Письма в ЖЭТФ, том 124, вып. 7, с. 544 – 551 © 2026 г. 10 октября

Сквозной транспорт щелочных металлов через нанопористый графен

Р. А. Сухачев[+1)], *М. В. Мамонова*[*], *О. А. Княжева*[+], *П. В. Прудников*[+], *А. В. Лавренов*[+]

[+]*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия*

[*]*Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, 644077 Омск, Россия*

Поступила в редакцию 8 июля 2026 г.
После переработки 14 августа 2026 г.
Принята к публикации 29 августа 2026 г.

В работе методом теории функционала плотности исследован процесс сквозной миграции атомов Li, Na и K через нанопористый графен. Показано, что дефекты существенно усиливают адсорбцию щелочных металлов и изменяют энергетические барьеры их транспорта через слой графена. Наличие нанопоры в графене приводит к эффекту аккумуляции, когда снижаются ограничения при сквозном прохождении атомов через углеродную плоскость и возникает область сильного связывания адсорбированных атомов. Анализ TDOS показал, что дефекты изменяют электронную структуру графена. Полученные результаты важны для понимания ионного транспорта в углеродных электродных материалах для Li-, Na- и K-ионных аккумуляторов.

DOI: 10.7868/S3034576626100062

Современные исследования в области литий-, натрий- и калий-ионных аккумуляторов в значительной степени направлены на создание новых и совершенствование уже известных электродных материалов, способных обеспечивать высокую емкость, быстрый перенос ионов и сохранять структурную устойчивость при многократных циклах заряда и разряда [1]. В этом контексте особое внимание уделяется углеродным материалам, поскольку их высокая электронная проводимость, механическая и химическая устойчивость, а также возможность направленной модификации поверхности позволяют эффективно управлять процессами накопления и переноса заряда. Среди таких материалов особое место занимает графен [2]. Благодаря высокой подвижности носителей заряда, большой удельной поверхности и развитой межфазной границе электрод–электролит графен рассматривается как перспективный компонент электрохимических устройств. Вместе с тем практические свойства данного материала определяются не только идеальной однослойной структурой, но и дефектностью, химическим состоянием поверхности, степенью агрегации слоев и др. [3–5].

Взаимодействие щелочных металлов с графеном существенно зависит от состояния его поверхности. В случае графена с однородной структурой адсорбция Li и Na относительно слаба, тогда как вакансии и другие дефекты решетки формируют активные центры адсорбции, вблизи которых возникают более прочные взаимодействия металл–углерод, способствующие локализации адсорбированных атомов (адатомов). В большинстве случаев связь Li–C и Na–C имеет преимущественно ионный характер из-за переноса заряда к графену, однако вблизи вакансий возможен частично ковалентный вклад [6]. Поверхностная миграция Li, Na и K в таком случае определяет перераспределение адатомов, их захват дефектами, прохождение через поры и склонность к кластеризации [7]. Расчеты показывают, что на графене без дефектов щелочные металлы достаточно подвижны, причем степень их подвижности зависит от прочности связывания с поверхностью графена [8]. Экспериментально также установлено, что адатомы Li и K способны мигрировать по поверхности и образовывать кластеры, что приводит к изменениею локального заряда и подвижности носителей заряда в графене [9].

Принципиальное значение для транспорта ионов имеет не только движение адатомов вдоль поверхности, но и возможность их сквозного прохождения через графеновую решетку или дефектные области. В отличие от поверхностной миграции, сквозное прохождение ионов через идеальную гексагональную решетку однослойного графена является значительно более сложным процессом. Экспериментально показано, что графен без дефектов с размером гексаго-

[1)]e-mail: sukhachevra@ihcp.ru

нального кольца 0.284 нм практически непроницаем, тогда как появление вакансий размером 0.246 нм и нанопор размером 0.567 нм обеспечивает селективный ионный транспорт. При этом сквозная миграция определяется не только самим наличием вакансии или поры, но и размером такой области, топологией дефекта и химической модификацией краев поры, к примеру наличием функциональных групп[10]. Особое значение имеют дефекты с увеличенными углеродными кольцами, так как такие структуры могут сохранять низкую проницаемость для молекул, но становиться транспортными каналами для ионов лития вследствие пониженной электронной плотности в центральной области дефекта и уменьшения энергетического барьера, т.е. энергии, необходимой для прохождения малых ионов через дефект [11]. Поэтому топология дефекта является одним из ключевых факторов, определяющих транспорт ионов через однослойный графен.

