrel és aug-cc-pVTZ bázissal. A számítás eredményei a 1. táblázatban találhatóak. A komplex szerkezete a 2. ábrán található. Az 1. táblázat adatai arra engednek következtetni, hogy kellően pontos adszorpciós energiát lehet számolni a B3LYP funkcionállal. Ennek próbára, tételére egy harmadik rendszeren is számításokat hajtottam végre: 1 db epoxi csoportot tartalmazó koronén és Li⁺ ion komplexe. Céлом az volt, hogy B3LYP/6-31+G*-on optimált rendszert, 6-311+G** bázison, majd végül M06-2X/6-311+G** szinten újraoptimalva meghatározzam a rendszer adszorpciós energiáját. A számítás

részadatai az 1. táblázatban találhatóak meg (a komplex szerkezete a 2. ábrán látható). Az 1. táblázat adataiból szintén kitűnik, hogy elegendő B3LYP/6-31+G* szinten számolni, mert relatíve nincs nagy eltérés a más funkcionállal számolt adszorpciós energiák között. Így ez alapján a későbbiekben a számításaimat B3LYP/6-31+G* szinten kiviteleztem, aminek oka a meglehetősen lerövidült számítási idő volt.



2. Naftalin és Li⁺ ion komplexe ill. epoxi-koronén és Li⁺ ion komplexe

1. táblázat: Funkcionálok és bázisok tesztelése naftalin és Li ill. epoxi-koronén és Li komplexén

| Naftalin | | epoxi-koronén | |
|--------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| funkcionál/bázis | ΔE (kcal/mol) | funkcionál/bázis | ΔE (kcal/mol) |
| MP2/aug-cc-pVTZ | -39,4 | B3LYP/6-31+G* | -55,8 |
| M06-2X/aug-cc-pVTZ | -43,95 | B3LYP/6-311+G** | -56,0 |
| B3LYP/aug-cc-pVTZ | -41,5 | M06-2X/6-311+G** | -56,4 |

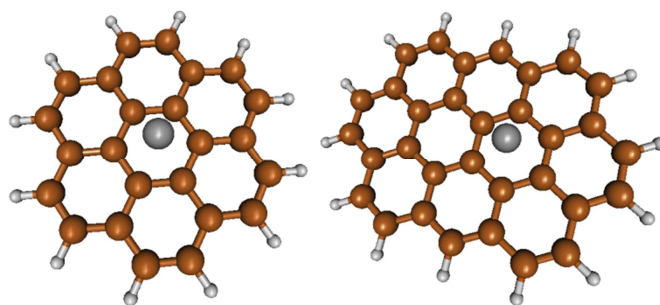
Továbbá Li atom esetében is megvizsgáltam, hogy mely funkcionált és bázist ideális használni. A kiszámított energiákat összehasonlítottam irodalomból vett adatokkal és arra jutottam, hogy tiszta grafénváznál koronénnél nagyobb méretű rendszerek leírására alkalmas a B3LYP/6-31+G* funkcionál is bázis. Oxidált grafénváz esetén már koronénre is jó leírást ad az előbb említett funkcionál és bázis.

4. A Li adszorpciójának vizsgálata grafénvázon növekvő oxidáltsági fok mellett

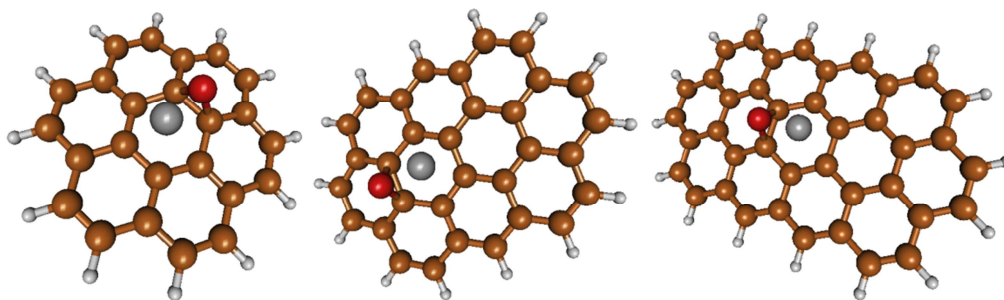
4.1. Li⁺ ion adszorpciója tiszta és oxidált (egy epoxi-csoport) grafén felületén

Az RGO és a tiszta grafén felületét a koronénnel és oxidált származékaival és az annál nagyobb policiklusos szénhidrogénekkal (angol rövidítéssel élve PAH-ok), és oxidált származékaikkal modelleztem a grafénfelület növekvő oxidáltsága mellett a Li adszorpciós energiájának változását. A 2. táblázatban adszorpciós energia adatok találhatóak funkcionál csoport és hibahelymentes („tiszta” grafén), izolált epoxi-csoporttal rendelkező rendszerekre. A grafén vázat modellező PAH-ok: koronén, ovalén, C₄₀H₁₆ (3. ábra és 4. ábra). A táblázatban

szereplő adatok Li^+ ion adszorpciójára vonatkoznak. A táblázat adatai alapján tendencia figyelhető meg az adszorpciós energia változásában. A tiszta grafén modellek esetén a modell méretének növekedésével kevesebb energia szabadul fel az adszorpció során. Ez annak tudható be, hogy a növekvő mérettel a grafénre részlegesen áthelyeződött Li^+ töltése jobban el tud oszlani (ugyanakkora méretű töltés nagyobb felületen jobban eloszlik). Illetve a Li^+ ion az adszorpciója során, nagyobb modellen jobban tud stabilizálódni, mivel a nagyobb PAH-ok π -kötéseiben több elektron vesz részt, és a grafénvázon a Li^+ ion közelében való töltésakkumulációt jobban stabilizálja több π -kötésben részt vevő elektron. Az oxidált rendszerek esetében energiamélyülés figyelhető meg a tiszta grafén felületéhez képest. Ennek a magyarázata az, hogy oxigén nagy elektronegativitásának köszönhetően erős vonzó kölcsönhatást fejt ki a Li^+ ionra, és részben át is veszi a Li^+ ion töltését. Az irodalmi adatok (X. Fan és társai szerint egy igen nagyméretű PAH-on (128 aromás gyűrű) a Li^+ ion adszorpciós energiája: $-1,55 \text{ eV} \cong -35,7 \text{ kcal/mol}$) is azt a tény igazolják, hogy a Li^+ ion nagyobb energianyereséggel kötődik az oxigén-csoporthoz, mint az oxigénmentes aromás gyűrűkhöz. Emellett viszont továbbra is megfigyelhető egy kismértékű kölcsönhatás a szénváz π -kötései és a Li^+ ion között (ez a kölcsönhatás hasonló jellegű ahhoz, ami a tiszta grafén és a Li^+ ion között megfigyelhető). Erre bizonyítékul szolgál, hogy a Bader analízissel végrehajtott töltésszámítás során kötés kritikus pontot találtam az oxigén és Li^+ ion, illetve a grafénváz egyik szénatomja és a Li^+ ion között is. Az oxidált grafén és Li^+ ion komplexei esetén negatívabb a szabadentalpiaváltozás, mint a tiszta grafénváz esetén, ebből következik –mint azt az adszorpciós energiák alapján is megállapítottuk–, hogy a Li^+ ion oxidált grafénvázon az oxigén-csoporthoz kötődik. A tiszta grafénváz esetén az energia és szabadentalpia értékek között nagyobb különbség van, mint oxidált grafénváz esetén. Ennek az oka a különböző kölcsönhatásokban keresendő, illetve abban hogy az oxidált grafénváz esetén drasztikusan lecsökken a rendszer entrópiája mivel a Li^+ ion nagyobb valószínűséggel kötődik oxigénhez mint az aromás gyűrűkhöz. A tiszta grafénváz esetén pedig a Li^+ ion kötődése mindegyik gyűrűben ugyanakkora valószínűségű.



