



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2024.2.3>

УДК 538.9:546.27

ББК 22.353.2-231

ДВУМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ГРАФЕН / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ¹

Владислав Викторович Шунаев

Кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра радиотехники и электродинамики,
Саратовский государственный университет
shunaevvv@sgu.ru
ул. Астраханская, 83, 410012 г. Саратов, Российская Федерация

Александр Алексеевич Петрунин

Аспирант, кафедра радиотехники и электродинамики,
Саратовский государственный университет
sacha.petrunin@gmail.com
ул. Астраханская, 83, 410012 г. Саратов, Российская Федерация

Арсений Владимирович Ушаков

Кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физической химии,
Саратовский государственный университет
arsenivushakov@yandex.ru
ул. Астраханская, 83, 410012 г. Саратов, Российская Федерация

Ольга Евгеньевна Глухова

Доктор физико-математических наук, профессор, кафедра радиотехники и электродинамики,
Саратовский государственный университет
glukhova@info.sgu.ru
ул. Астраханская, 83, 410012 г. Саратов, Российская Федерация

Аннотация. В работе в рамках метода DFT впервые построены суперъячейки композитов графен/ЛТО, являющихся перспективными компонентами химических источников тока. Для полученных суперъячеек найдены энергии образования, построены графики плотности электронных состояний. Установлено, что увеличение массовой концентрации литий-титаната приводит к увеличению квантовой емкости при 0В, что приводит и к росту полной емкости композита. Методом упругих лент показано, что добавление графена снижает энергетический барьер миграции атомов лития между узлами ячейки ЛТО.

Ключевые слова: графен, литий-титанат, химические источники тока, теория функционала плотности, метод упругих лент, квантовая емкость, плотность электронных состояний, энергетический барьер.

Введение

Химические источники тока (далее – ХИТ), в частности литий-ионные батареи и суперконденсаторы, являются неотъемлемым компонентом современных портативных электронных устройств, электрических двигателей и перезаряжаемых электрохимических накопителей энергии. Актуальной задачей в развитии этой области является синтез и поиск новых материалов, которые могут улучшить характеристики ХИТ. В качестве материала для электродов ХИТ зарекомендовал себя титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO): данный материал является почти недеформируемым, термически стабильным, а также препятствует образованию на аноде пленки межфазы твердого электролита [11]. К недостаткам LTO можно отнести слишком низкую проводимость ($<10^{-13}$ См/см), малый коэффициент диффузии лития ($<10^{-8}$ см²/с), а также небольшую теоретическую емкость (~ 175 мАч/г) [12]. Устранить эти недостатки позволяет синергия LTO со сверхпроводящими и сверхпрочным графеном. Опубликован ряд экспериментальных работ, в которых электроды, полученные из композитов графен/LTO, демонстрируют высокую производительность, циклическую стабильность и превосходную реверсивную емкость [8; 14]. Были предприняты попытки изучить свойства LTO методами математического моделирования [2; 9; 13]. Методом DFT в приближении GGA+PBE показано, что энергетическая щель данного материала лежит в диапазоне 1,7–2,3 эВ, что несколько отличается от экспериментальных данных (1,8–3,8 эВ) [13], а электронный транспорт определяется главным образом редокс-переходами Ti^{4+} - Ti^{3+} [2]. Благодаря расчетам в приближении PW91+GGA установлено, что энергетическая щель LTO открывается между p-орбиталями атомов кислорода и d-орбиталями атомов титана [9]. Несмотря на упомянутые выше работы, попыток оценить электронно-энергетические свойства композитов графен/LTO методами ab initio не было, хотя такие результаты могли бы стать серьезным подспорьем в развитии отраслей, связанных с ХИТ. В данной работе в рамках метода DFT построены суперъчейки композитов графен/LTO с различными массовыми соотношениями, найдены зависимости кванто-

вой емкости от напряжения, а также определен энергетический профиль процесса миграции атома лития внутри кристаллической решетки LTO в присутствии графена.