В данной работе методом теории функционала плотности [12, 13] исследуется транспорт атомов Li, Na и K сквозь слой графена с различной дефектностью: без дефектов (Pure), с одноатомной вакансией (SV) и с нанопорой (Nanopore). Сравнение этих металлов позволяет оценить влияние атомного радиуса и характера взаимодействия с поверхностью графена на адсорбционные свойства и энергетические барьеры сквозной миграции. Диаметры атомов составляют 0.304 нм для Li, 0.380 нм – для Na и 0.454 нм – для K. Полученные результаты могут быть использованы для понимания механизмов ионного переноса в электродных материалах, содержащих графеноподобные структуры, а также для проектирования углеродных материалов с улучшенными транспортными свойствами для литий-, натрий- и калий-ионных аккумуляторов.

Моделирование исследуемых систем осуществлялось с использованием программного комплекса VASP[14, 15] и надстройки CI-NEB [16]. при учете периодичности суперъячейки. Структуры графена без дефектов, графена с одноатомной вакансией и графена с нанопорой моделировались с использованием периодической суперъячейки размером 4×4 (рис. 1). Размер выбранной суперъячейки обоснован моделированием сквозной миграции. В отличие от поверхностной диффузии, где критически важен размер суперъячейки для исключения взаимодействия адсорбата со своими периодическими образами, сквозной транспорт локализован в вертикальной плоскости поры. Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием приближения обобщенного градиента [17]. Энергия обрезания, определяющая размер базисного набора плоских волн, составляла 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с использованием сетки $4 \times 4 \times 1$ по схеме Monkhorst–Pack [18]. Атомные структуры релаксировались до достижения сходимости по полной энергии 0.00001 эВ, при этом максимальное число шагов оптимизации составляло 100. Электронные состояния описывались с использованием размытия Гаусса с шириной 0.2 эВ. Дисперсионные взаимодействия учитывались с помощью ван-дер-ваальсовой поправки DFT-D3 [19]. В данной работе расчет энергетических характеристик транспорта щелочных металлов выполнялся без учета спиновой поляризации. Предварительные оценки включения спиновой поляризации показали изменение энергии адсорбции Li на графене с –1.306 эВ до –1.133 эВ, что не оказывает критического влияния на величины энергетических барьеров, поскольку все исследуемые конфигурации рассчитаны в едином приближении. Однако следует отметить, что учет адсорбционных характеристик на дефектной углеродной поверхности требует использования спин-поляризованного подхода [20].

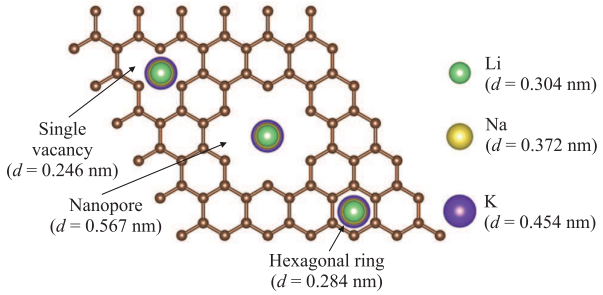

Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура графена с разными типами дефектов и возможными положениями адсорбции атомов щелочных металлов Li, Na и K. Цветовая маркировка соответствует атомам металлов: Li – зеленый, Na – желтый, K– фиолетовый

Энергия адсорбции рассчитывалась по формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Me+Graphene}} - E_{\text{Graphene}} - E_{\text{Me}}, \qquad (1)$$

где $E_{\text{Me+Graphene}}$ – полная энергия системы после адсорбции атома щелочного металла на графене, E_{Graphene} – листа графена, а E_{Me} – энергия изолированного атома металла Me, где Me = Li, Na, K. При таком определении отрицательные значения E_{ads} соответствуют энергетически выгодной адсорбции.