3. tiszta grafénvázak és Li^+ ion komplexei



4. oxidált grafénvázak és Li⁺ ion komplexei

2. táblázat: A tiszta illetve oxidált grafén modelleken megkötődő Li⁺ ion adszorpció energiája

| tiszta | ΔE (kcal/mol) | ΔG (kcal/mol) | 1 db epoxi-csoport | ΔE (kcal/mol) | ΔG (kcal/mol) |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| koronén | -42,6 | -32,8 | koronén | -55,8 | -47,4 |
| ovalén | -44,6 | -36,4 | ovalén | -57,9 | -48,9 |
| C ₄₀ H ₁₆ | -46,0 | | C ₄₀ H ₁₆ | -59,0 | -50,1 |

4.2. Li atom adszorpciója tiszta és oxidált (egy epoxi-csoport) grafén felületén

Az 3. táblázatban a 2. táblázatban említett grafénvázak és a Li atom komplexálódásának energiái (adszorpció energiája) találhatóak meg. A tiszta grafénváz a Li atommal csak gyenge diszperziós interakciókra képes. Ilyen jellegű interakcióhoz a koronén túl kisméretű (a felület növekedésével nő a diszperziós kölcsönhatás erőssége), ezért adszorpció szabadentalpiaváltozása pozitív a koronénen. (Ebben az alfejezetben nem állnak rendelkezésre megfelelő adatok a ΔE és ΔG közti különbségek összehasonlítására, a funkcionálok tesztelésénél említettem hogy a B3LYP nem írja le jól a koronén és Li atom kölcsönhatását.). Nagyobb méretű PAH-okon már elég nagy a felület hogy önként végbemenő folyamatban adszorbeáljon a felületen a Li atom. Az oxidált grafén modellek nagyobb energiával kötik meg Li atomot mint a tiszta grafénváz, azzal magyarázható a jelenség, hogy kialakuló interakció sokkal kedvezőbb energiaállapotú, mint a grafénváz egyes helyein megmaradt aromás gyűrűvel való kölcsönhatás. Számszerű adat erre a tényre: Z. Ji és társai szerint ovalénhez hasonló méretű PAH-on a Li atom adszorpció energiája: 0,688 eV \cong -15,8 kcal/mol.[4] Ennél jóval mélyebb adszorpció energiájú a Li atom kötődése az oxigénhez, így ilyen komplex alakul ki. Az oxidált grafén modellek jól láthatóan nagyobb adszorpció energiával kötik meg a Li atomokat mint a Li⁺ ionokat, ennek az oka, hogy amikor egy Li atom lép kölcsönhatásba az epoxi-csoporttal akkor az epoxi-csoport egyik oxigén-szén kötése felszakad és helyette oxigén-lítium részben kovalens részben ionos kötés alakul ki. Ennek bizonyító erejű jele, hogy az oxigén és a Li atom közötti kötéstávolság 1,71 Å volt a számított komplexemben. Míg az irodalomban található számított adat az LiO kétatomos gyök kötéshosszára 1,71 Å, az optimálás: MP2/6-311+G* szinten történt [8], és a kísérletileg meghatározott kötéshossz: 1,688 Å[9]. Másrészt további kutatások arra mutattak rá, hogy

egyensúlyi helyzetben, gázfázisban az ionos LiO kötéshossza $1,606 \pm 0.008 \text{ \AA}$. [10] Ez a távolság nem különbözik jelentős mértékben a kétatomos gyök LiO kötéshosszától. Vagyis a Li atom és a felnyílt epoxi-csoport között csak részben található kovalens kötés. Ezzel ellentétben áll a Li^+ ion adszorpciójának esete, ahol az epoxi-csoportban dipólusos kölcsönhatásban van az ionnal. Ez egy gyengébb kötés, mint a részben kovalens kötés. Tehát izolált epoxi-csoporttal rendelkező grafén esetén, a Li atom adszorpciója nagyobb energia felszabadulással jár, mint a Li^+ ion adszorpciója. Bader analízissel is végeztem számításokat az oxidált-koronén és Li atom komplexén. A számítás nem talált a Li atom és szénváz között kötés kritikus pontot, így a szénváz π -kötései nem hatnak kölcsön számottevő mértékben a Li atommal. Viszont kötés kritikus pontot találtam az oxigén és a Li atom között, ahol az elektronsűrűség mértéke: 0,0447 a.u. tehát jól realizálható kölcsönhatás található az oxigén és Li atom között.

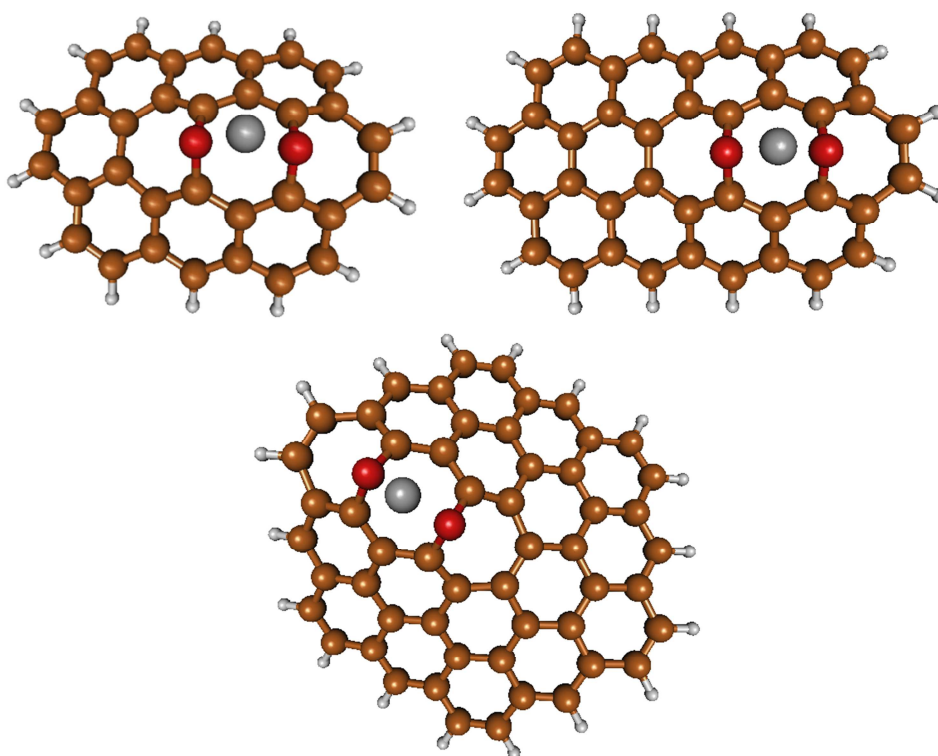
3. táblázat: A tiszta illetve oxidált grafén modelleken megkötődő Li atom adszorpció energiája

| | tiszta | oxidált | tiszta | oxidált |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | ΔE (kcal/mol) | ΔE (kcal/mol) | ΔG (kcal/mol) | ΔG (kcal/mol) |
| koronén | -3,7 | -62,8 | 1,2 | -56,1 |
| ovalén | -14,1 | -62,4 | | -55,1 |
| $\text{C}_{40}\text{H}_{16}$ | | -74,9 | | |