Материалы и методы

Все вычисления были выполнены в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) в программном пакете SIESTA 4.1.5. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в рамках обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation, GGA) функционала Пердю-Берка-Эрнцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [10] с использованием поправки Гримме для описания ван-дер-ваальсова взаимодействия [5]. Для атомов Li и Ti использовался орбитальный базисный сет DZP (double-zeta polarized), для атомов C и O – упрощенный сет DZ (double-zeta). Поправка Хаббарда (U_{eff}), включающая параметр эффективного магнитного обменного взаимодействия и локальное кулоновское взаимодействие, применялась для описания сильно коррелированного эффекта электронов в орбиталях Ti-3d [4]. В наших расчетах данная поправка была принята равной $U_{eff} = 5$ эВ, чтобы получить желаемое значение энергетической щели LTO. Оптимизация проводилась, пока силы, действующие на атомы, не превышали 0.04 эВ/Å. Для расчета зонной структуры 2D-пленок применялось разбиение обратного пространства сеткой Монкхорста-Пака $8 \times 8 \times 1$, для расчета зонной структуры 3D-кристалла LTO – $8 \times 8 \times 8$.

Энергия образования композита графен/LTO вычислялась по классической формуле:

$$E_B = E_{comp} - E_G - E(LTO), \quad (1)$$

где E_{comp} – энергия композита, E_G и $E(LTO)$ – энергии графена и LTO в изолированном состоянии, соответственно.

Квантовая емкость C_Q вычислялась по формуле [1]:

$$C_Q = \frac{1}{mV} \int_0^V eD(E_F - eV') dV', \quad (2)$$

где m – масса структуры, V – приложенное напряжение, соответствующее сдвигу относительно

уровня Ферми, D – площадь под графиком плотности электронных состояний (ПЭС) в рассматриваемом диапазоне, e – заряд электрона. Шаг приложенного напряжения равнялся 0.05 эВ. Для построения энергетического профиля миграции лития внутри кристаллической решетки применялся метод упругих лент (Nudge Elastic Band, NEB) [6].

Результаты исследования

LTO

Чтобы получить элементарную ячейку Li₄Ti₅O₁₂, три атома титана были заменены тремя атомами лития в элементарной ячейке Li_{1.333}O₄Ti_{1.667} пространственной группы Fd3m (рис. 1а) [3]. Известно, что выбор заменяемых атомов лития значительно влияет на энергетическую щель LTO. В нашем случае мы стремились получить значение щели 2,95 эВ, зафиксированной в экспериментальной работе [12]. В результате двойной оптимизации по атомным координатам и векторам трансляции, были найдены оптимальные значения периодического ящика: $a = 8,640$ Е, $b = 8,623$ Е и $c = 8,638$ Е, близкие к предыдущим DFT-расчетам [6; 7; 9]. Учет поправки Хаббарда позволил увеличить энергетическую щель с 2,62 до 2,91 эВ (рис. 1б). Расчет парциальных ПЭС показал, что главный вклад в ПЭС в зоне валентности вносят 2р орбитали атомов кислорода, а в зоне проводимости – 3D-орбитали

атомов титана. Уровень Ферми (–9,648 эВ) расположился в конце валентной зоны. Все эти результаты хорошо коррелируют с предшествующими DFT-вычислениями [2; 9; 13].

Для модели 2D-пленки LTO один из векторов трансляции был принят равным $c = 300$ Е, чтобы исключить межплоскостное взаимодействие после трансляции. Для 2D-пленки уровень Ферми сдвинулся к значению 6.54 эВ, а энергетическая щель упала до 2.62 эВ. В то же время качественно картина ПЭС не изменилась.