Рассчитанные значения энергии адсорбции атомов Li, Na и K представлены на рис. 2. Отрицательные значения E_{ads} во всех рассмотренных системах указывают на устойчивое связывание атомов щелочных металлов с поверхностью графена. Для чистого

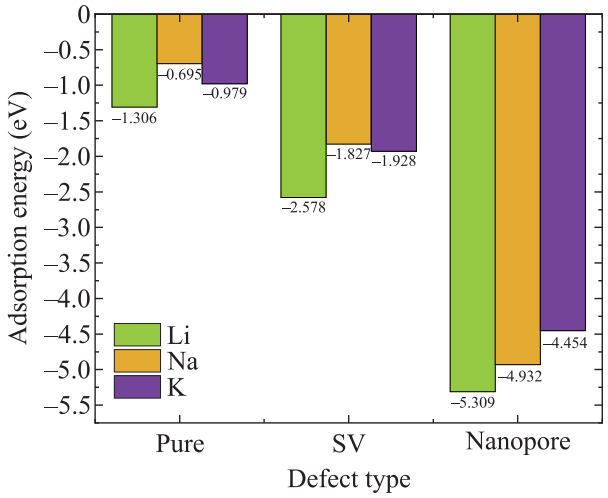

Рис. 2. (Цветной онлайн) Энергии адсорбции атомов Li, Na и K на чистом графене (Pure), графене с одноатомной вакансией (SV) и графене с нанопорой (Nanopore)

графена энергия адсорбции составляет –1.306 эВ для Li, –0.695 эВ – для Na и –0.979 эВ – для K, что свидетельствует о наиболее сильном взаимодействии Li с ненарушенной гексагональной матрицей, обусловленном его малым атомным радиусом, меньшим расстоянием до поверхности графена и более эффективной передачей заряда графену. На идеальной поверхности графена переданная от адатома электронная плотность распределяется по делокализованной π-электронной системе и не локализуется на отдельной связи углерод–металл. Поэтому взаимодействие щелочного металла с чистым графеном имеет преимущественно ионный характер с небольшим ковалентным вкладом, что согласуется с относительно высокой подвижностью адатомов на поверхности без дефектов.

Введение одноатомной вакансии приводит к заметному увеличению модуля энергии адсорбции, в частности для SV-графена значения E_{ads} составляют: –2.578 эВ – для Li, –1.827 эВ – для Na и –1.928 – K (рис. 2). По сравнению с чистым графеном энергия связывания возрастает, что указывает на формирование более активного центра адсорбции в области вакансии. Усиление адсорбции связано с появлением ненасыщенных связей и локализованных электронных состояний вблизи дефекта, которые способствуют более сильному и частично ковалентному взаимодействию адатома с окружающими атомами углерода. Наиболее сильное связывание наблюдается для графена с нанопорой, где энергия адсорбции равна –5.309 эВ для Li, –4.932 эВ – для Na и –4.454 эВ – для K. Полученные результаты показывают, что дефекты, особенно нанопоры, существенно повышают адсорбционную способность графена по отношению к Li, Na и K, однако слишком сильное связывание может ограничивать подвижность адатомов. В контексте материалов для электродов это особенно важно на начальных циклах работы аккумуляторов, поскольку сильное связывание ионов на дефектных или пористых участках углеродной структуры может способствовать их частичному захвату и необратимой потере емкости [21]. Рассчитанные значения энергии адсорбции для всех типов атомов приведены в табл. 1. Сравнение с результатами других работ для однородного [8] и SV-графена [8] демонстрирует удовлетворительное согласие.

Для систем с литием и натрием традиционно использовались псевдопотенциалы без явного учета внутренних электронов. Однако для калия, из-за высокой поляризуемости его электронной оболочки, применяются разного вида потенциалы. Поэтому для процесса адсорбции K в работе было проведено сравнительное исследование двух доступных вариантов: K_{pv} (с включением близких к валентным p-электронов) и K_{sv} (с дополнительным учетом глубоких s-электронов). Полученные значения энергии адсорбции составили $E^{p}_{\text{ads}} = -0.979$ и $E^{s}_{\text{ads}} = -0.999$ соответственно. Разница между результатами составляет 0.02 эВ, что говорит о достаточной точности потенциала K_{pv}. Использование K_{pv} позволяет избежать роста вычислительных затрат, что важно при дальнейшем масштабировании расчетной системы.