4.3. Li atom és ion adszorpciója oxidált (két éter-kötés) grafén felületén

A 4. táblázatban néhány adszorpció energia mértéke található meg 2 db oxigéntartalmú funkciós csoporttal rendelkező oxidált grafén modellek és Li^+ ion illetve atom komplexére (a komplexek szerkezete a 5. ábrán található meg). A szerkezetek számítása során az optimálások kiindulópontja 2 db epoxi-csoportot tartalmazó grafénvázak voltak, de a Li^+ ion adszorpciója során éter-kötések alakultak ki. A táblázat adatai szerint a Li^+ ion és az oxidált grafénvázak adszorpció energiája növekedett az 1 db epoxi-csoporttal rendelkező vázokhoz képest, mivel ezekben az esetekben már két oxigén donál elektront a Li^+ ionnak, habár az éter-csoportok miatt a szénváz aromássága megszűnt abban a gyűrűben, amely felett a Li^+ ion megkötődött. Így gyakorlatilag a Li^+ ion nincs kölcsönhatásban π -rendszerrel. Növekvő szénváz mérettel itt is mélyül kismértékben az adszorpció energia, ez annak tudható be, hogy több szénatomon tud eloszlni az oxigén elektronszívó hatása, ami az oxigén datív kölcsönhatása miatt jön létre. Li atom és a 2 db éter-csoporttal rendelkező grafének komplexei esetén kisebb adszorpció energia szabadult fel, mint az 1 db epoxi-csoporttal rendelkező szénvázak esetén. Ennek oka abban keresendő, hogy az éter-kötések kisebb mértékű

kölcsönhatást tudtak kialakítani a Li atommal mint az epoxi-csoportok. Az oxigének csak dipólusos interakciót tudtak létesíteni, mivel nem nyílt fel a szén-oxigén kötés úgy mint az 1 db epoxi-csoporttal rendelkező koronén esetében. Továbbá mivel az aromásság is megszűnt abban a gyűrűben ahova a Li atom kötődik, ezért a diszperziós kölcsönhatások erőssége is jelentősen lecsökkent. (A Li atom éter-kötéseket tartalmazó szénváz komplexek szénváz méretének növekedésével vett adszorpciós energiacsökkenése elhanyagolható.)



5. oxidált grafénvázak (2 db funkciós csoport) és Li⁺ ion (ill. atom) komplexei

4. táblázat: Az oxidált grafén modelleken (2db éter-kötés) megkötődő Li (ion és atom) adszorpciós energiája

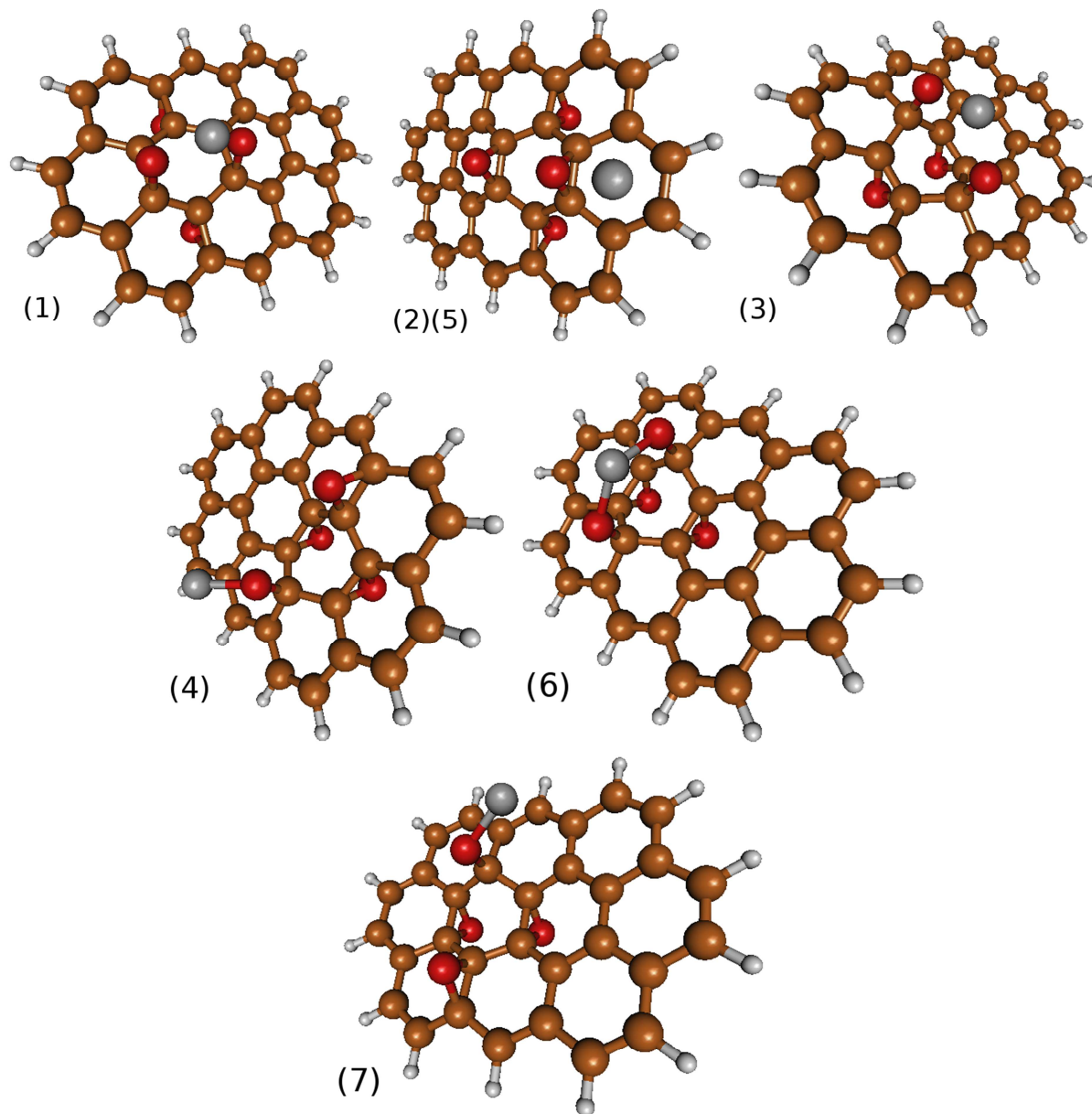
| | Li ⁺ ion | Li atom |
|--|--------------------------|---------|
| 2 db éter-kötés | ΔE (kcal/mol) | |
| Ovalén | -65,8 | / |
| C ₄₀ H ₁₆ O ₂ | -67,1 | -38,3 |
| cirkumkoronén | -68,1 | -38,1 |