Графен / LTO

Элементарная ячейка одного слоя графена содержала 24 атома углерода, вектор трансляции вдоль края зигзаг был равен $a = 7.38$ Е, вдоль края кресло – $b = 8.52$ Е. На монослой графена была помещена ячейка LTO, после чего структура проводилась двойная оптимизация в периодическом ящике. Оптимизированные вектора трансляции композита графен/LTO составили $a = 7.68$ Е и $b = 8.70$ Е (рис. 2а). Таким образом, после оптимизации лист графена увеличился на 2.71 % вдоль края зигзаг и на 2.11 % вдоль края кресло. В случае ячейки LTO один из векторов сжался на 8.8 %, а другой растянулся на 4.15 %. График ПЭС композита графен/LTO показан на рисунке 2б. Отчетливо видно, что 2р орбитали графена закрывают энергетическую щель, а получившийся композит демон-

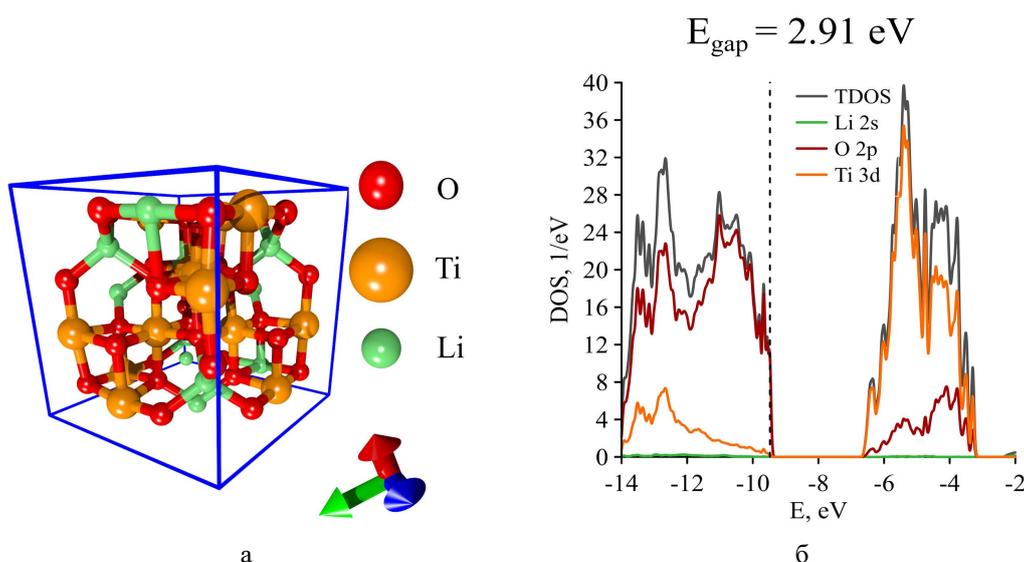


Рис. 1. Элементарная ячейка LTO:
а – атомная структура; б – ПЭС

стрирует проводящие свойства. Также видно, что основные пики на графиках парциальной ПЭС атомов графена и LTO не совпадают, что говорит об отсутствии электронной гибридизации. Таким образом, главный тип взаимодействия между LTO и графеном – ван-дер-ваальсовый.

Различные массовые соотношения между компонентами графен/LTO достигались путем изменения количества слоев графена. Масса четырех графеновых листов равнялась массе одной ячейки LTO. Во всех случаях процесс образования композита был экзотермическим с выделением энергии 1,53–1,71 эВ (см. таблицу). Расстояние между графеном и LTO находилось в диапазоне 2.723–2.754 Е, образования химических связей не наблюдалось. Рост концентрации графена вел к повышению уровня Ферми, что ранее наблюдалось экспериментально [14], а также к увеличению ПЭС на уровне Ферми (рис. 3а). На основе

графика ПЭС были получены зависимости квантовой емкости от приложенного напряжения (рис. 3б). Квантовая емкость отражает изменение накопленного заряда с изменением уровня Ферми [7] и вносит важный вклад в полную емкость низкоразмерных структур, отвечая за нефарадеевские процессы, происходящие в электродах. Из рисунка 3б отчетливо видно, что увеличение концентрации графена снижает значение квантовой емкости при 0В. При снижении напряжения от 0 до –3В квантовая емкость меняется резко, а при увеличении до 3В незначительно. Если считать, что уменьшение напряжения соответствует процессу разряда электрода (литирования), а увеличение напряжения – процессу заряда электрода (делитирования), то можно утверждать, что в натуральных экспериментах для композита графен/LTO нефарадеевский процесс превалирует в процессе разряда электрода, а фарадеевский – в процессе заряда.