Первоначально для описания сквозной миграции атомов Li, Na и K через листы графена были выполнены расчеты с полной релаксацией атомов щелочных металлов и графена вдоль пути миграции. Начальная и конечная конфигурации задавались до проведения структурной релаксации и соответствовали расположению атомов в адсорбционных позициях относительно центра гексагонального кольца, одноатомной вакансии и нанопоры по разные стороны графенового листа. Исходное расстояние от атома до поверхности графена составляло 1.7 Å для Li и 2.3 Å для Na и K, что обусловлено различием атомных размеров исследуемых щелочных металлов. Однако для графена с нанопорой сквозной путь прохождения через пору не сохранялся, поскольку в процессе релаксации атомы щелочных металлов притягивались к краевым атомам углерода и локализовались в области дефекта. Следовательно, нанопора выступает не только как транспортный канал, но и как глубокий адсорбционный центр. Это подтверждается рассчитанными энергиями адсорбции: для графена с нанопорой получены наименьшие значения энергии

Таблица 1. Энергии адсорбции E_{ads}, эВ

Metal	Pure		SV		Nanopore	
	Calculated	Literature	Calculated	Literature	Calculated	Literature
Li	–1.306	–1.23 [22]	–2.578	–2.72 [8]	–5.309	—
Na	–0.695	–0.64 [22]	–1.827	–2.03 [8]	–4.932	—
K	–0.979	–1.13 [23]	–1.928	–2.14 [8]	–4.454	—

адсорбции, свидетельствующие о наиболее сильном связывании атомов щелочных металлов среди всех рассмотренных графеновых структур.

Расчеты с частичным ограничением движения атомов проводились в схеме, при которой атомам во время релаксации разрешалось смещение в плоскости x и y, тогда как движение вдоль направления z было запрещено. Такой подход использовался для анализа прохождения через гексагональное кольцо чистого графена, одноатомную вакансию или нанопору, где релаксированный NEB-расчет не давал непрерывного пути миграции из-за притяжения атома к дефектным краям и локализации в области нанопоры. Исследование адсорбционных свойств показало, что нанопора эффективно удерживает щелочной металл, тем самым создавая препятствие для обратимого процесса заряда–разряда. Принудительное ограничение релаксации позволило построить энергетический профиль и оценить величину барьера, который необходимо преодолеть иону для выхода из поры. Полученное значение является ориентиром для последующей компенсации удерживающего эффекта путем допирования краев поры азотом или другими химическими соединениями с целью обеспечения обратимого транспорта щелочных металлов.

Прохождение атомов щелочных металлов через идеальное гексагональное кольцо чистого графена сопровождается высокими энергетическими барьерами (рис. 3). В релаксированном случае максимальные значения барьеров составляют 7.813 эВ для Li, 21.710 эВ – для Na и 42.224 эВ – для K, тогда как в частично ограниченной конфигурации они равны 7.806, 21.618 и 41.954 эВ соответственно. Полученная величина для лития хорошо согласуется с результатами работы [24], где для миграции Li сквозь слой графена обнаружен барьер около 7.55 эВ. Величины барьеров для Na и K сопоставимы со значениями для внедрения атомов в углеродные нанотрубки (40 эВ – для Na и 90 эВ – для K) [25]. Оба набора результатов лежат в диапазоне нескольких десятков эВ, что подтверждает исключительно высокое сопротивление проникновению атомов сквозь гексагональную углеродную матрицу. Сквозная миграция атомов Li, Na и особенно K через слой чистого графена энергетически крайне затруднена и практически невозможна при обычных условиях.

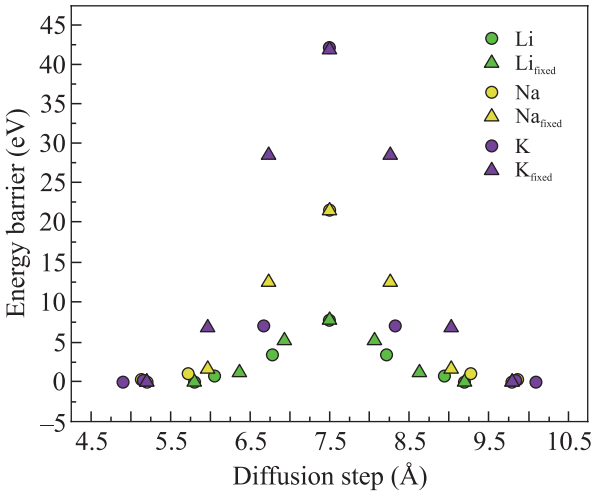

Рис. 3. (Цветной онлайн) Относительные энергии сквозной миграции атомов Li, Na и K через графен без дефектов. Кругами показаны результаты для релаксированных конфигураций, треугольниками – ограниченно релаксированных