4.4. Li atom és ion adszorpciója oxidált (négy epoxi-csoport) grafén felületén

Következő számításaimban a bevezetőben említett 4 db epoxi-csoport kedvező energiájú együttesét vizsgáltam meg. A kapott adszorpciós energia eredmények az 5. táblázatban találhatóak meg (a taglalt komplexek szerkezete a 6. ábrán található meg.). A Li atom komplexei esetében a szabadentalpia adatok hiányának oka, hogy a rendszer mérete túl nagy volt a frekvenciaszámításhoz. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a 4 db epoxi-csoporttal

rendelkező ovalén esetén a Li (ionok és atomok) adszorpciója erősebb kölcsönhatásokat alakít ki, mint az izolált epoxi csoportok vagy a 2 db éter-kötéssel rendelkező ovalén esetén. Adszorpciós energiák szempontjából nézve a Li (ion és atom) erősebb kölcsönhatása miatt a Li transzportjában nagy gátló erő jelentkezik. A következőekben az egyes kötődési helyeken a kötődés jellegét határozom meg. Az (1)-es esetben a Li^+ ion az oxigénekhez dipólusos kölcsönhatással kötődik, hasonló módon, mint az 1 db epoxi-csoportot tartalmazó ovalén esetében történt, de itt erősebb a kölcsönhatás, mert 2 db epoxi-csoport is kölcsönhat a Li^+ ionnal. A (2)-es esetben az adszorpció hajtóereje szintén egy dipol-ion kötés létrehozása, de csak 1 db epoxi-csoporttal, ennek megfelelően kisebb energia is szabadul fel, mint (1)-es esetben. A (3)-as esetben az epoxi-csoportok felnyíltak és a Li^+ ionnal alakítottak erős ionos kölcsönhatást. A (4)-es rendszerben szintén ionos kötés alakul ki az oxigén és a Li^+ ion között. Az (5)-s rendszerben a Li-atom gyenge dipólusos kölcsönhatást alakít ki. A (6)-os komplex esetén felszakadtak az epoxi-csoportok szén-oxigén kötése. Mivel kedvezőbb energiájú részben kovalens részben ionos jellegű kötést (ld. Li atom és 1 db epoxi-csoporttal rendelkező koronén komplexénél taglaltakat) tudtak kialakítani az oxigének ily módon. Az epoxi-csoport és Li atom közötti datív kötés létrehozása már csak azért sem valószínű, mert a szénvázon található epoxi-csoportok nagymértékű elektronszívó hatást fejtenek ki így, az epoxi-csoportokhoz kapcsolódó szénatomokra kevesebb elektron jut, amit az oxigén elszívhatna.. Ennek bizonyítására megvizsgáltam a számított rendszerek Mulliken töltéseit. Egy epoxi-csoporttal rendelkező koronén epoxi-kötéseikhez kapcsolódó szénatomok Mulliken töltései: 0,141 a.u. és 0,334 a.u.. A négy epoxi-csoportot tartalmazó ovalén epoxi csoportokhoz kapcsolódó szénatomok töltései: 0,005 a.u. és 0,706 a.u.. Az adatok valóban arra mutatnak rá hogy az epoxi-csoportokhoz kapcsolódó két szénatom együttes töltése megnőtt a négy epoxi-csoporttal rendelkező ovalén esetén. Ehhez a komplexhez (6) kapcsolódóan megjegyzendő, hogy megvizsgáltam, hogy milyen állapotba rendeződnek az O^- ionok, ha a Li atom hiányában optimalom a rendszert. Az O^- ionokból egy peroxid-csoport alakult ki és a keletkezett molekula stabilabbnak bizonyult, mint a 4 db epoxi-csoporttal rendelkező ovalén, a stabilitás növekedésének mértéke: $\Delta E = -9,9$ kcal/mol. Tehát egy olyan peroxid-csoporttal rendelkező molekulát találtam, amely könnyen előáll a négy epoxi-csoportot tartalmazó ovalénből. (Ennek energiagátját is kiszámítottam ld. 5.5. alfejezetet). Közismert tény hogy a peroxid-csoportok instabilak, ennek következménye lehet, hogy (kis hőmérséklet emelkedés hatására) a LIB-ben oxigén fejlődik használat közben. A peroxid-kötéssel rendelkező szerkezetnek szerepe lehet a grafén-oxid redukált grafén-oxid kialakulásában, illetve a SEI kialakításában. A (7)-es komplexben a Li atom és az oxigén

között hasonló kölcsönhatás jön létre, mint a (6)-os rendszernél. Összességében a számítások alapján látszik, hogy a grafénváz oxigén-csoporttal terhelt részein a Li (ion és atom) annál jobban kötődik meg, minél több oxigéntartalmú funkciós csoport kedvező együttese fordul elő.



6. oxidált ovalén (4 db epoxi-csoport) és Li⁺ ion (ill. atom) komplexei

5. táblázat: Az oxidált ovalénen (4 db epoxi-csoport) megkötődő Li (ion és atom) adszorpciós energiája

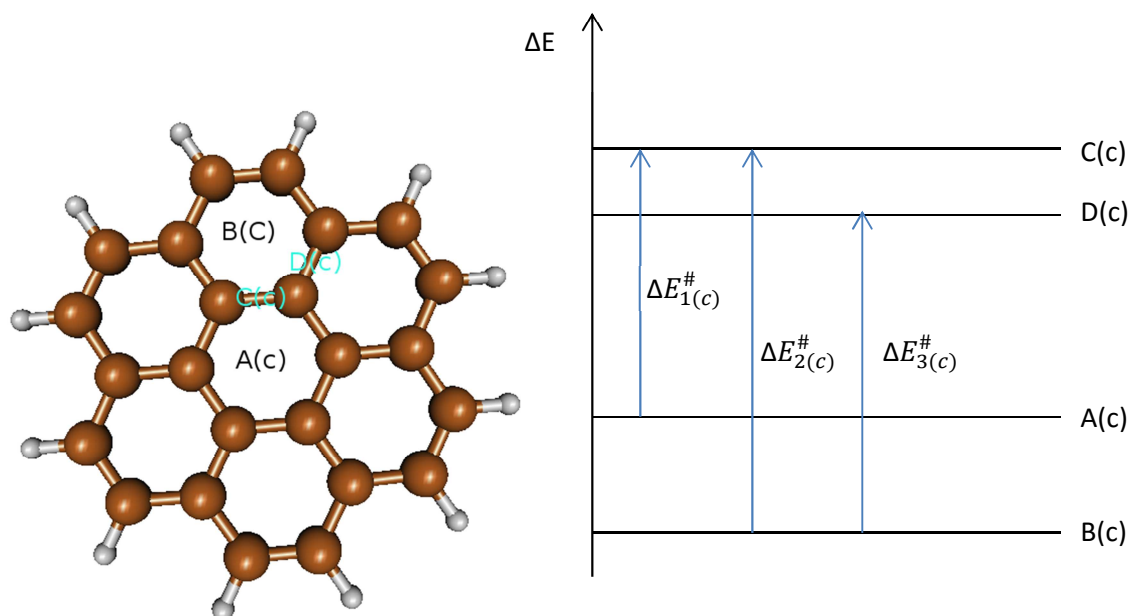
| 4 db epoxi-csoport Li ⁺ ion adszorpciója | ΔE (kcal/mol) | ΔG (kcal/mol) | 4 db epoxi-csoport Li atom adszorpciója | ΔE (kcal/mol) |
|--|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| (1) | -68,2 | -59,1 | (5) | -40,9 |
| (2) | -53,6 | -45,2 | (6) | -114,4 |
| (3) | -95,3 | -86,0 | (7) | -87,2 |
| (4) | -88,3 | -78,8 | | |

5. A Li^+ ion transzportja a tiszta grafén felületén és az RGO-n

A Li mint ahogy a bevezetőben is említettem tiszta grafén felületén a gyűrű feletti pozícióba köt be a legnagyobb energianyereséggel, ezekből az állapotokból a Li transzportja átmeneti állapotokon keresztül valósul meg. A következőekben, ezeket a transzportfolyamatokat vizsgálom meg.