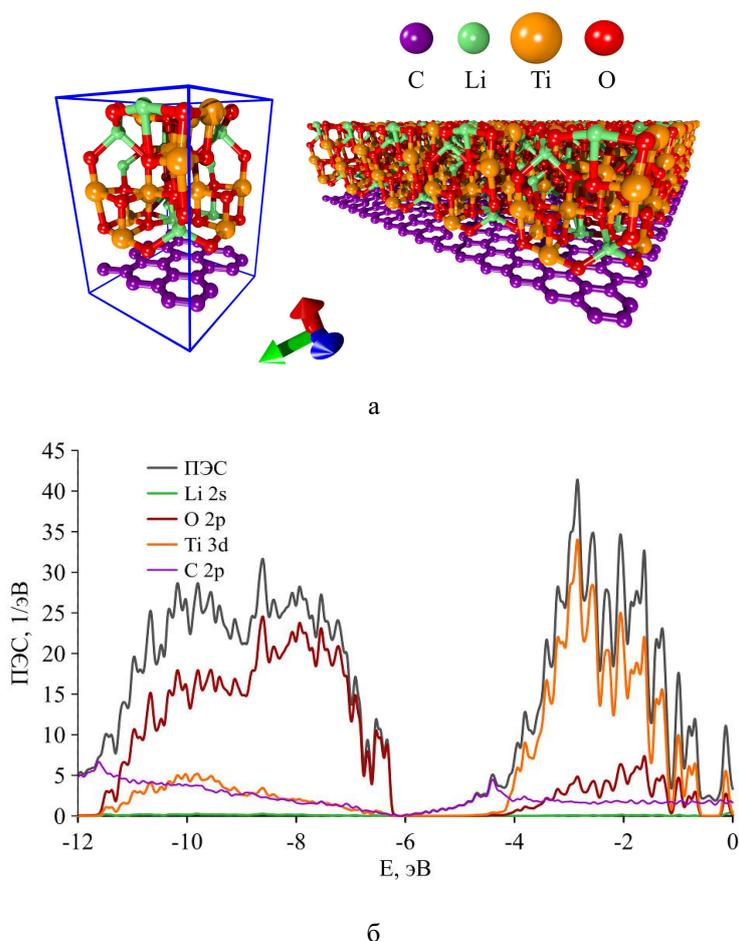


Рис. 2. Элементарная ячейка 2D-пленки графен / LTO:
 а – атомная структура и расширенная ячейка; б – ПЭС

Расчеты методом упругих лент

Метод упругих лент (NEB) позволяет вычислить так называемый путь с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway), который представляет собой наиболее энергетически выгодный путь превращения системы из начального положения в конечное. Нами рассматривался переход атома лития в элементарной ячейке LTO из точки 1 в точку 2 (путь «А») и из точки 2 в точку 3 (путь «Б») (см. рис. 4а).

Расчеты проводились как для двумерной пленки LTO в отсутствие графена, так и для композита графен/LTO. Энергетические профили миграции лития представлены на рисунке 4б. Видно, что энергетические барьеры перехода атома лития в присутствии графена меньше как для пути «А», так и для пути «Б», при этом пути из точки 1 и 2 еще и короче. Данные результаты объясняют экспериментально наблюдаемое увеличение коэффициента диффузии лития при добавлении графена.