Введение одноатомной вакансии существенно снижает барьеры сквозной миграции за счет локального расширения углеродной сетки (рис. 4). Максимальные значения барьеров для SV-графена в релаксированном случае составляют 3.985 эВ для Li, 8.667 эВ – для Na и 13.615 эВ – для K, тогда как в частично ограниченной конфигурации они равны 3.890, 7.727 и 13.512 эВ соответственно. Близким аналогом к рассмотренной здесь одноатомной вакансии является дивакансия, характерный размер которой составляет 0.3 нм, тогда как диаметр одноатомной вакансии в настоящей работе равен 0.246 нм. Относительная энергия миграции Li через дивакансию равна 2.36 эВ [26], а для Na – 6.08 эВ [27]. Таким образом, и одноатомная вакансия, и дивакансия радикально снижают барьер миграции по сравнению с чистым графеном. Несмотря на это, одноатомная вакансия не устраняет энергетическое препятствие полностью. На это указывают все еще высокие значения барьеров, особенно для Na и K, что связано с взаимодействием атомов металла с

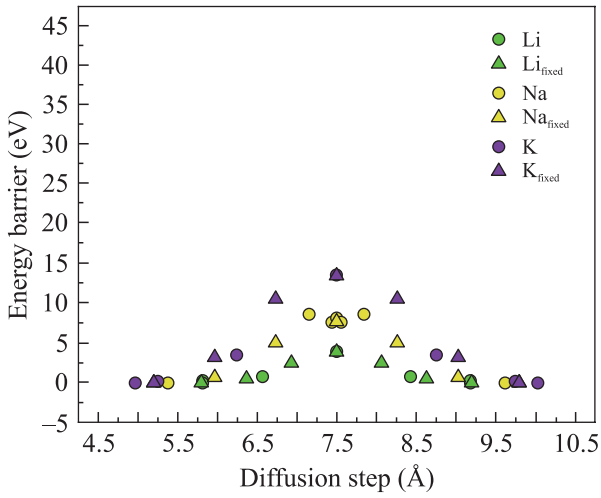

Рис. 4. (Цветной онлайн) Относительные энергии сквозной миграции атомов Li, Na и K через графен с одноатомной вакансией. Кругами показаны результаты для релаксированных конфигураций, треугольниками – ограниченно релаксированных

краевыми атомами углерода. В частности, ненасыщенные связи и локализованные электронные состояния вблизи дефекта повышают химическую активность краевых атомов углерода, поэтому вакансия может одновременно снижать барьер прохождения и стабилизировать адатом в области дефекта.

Энергетические профили миграции Li, Na и K в графене с нанопорой (конфигурация с фиксированными стенками) не демонстрируют положительного барьера относительно начального состояния, минимумы энергии составляют –1.460, –1.839 и –0.720 эВ для Li, Na и K соответственно (рис. 5). Отрицательные значения указывают на то, что промежуточные состояния энергетически выгоднее начального, соответствующего положению иона у края нанопоры (начальная конфигурация). Таким образом, перенос атомов через нанопору вдоль рассматриваемой траектории не сопровождается преодолением энергетического барьера относительно исходной конфигурации, ион самопроизвольно смещается в область поры, соответствующую минимуму энергии. Профиль миграции может быть охарактеризован как потенциальная яма, барьер входа отсутствует, тогда как выход иона из поры требует затрат энергии, эквивалентных глубине ямы (1.460, 1.839 и 0.720 эВ соответственно). Следует отметить, что рассматриваемая модель не учитывает полную структурную релаксацию системы, поэтому полученные значения следует трактовать как оценку энергетического профиля. Тем не менее результаты указывают, что формирование нанопор или дефектов в графене может существенно снижать геометрические и энергетические ограничения для транспорта по сравнению с идеальным и SV-графеном. Дополнительно наблюдается энергетически выгодная локализация щелочных металлов в области нанопоры, обусловленная стабилизацией за счет взаимодействия на границе раздела металл–углерод. В результате нанопоры могут выступать центрами накопления атомов с предпочтительной энергетической локализацией [28].