5.1. Li^+ ion transzportja tiszta grafén felületén

Tiszta grafén esetében ezek az átmeneti állapotok a szén-szén kötések fölött jönnek létre. Különböző méretű rendszerekre végeztem számításokat, hogy megtaláljam az egyes esetekben az átmeneti állapotokat (transition state, röviden: ts). A tiszta grafénváz eredményeit az 6. táblázatban foglaltam (a transláció útját a 7. ábrán ábrázolom, az 5. fejezet ábráin a kék nyilak iránya jelzik az ion útvonalát). A Li^+ transzportjának energiagátjai abban az érték tartományban vannak ahol gyorsan lejártsódnak a folyamatok (kb. 20 kcal/mol-nál kisebb energiájú gátak) így gyakorlatilag a transzportnak nincs számottevő akadálya. Az eredményeim nem térnek el számottevően az irodalmi adatoktól, J. Zhenga és társai szerint a Li^+ ion diffúziós energiagátja a tiszta grafénfelületen: $0,32 \text{ eV} \cong 7,4 \text{ kcal/mol}$ [11]. Rahul P. Hardikar és társai szerint a diffúziós energiagát: $0,29 \text{ eV} \cong 6,7 \text{ kcal/mol}$. [12]



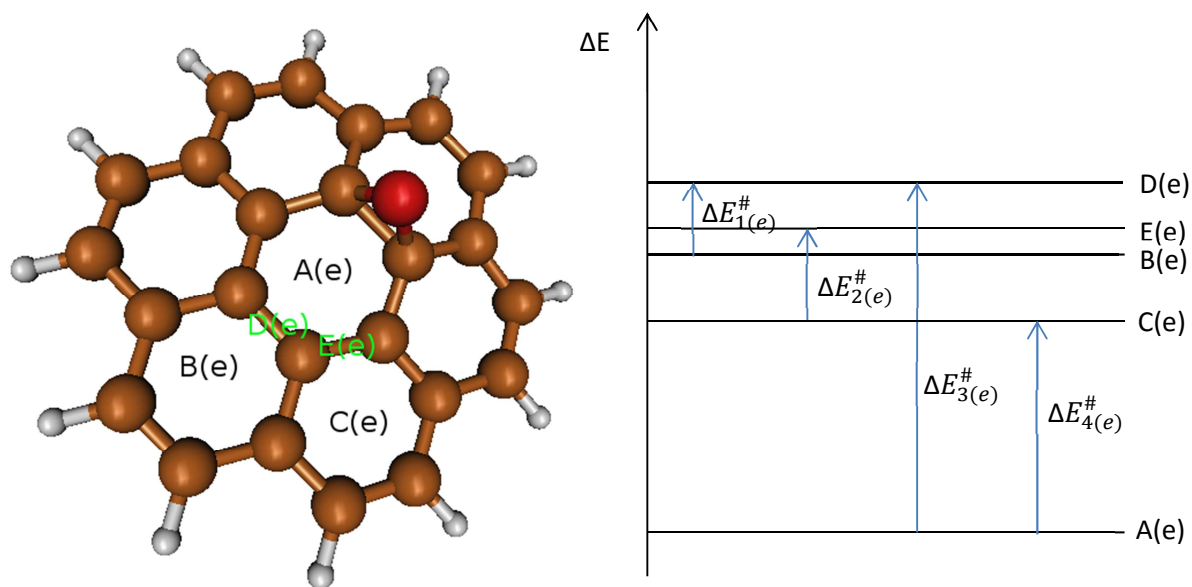
7. Koronéna a Li^+ ion lehetséges transzport útvonalai

6. táblázat: A koronénen megkötődő Li^+ ion transzport lehetséges útvonalainak energiagátja

| | $\Delta E^\#$ (kcal/mol) | $\Delta G^\#$ (kcal/mol) |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\Delta E_{1(c)}^\#$ | 4,2 | 3,6 |
| $\Delta E_{2(c)}^\#$ | 6,4 | 5,9 |
| $\Delta E_{3(c)}^\#$ | 5,5 | 5,1 |

5.2. Li^+ ion adszorpciója oxidált grafén (egy epoxi-csoport) felületén

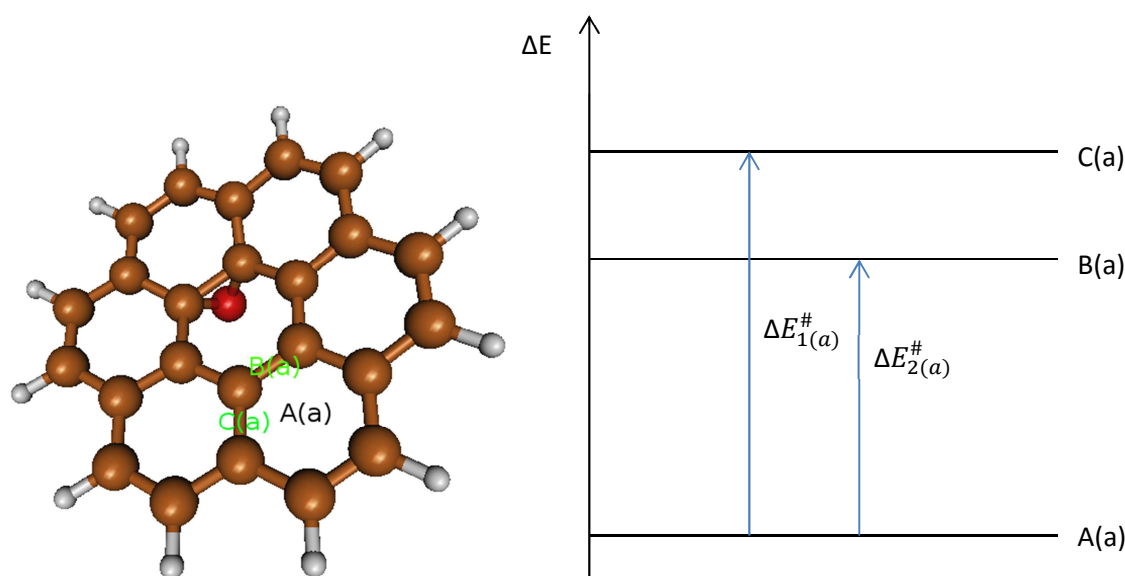
Az oxidált grafénfelületek vizsgálatát az egy epoxi-csoporttal rendelkező koronénen kezdtem, ezeknek a számításoknak az eredményei a 7. táblázatban találhatóak meg az 5.4. alfejezet végén (a transzport útvonalak a 8. ábrán találhatóak meg). Az energiagátak értéke arra mutat rá, hogy az epoxi-csoport vonzó kölcsönhatása hat a Li^+ ion transzportjára, a B(e) és C(e) állapotok között nem találtam átmeneti állapotot. Vagyis az előbbi tények fényében a következtetés az, hogy az hogy ha a Li^+ ion az epoxi-csoport szénatomjait tartalmazó gyűrűbe kerül vagy, akárcsak az előbb említett két gyűrűt körülvevő aromásgyűrűk egyikébe kerül akkor az epoxi-csoport jobban akadályozza Li^+ ion transzportját mint a tiszta grafénváz. De a viszonylag könnyen ki tud szabadulni a Li^+ ion az epoxi-csoport kötéséből mivel a transzport energiagátja 20 kcal/mol alatt van.