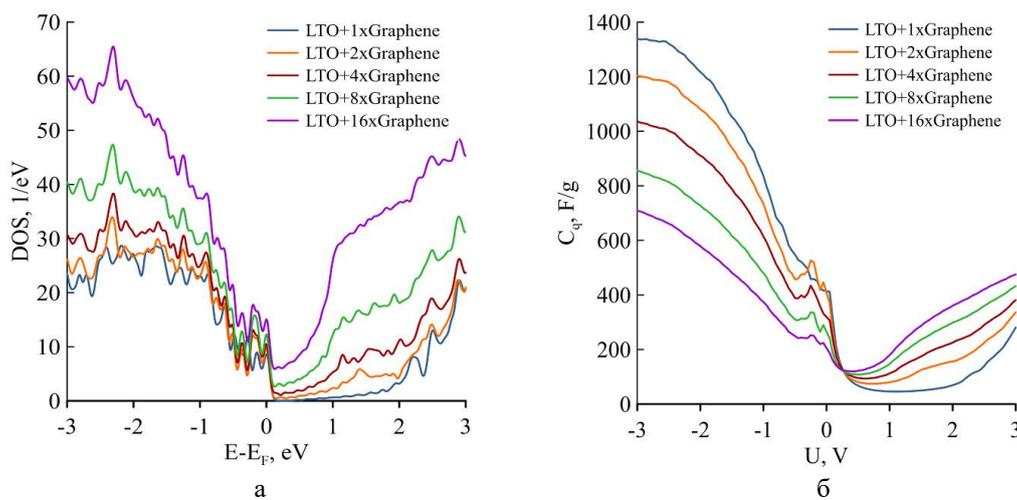


Рис. 3. Электронные свойства композитов графен/LTO с различными концентрациями: а – ПЭС; б – зависимость квантовой ёмкости от приложенного напряжения

Электронные и энергетические свойства композитов графен/LTO с различными массовыми соотношениями

$M(LTO):M(графен)$	Энергия образования, эВ	Уровень Ферми, эВ	Значение ПЭС на уровне Ферми, эВ ⁻¹	Значение квантовой ёмкости при 0В, Ф/г
4,28:1	-1,53	-6,33	8,60	413,88
2,14:1	-1,66	-6,23	9,60	408,27
1,07:1	-1,69	-6,22	10,44	319,32
1:1,87	-1,71	-6,14	12,27	263,47
1:3,74	-1,65	-5,75	15,05	205,50

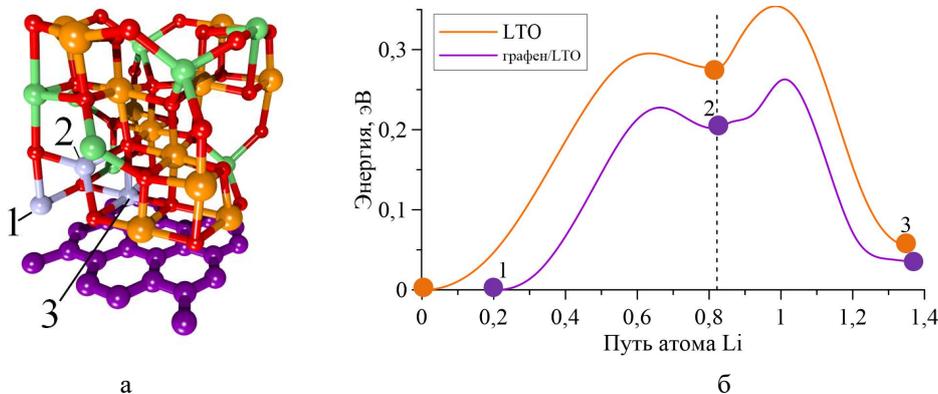


Рис. 4. Миграция атома лития в ячейке LTO и в суперъячейке графен/LTO: а – схема миграции; б – энергетический профиль

Выводы

На основе метода теории функционала плотности впервые были получены суперъячейки композитов графен/ЛТО с различными массовыми соотношениями. Для полученных ячеек рассчитаны электронно-энергетические свойства. Установлено, что добавление графена к элементарной ячейке ЛТО закрывает энергетическую щель в зонной структуре. Увеличение массовой концентрации графена приводит к росту плотности электронных состояний на уровне Ферми и к снижению значения квантовой емкости при 0В. Анализ зависимости квантовой емкости от приложенного напряжения позволяет утверждать, что при использовании композита графен/ЛТО в качестве элементов ХИТ нефарадеевский процесс превалирует в процессе разряда электрода, а фарадеевский – в процессе заряда. Методом упругих лент установлено, что присутствие графена уменьшается активационный барьер перехода атома лития внутри ячейки ЛТО, что объясняет результаты экспериментальных исследований.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа финансировалась Российским научным фондом (проект № 21-73-10091).