8. Egy epoxi-csoportot tartalmazó koronénen a Li^+ ion lehetséges transzport útvonalai

Végeztem olyan számításokat is ahol a Li^+ ion a epoxi-csoporttal rendelkező felület túloldaláról közelítette meg az egy epoxi csoporttal rendelkező grafénvázat. A kiszámított energiagátak a 7. táblázatban találhatóak meg (a transzportfolyamatok útvonalai 9. ábrán van.) A kapott energiagát értékek bőven 20 kcal/mol alatt vannak, tehát a Li^+ ion transzportja elhanyagolható mértékben akadályozott, ez az állítás fennáll az A(a) jelű gyűrűre és a többi

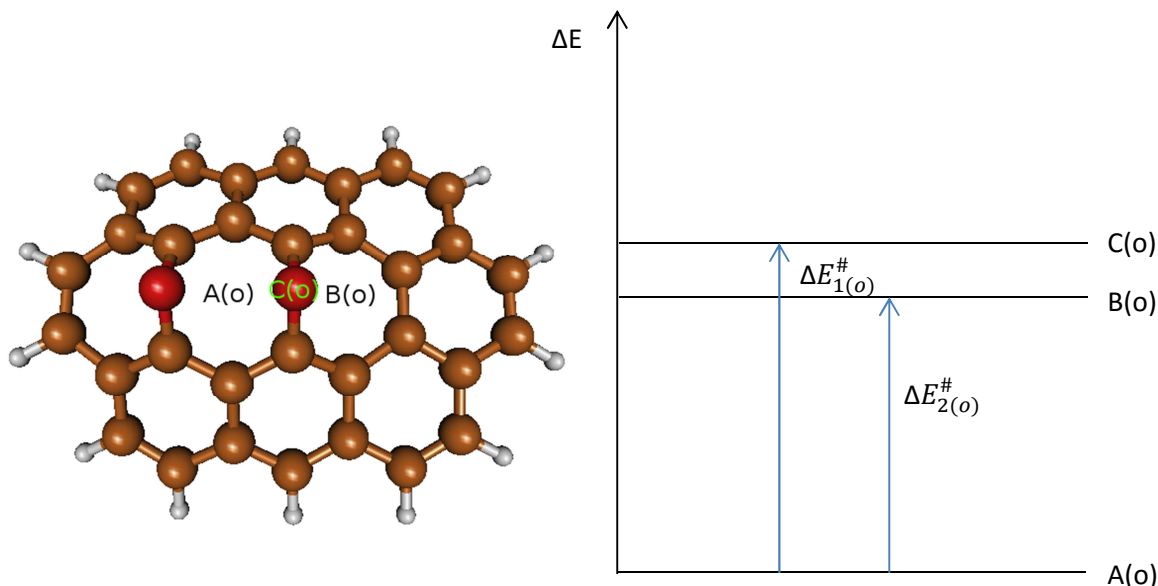
gyűrűre is ami ilyen távolságban az epoxi-csoporttól. Továbbá az olyan gyűrűkben sincs számottevő energiagátja a transzportnak, amelyekhez az epoxi-csoport kapcsolódik. A Li^+ ion és az utóbb említett gyűrűk komplexében az epoxi-csoport felnyílik és éter-kötés keletkezik, amelynek a Li^+ -ionnal való kölcsönhatása hasonló mértékű, mint a Li^+ -epoxi-csoport kölcsönhatás. Megjegyzendő hogy az oxidált és tiszta grafénvázon kialakuló átmeneti állapotok $\Delta E - \Delta G$ különbségeinek eltér az értéke. Az oxidált grafénváz esetén az említett különbség elhanyagolható, míg tiszta grafénváz esetén kismértékű a különbség. Ennek oka hogy az oxidált grafén 1 db epoxi-csoportja erősebb vonzó kölcsönhatást fejt ki a Li^+ ionra mint az aromás gyűrűk, emiatt az oxidált grafén- Li^+ ion komplex entrópiája kisebb mint a tiszta grafén- Li^+ komplexé.



9. Koronénen a Li^+ ion lehetséges transzport útvonalai

5.3. Li^+ ion adszorpciója oxidált grafén (két éter-kötés) felületén

A két éter-kötést tartalmazó ovalének esetében egy aktiválási gátat vizsgáltam, mégpedig hogy a Li^+ ion az éter-kötések fölötti transzportálódásakor, mekkora aktiválási energiát kell, leküzdjön. A szénváz szerkezete és a transzport útvonalai a 10. ábrán láthatóak, az aktiválási energiák a 7. táblázatban találhatóak meg. A számított energiagátak alapján látszik, hogy a két éter-kötés közé bekötődő Li^+ ion már csak magas energiagát ellenében tud kijutni ebből a helyzetéből. Mivel ez az energiagát meghaladja a 20 kcal/mol-t, az átmeneti állapoton való átjutás külső hatás nélkül csak lassú folyamatban történik meg. Ez egy oka lehet a reverzibilis kapacitás kialakulásának.



10. 2 db éter-kötést tartalmazó ovalénen a Li^+ ion lehetséges transzport útvonalai

5.4. Li^+ ion adszorpciója oxidált grafén (négy epoxi-csoport) felületén

A négy epoxi-csoportot tartalmazó oxidált grafénváz és Li^+ komplexén kerestem átmeneti állapotokat. Az epoxi-csoportokhoz kapcsolódó szénatomot tartalmazó gyűrűk szélén nem találtam átmeneti állapotot. Ez az epoxi-csoportok oxigénatomjának és a Li^+ ion között kialakuló erős dipólusos kölcsönhatásnak köszönhető. Energetikailag sokkal kedvezőbb interakció jön létre az oxigén és a Li^+ ion között, mint az ion és a grafénváz egyes részein megmaradt aromás gyűrűk között. (ld. Li^+ ion megkötődését a 4 epoxi-csoportot tartalmazó ovalénen). Emiatt kijelenthető hogy a Li transzportja ezekből az állapotokból gátolt. Ez pedig az LIB működése közben irreverzibilis kapacitáshoz vezet.

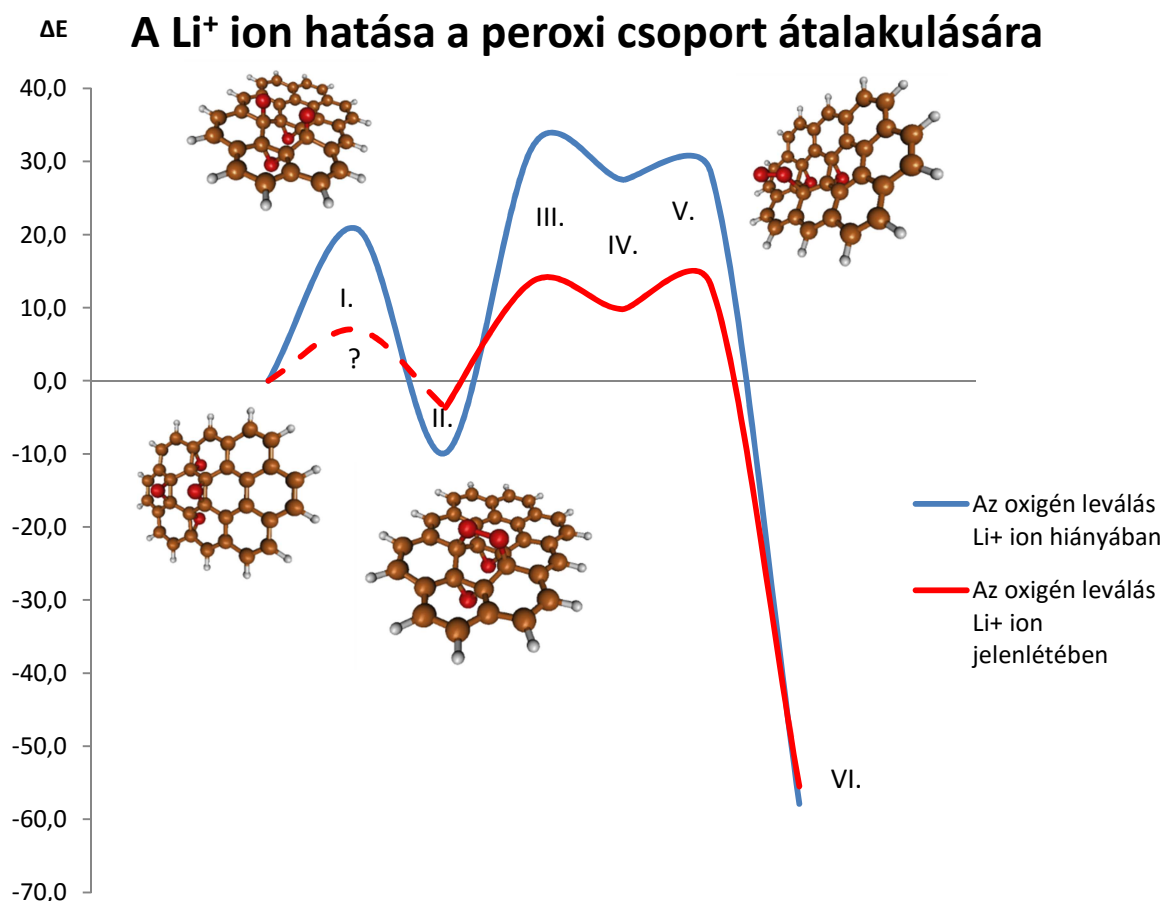
7. táblázat: Az egy epoxi-csoportot tartalmazó koronénen, illetve két éter-kötés tartalmazó ovalénen megkötődő Li^+ ion transzport lehetséges útvonalainak energiagátja

| | epoxi-csoport (oxidált oldal) | | epoxi-csoport(oxigénmentes oldal) | két éter-kötés |
|------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | $\Delta E^{\#}$ (kcal/mol) | $\Delta G^{\#}$ (kcal/mol) | $\Delta E^{\#}$ (kcal/mol) | $\Delta E^{\#}$ (kcal/mol) |
| $\Delta E_{1(e)}^{\#}$ | 1,3 | 1,3 | 5,27 | 21,8 |
| $\Delta E_{2(e)}^{\#}$ | 0,9 | 0,9 | 4,13 | 10,8 |
| $\Delta E_{3(e)}^{\#}$ | 11,5 | 11,6 | | |
| $\Delta E_{4(e)}^{\#}$ | 10,3 | 10,7 | | |

5.5. Li^+ ion hatása oxidált grafén (négy epoxi-csoport) felületének O_2 eliminációjára

Végül egy a Li transzportjához köthető folyamatot vizsgáltam meg. Korábban említettem hogy ha Li atom a négy epoxi-csoporttal rendelkező grafénvázon a (6)-os helyre köt be akkor, a Li atom eltávolítása után peroxid-csoport alakulhat ki. Felmerül a kérdés, hogy mekkora energiagát van az epoxi-csoportok és peroxid-csoport egymásba alakulása között, és ha már

peroxid-csoport alakul ki mekkora az energiagátja annak, hogy oxigénmolekula eliminációja következzen be? Számításokat végeztem a válasz kiderítésére, illetve arra, hogy a Li^+ ionnak van-e hatása a folyamat energetikájára. A folyamatok energiadiagramja az 11. ábrán található. Az egyes folyamatokkal járó energiaváltozások megtalálhatóak a 8. táblázatban. Az I.-es állapotban a peroxid-kötések felnyílnak és egy átmeneti állapot alakul ki. Az energiagát nem túl nagymértékű 20 kcal/mol környékén van, tehát a molekula gyors reakcióban jut át az átmeneti állapoton, Li^+ ion jelenlétében végbemenő átmeneti állapot megkeresése egyelőre még nem volt sikeres, további számításokat fogok végezni a kérdéses energiagát meghatározására. A II.-es állapotban peroxid-csoport alakult ki Li^+ ion hiányában nagyobb energianyereséggel, feltehetőleg azért mert a Li^+ ion megzavarja a peroxid-kötés stabilitását. Ez a peroxid-csoport oxigénmolekula formájában való távozás szempontjából előnyös mivel a Li^+ ion lecsökkenti III. és V. komplex energiagátjait, ill. a IV.-es komplex energiáját. A II.-es komplex peroxid-kötésében lévő egyik oxigén felszakítja oxigén-szén kötését, ezáltal egy átmeneti állapot alakul ki, ami izomerizációs reakción keresztül a IV.-es komplexbe alakul át. Innen már nagyon kis energiagát vezet el az V.-s átmeneti állapotba. Ahonnan már nagy energianyereséggel szűnik meg a peroxid-csoport O_2 eliminációval. Végeredményként elmondhatjuk, hogy a Li^+ ion jelentősen lecsökkenti a folyamat energiagátját.



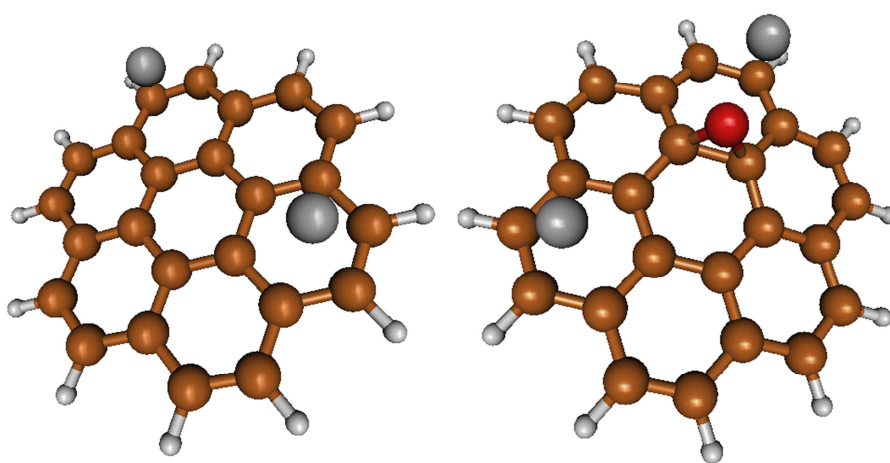
8. táblázat: négy epoxid-csoportot tartalmazó ovalénon, két epoxid-csoportból peroxid-csoport, majd oxigénmolekula kialakulása.