The research was funded by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квантовая емкость композита графен/ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в процессе делитирования / В. В. Шунаев [и др.] // Журнал технической физики. – 2024. – № 3. – С. 372. – DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57374.314-23
2. Ab Initio Phase Stability and Electronic Conductivity of the Doped- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode for Li-ion Batteries / P. Tsai [et al.] // *Acta Materialia*. – 2019. – № 175 – P. 196–205. – DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.014
3. Deschanvres, A. Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ / A. Deschanvres, B. Raveau, Z. Sekkal // *Materials Research Bulletin*. – 1971. – № 6. – P. 699–704. – DOI: 10.1016/0025-5408(71)90103-6
4. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U study / S. L. Dudarev [et al.] // *Physical Review B*. – 1998. – № 57. – P. 1505. – DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505

5. Grimme, S. GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – № 27 (15). – P. 1787–1799. – DOI: 10.1002/jcc.20495
6. Henkelman, G. Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths / G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. A. Jynsson // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – № 113. – P. 9901–9904. – DOI: 10.1063/1.1329672
7. Luriiy, S. Quantum Capacitance Devices / S. Luriiy // *Applied Physics Letters*. – 1988. – № 52 (501). – DOI: 10.1063/1.99649
8. Mesoporous Hierarchical Structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene with High Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries / H. Yan [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – № 6 (9). – P. 11360–11366. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01211
9. Ouyang, C. Y. Ab Initio Studies of Structural and Electronic Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel / C. Y. Ouyang, Z. Y. Zhong, M. S. Lei // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – № 9 (5). – P. 1107–1112. – DOI: 10.1016/j.elecom.2007.01.013
10. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – № 77 (18). – P. 3865–3868. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
11. Recent Development and Application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material of Lithium Ion Battery / Yi T.-F. [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2010. – № 71. – P. 1236–1242. – DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.05.001
12. Study of Interaction of BC_n-Type Borocarbon Nanotubes with Alkali Metal Atoms / S. Özen [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – № 49. – P. 10533. – DOI: 10.1088/0022-3727/49/10/105303
13. Tsai, P. Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Defect Spinel for Li Ion Batteries / P. Tsai, W.-D. Hsu, S. Lin // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – № 161. – C. A439. – DOI: 10.1149/2.095403jes
14. Two-Dimensional Graphene-Based $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with Hierarchical Pore Structure and Large Pseudocapacitive Effect as High-Rate and Long-Cycle Anode Material for Lithium-Ion Batteries / X. Chen [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2022. – № 405. – P. 139814. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139814

REFERENCES

1. Shunaev V.V., Petrunin A.A., Ushakov A.V., Glukhova O.E. Kvantovaya emkost' kompozita grafen/ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ v processe delitirovaniya [Quantum

Capacitance of Graphene/Li₃V₂(PO₄)₃ Composite in the Process of Delithiation]. *Zhurnal tehnichej fiziki* [Journal of Technical Physics], 2024, vol. 3, p. 372. DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57374.314-23.

2. Tsai P., Nasara R.N., Shen Y., Liang C., Chang Y., Hsu W.-D., Tran N.T.T., Lin S. Ab initio Phase Stability and Electronic Conductivity of the Doped-Li₄Ti₅O₁₂ Anode for Li-Ion Batteries. *Acta Materialia*, 2019, vol. 175, pp. 196-205. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.014

3. Deschanvres A., Raveau B., Sekkal Z. Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄₀ < X < 0,333. *Materials Research Bulletin*, 1971, vol. 6, pp. 699-704 DOI: 10.1016/0025-5408(71)90103-6

4. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Physical Review B*, 1998, vol. 57, p. 1505. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505

5. Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, no. 27 (15), pp. 1787-1799. DOI: 10.1002/jcc.20495

6. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jynsson H.A. Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 113, pp. 9901-9904. DOI: 10.1063/1.1329672

7. Luriy S. Quantum Capacitance Devices. *Applied Physics Letters*, 1988, no. 52 (501). DOI: 10.1063/1.99649

8. Yan H., Yao W., Fan R., Zhang Y., Luo J., Xu J. Mesoporous Hierarchical Structure of Li₄Ti₅O₁₂/Graphene with High Electrochemical Performance in

Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, no. 6 (9), pp. 11360-11366. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01211

9. Ouyang C.Y., Zhong Z.Y., Lei M.S. Ab initio Studies of Structural and Electronic Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Spinel. *Electrochemistry Communications*, 2007, no. 9 (5), pp. 1107-1112. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.01.013

10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, no. 77 (18), pp. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865

11. Yi T.-F., Jiang L.-J., Shu J., Yue C.-B., Zhu R.-S., Qiao H.-B. Recent Development and Application of Li₄Ti₅O₁₂ as Anode Material of Lithium Ion Battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, vol. 71, pp. 1236-1242. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.05.001

12. Özen S., Senay V., Pat S., Korkmaz S. Optical, Morphological Properties and Surface Energy of the Transparent Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) Thin Film as Anode Material for Secondary Type Batteries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, no. 49, p. 105303. DOI: 10.1088/0022-3727/49/10/105303

13. Tsai P., Hsu W.-D., Lin S. Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Defect Spinel for Li Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, pp. A439. DOI: 10.1149/2.095403jes

14. Chen X., Chen J., Zhou X., You M., Zhang C., Yue W. Two-Dimensional Graphene-Based Li₄Ti₅O₁₂ with Hierarchical Pore Structure and Large Pseudocapacitive Effect as High-Rate and Long-Cycle Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 2022, vol. 405, p. 139814. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139814

**TWO-DIMENSIONAL FILMS BASED ON GRAPHENE / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
COMPOSITE AS A PROMISING MATERIAL
FOR CHEMICAL CURRENT SOURCES**

Vladislav V. Shunaev

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Department of Radio Engineering and Electrodynamics,
Saratov State University
shunaevvv@sgu.ru
Astrakhanskaya St, 83, 410012 Saratov, Russian Federation

Alexandr A. Petrunin

Postgraduate Student, Department of Radio Engineering and Electrodynamics,
Saratov State University
sacha.petrunin@gmail.com
Astrakhanskaya St, 83, 410012 Saratov, Russian Federation

Arseni V. Ushakov

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Department of Physical Chemistry,
Saratov State University
arsenivushakov@yandex.ru
Astrakhanskaya St, 83, 410012 Saratov, Russian Federation

Olga E. Glukhova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Department of Radio Engineering and Electrodynamics,
Saratov State University
glukhovaoe@info.sgu.ru
Astrakhanskaya St, 83, 410012 Saratov, Russian Federation

Abstract. Based on the density functional theory method, supercells of graphene/LTO composites with different mass ratios were obtained for the first time. Electron-energy properties were calculated for the obtained cells. It is found that the addition of graphene to the LTO unit cell closes the energy gap in the zone structure. The increase in the mass concentration of lithium titanate leads to an increase in the density of electronic states at the Fermi level and a decrease in the value of quantum capacitance at 0 volts. The analysis of the dependence of quantum capacitance on the applied voltage allows us to state that when using graphene/LTO composite as elements of HIT, the non-Faraday process prevails in the process of electrode discharge, and the Faraday process prevails in the process of charging. It is found by the elastic band method that the presence of graphene reduces the energy barrier of the lithium atom transition inside the LTO cell, which explains the experimental results. All calculations were performed within the framework of Density Functional Theory (DFT) in the SIESTA 4.1.5 software package. The exchange-correlation interaction was described within the Generalized Gradient Approximation (GGA) of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional using the Grimme correction to describe the van der Waals interaction.

Key words: graphene, lithium titanate, chemical current sources, density functional theory, elastic band method, quantum capacitance, density of electronic states, energy barrier.