| | ΔE(kcal/mol) | |
|------|----------------------------|------------------------|
| | Li ⁺ ion nélkül | Li ⁺ ionnal |
| I. | 20,8 | ? |
| II. | -9,9 | -3,7 |
| III. | 32,3 | 13,7 |
| IV. | 27,5 | 9,8 |
| V. | 28,5 | 13,1 |
| VI. | -57,9 | -55,5 |

6. Az RGO Li felvevő kapacitása

Eddigi vizsgálataim során mindig egy Li-ot (atom vagy ion) adszorbeáltattam a tiszta és az oxidált grafénvázak felületén. Felmerül a kérdés hogy több Li felvételére hogyan hatnak a RGO felületén kialakult oxigén tartalmú funkciós csoportok. Viszonyítási alapként először tekintsük azt az esetet, amikor a tiszta grafénváz (koronén) köt meg két Li⁺ iont (11. ábra),

azután pedig egy olyan rendszert, amin egy epoxi-csoport van és szintén két Li^+ iont köt meg (12. ábra). A két komplex adszorpciós energiája a 9. táblázatban található meg. A táblázat szabadentalpia és energia adatai azt mutatják, hogy a tiszta grafénfelület gyengébben tudta megkötni a két Li^+ iont mint az oxidált grafénfelület. Az utóbbi adszorpciónak jóval nagyobb hajtóereje, mint a 2 db Li^+ ion-tiszta grafénváz komplex kialakulásának. Az energianyereséget kis híján megkészserezte az epoxi-csoport hatása. Persze ebből a rendszerből még nem lehet következtetéseket levonni nagyobb méretű grafénvázakra, ezért a jövőben további számításokra van szükség, hogy megismerjük az oxidáltság mértékének hatását a Li^+ ion megkötő képességre, vagyis az LIB kapacitására.



12. két Li^+ ion megkötődése tiszta és oxidált grafénvázon

9. táblázat: egy tiszta és egy epoxi-csoportot tartalmazó koronénen megkötődő Li^+ ionok adszorpciójával járó teljes energiefelszabdulás

| | $\Delta E(\text{kcal/mol})$ | $\Delta G(\text{kcal/mol})$ |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Tiszta grafénváz | -19,4 | -1,9 |
| oxidált grafénváz | -36,1 | -19,4 |

7. Összefoglalás

A kutatásaim célja volt jobban megismerni az RGO anódként való alkalmazásának vonatkozásait a Li (atom és ion) adszorpciójával, transzportjával. Az eredmények arra mutatnak rá, hogy a Li (atom és ion) adszorpciós energiája nő a grafénen található oxigéntartalmú funkciós csoportok számának növekedésével. A Li atom a legtöbb esetben (kivéve éter-kötésekkel létesített kölcsönhatás esetén) erősebb vonzó kölcsönhatásokat alakított ki a grafén oxigéntartalmú csoportjaival, mint a Li^+ ion. A Li^+ ion transzportjának vizsgálata arra mutatott rá, hogy míg a grafénváz tiszta, illetve csak egy izolált epoxi-csoport van rajta, addig gyakorlatilag nincs számottevő akadálya a gyors transzportnak az átmeneti

állapotokon keresztül. Viszont ha már két éter-kötése, vagy négy epoxi-csoportja van a grafénváznak, akkor a transzport fokozatosan egyre magasabb energiagátba ütközik, és a Li nem tud eltávozni az oxigén csoportok mellől, ezért irreverzibilis kapacitás áll elő. Továbbá kimutattam, hogy a 4 db epoxi-csoporttal rendelkező ovalénból könnyen előállítható egy stabilabb szerkezetben amelyben egy peroxid-csoport alakul ki. Majd megvizsgáltam a peroxid-csoport és annak oxigénmolekula formájában való eltávozását Li^+ ion jelenlétében, és annak hiányában. A Li^+ -ion hatására a folyamatok energiagátja meglehetősen lecsökkent, ebből kifolyólag az LIB működése közben könnyen mehet végbe O_2 elimináció. Végül pedig az epoxi-csoportnak a grafénváz Li felvevő kapacitására gyakorolt hatását vizsgáltam, amely során kiderült, hogy az epoxi-csoportnak (és ily módon az oxigéntartalmú csoportoknak) nagy szerepe van. Növeli a felszabaduló adszorpciós energiát és stabilizálja a felületen megkötődő Li-okat, akadályozva a Li-ok közt ható taszító kölcsönhatás érvényre jutását.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Dr. Szieberth Dénes témavezetőmnek, hogy munkám során figyelemmel kísért, illetve hasznos tanácsokkal segített eredményeim elérésében és ezen dolgozat megírásában.

Köszönettel tartozom Nyulászi Lászlónak, aki megismertette velem a kutatási témát, és a BME VBK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék munkaközösségének, a kutatásomban nyújtott segítségért.

Irodalomjegyzék

- [1] Makkos Eszter, **Részlegesen oxidált grafén felületek elméleti vizsgálata periodikus DFT módszerekkel**, MSc diplomamunka, BME VBK, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 2013
- [2] C. Uthaisar, David J. Hicks, V. Barone, **Li adsorption on edge-oxidized graphene nanoribbons predicted by DFT calculations**, Surf. Sci. 619 (2014) 105–113
- [3] J.C. Ma, D. Dougherty, **The Cation-PI Interaction**, Chem. Rev. 97 (1997) 1303
- [4] Zhi Ji, Flavio F. Contreras-Torres, A. F. Jalbout, A. R.-Treviño, **Surface diffusion and coverage effect of Li atom on graphene studied by several density functional theory methods**, Appl. Surf. Sci. 285P (2013) 846–852
- [5] X. Fan, W. T. Zheng, Jer-Lai Kuo, and David J. Singh, **Adsorption of Single Li and the Formation of Small Li Clusters on Graphene for the Anode of Lithium-Ion Batteries**, ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 7793–7797
- [6] C.B. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, **First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide**, Electrochimica Acta 140 (2014) 232–237
- [7] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, **Modeling of Graphite Oxide**, J. Am. Chem. Soc., 130, (2008), 10697–10701

- [8] A. I. Boldyrev, J. Simons, P. von R. Schleyer, **Ab initio study of the electronic structures of lithium containing diatomic molecules and ions**, J. Chem. Phys., Vol. 99, 1 December 1993, No. 11
- [9] C. Yamada, M. Fujitake, and E. Hirota, **The microwave spectrum of the LiO radical**, J. Chem. Phys. 91,(1989) ,137
- [10] D. Bellert and W. H. Breckenridge, **A spectroscopic determination of the bond length of the LiOLi molecule: Strong ionic bonding**, J. Chem. Phys. 114, (2001) , 2871
- [11] J. Zhenga, Z. Rena, Pi. Guoc, L. Fang, J. Fan, **Diffusion of Li⁺ ion on graphene: A DFT study**, Applied Surface Science 258 (2011) 1651–1655
- [12] R. P. Hardikar, D. Das, S. S. Han, Kwang-Ryeol Leeb and A. K. Singh, **Boron doped defective graphene as a potential anode material for Li-ion batteries**, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 2014, 16502-16508