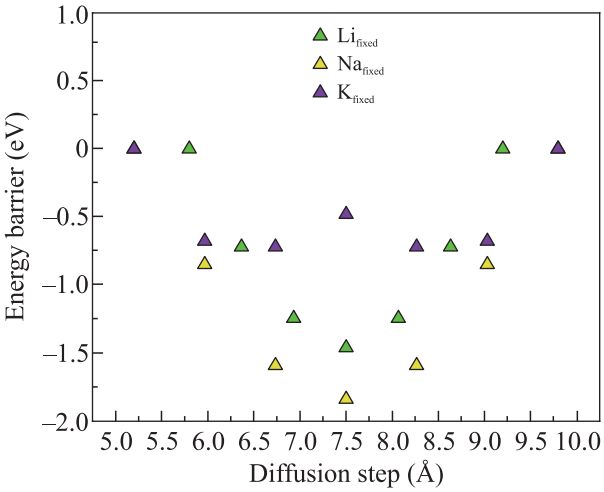

Рис. 5. (Цветной онлайн) Относительные энергии сквозной миграции атомов Li, Na и K через графен с нанопорой

В релаксированных расчетах сквозное прохождение Li и Na через нанопору фактически не реализуется, так как атомы смещаются к краевым атомам углерода и локализуются в области дефекта. В релаксированных NEB-расчетах изображения вдоль траектории не обязательно следуют в порядке монотонного изменения координаты z, поскольку атомы металла могут дополнительно смещаться в плоскости графена к энергетически выгодным положениям у краев нанопоры. Это связано с высокой химической активностью краев, наличием ненасыщенных связей и большим, по сравнению со случаем одноатомной вакансии, количеством локализованных электронных состояний. Поэтому нанопора выступает не только как возможный канал транспорта ионов, но и как область сильного связывания. Полученная тенденция величины барьера $E_b(\mathrm{K}) < E_b(\mathrm{Na}) < E_b(\mathrm{Li})$ при сквозной миграции сквозь пору подтверждается при конечных температурах экспериментально [29].

Дополнительное декорирование нанопоры атомами азота усиливает эффект аккумуляции: адсорбция атома K усиливается с –4.454 до –5.014 эВ при практически неизменном барьере сквозной миграции калия.

Анализ полной плотности состояний (TDOS) показывает, что наличие одноатомной вакансии и нанопоры заметно изменяет электронную структуру систем Li-, Na- и K-графен (рис. 6). В рассматриваемом энергетическом диапазоне от -5 до $+5$ эВ максимальное значение TDOS для Li наблюдается в системе с гексагональным кольцом (Li-HH) и составляет около 0.147 сост./эВ. Для Li с одноатомной вакансией максимальная TDOS снижается до 0.134 сост./эВ, тогда как в системе с нанопорой она составляет около 0.117 сост./эВ. Для Na максимальное значение TDOS также характерно для графена с гексагональным кольцом и достигает 0.146 сост./эВ. При введении одноатомной вакансии максимальная TDOS составляет около 0.143 сост./эВ, а для нанопористого графена снижается до 0.128 сост./эВ. В случае K наиболее высокая TDOS наблюдается в системе с гексагональным кольцом и составляет около 0.167 сост./эВ, тогда как для одноатомной вакансии и нанопоры максимальные значения снижаются до 0.157 и 0.122 сост./эВ соответственно. Таким образом, для всех трех щелочных металлов прослеживается общая тенденция к снижению максимальной плотности состояний при переходе от гексагонального кольца к структурам с дефектами, причем наиболее существенное уменьшение наблюдается для нанопористого графена. Для Li, Na и K максимумы TDOS в исследуемом диапазоне расположены преимущественно в положительной области энергий и составляют около 4.08 эВ для Li-HH, 3.40 эВ – для Na-HH и 3.16 эВ – для K-HH. Для систем с одноатомной вакансией максимумы смещаются к более высоким энергиям и находятся вблизи 4.30 эВ для Li, 4.66 эВ – для Na и 4.35 эВ – для K. В нанопористых системах наиболее высокие пики расположены около 4.92 эВ для Li, 4.76 эВ – для Na и 4.76 эВ – для K.

При этом существенным является поведение TDOS вблизи уровня Ферми. Для всех рассмотренных конфигураций сохраняется ненулевая плотность состояний при E_F, что свидетельствует о наличии электронных состояний, способных участвовать в переносе заряда. Особенно заметно увеличение TDOS вблизи уровня Ферми при введении одноатомной вакансии: для Li значение TDOS около E_F возрастает примерно до 0.088 сост./эВ по сравнению с 0.022 сост./эВ для Li-HH, а для Na – до 0.069 сост./эВ по сравнению с 0.024 сост./эВ для Na-HH. Для нанопористых структур также наблюдается увеличение плотности состояний вблизи уровня Ферми по сравнению с системами с гексагональным кольцом. В случае K влияние дефектов проявляется иначе: для K-HH максимальная TDOS имеет наибольшее

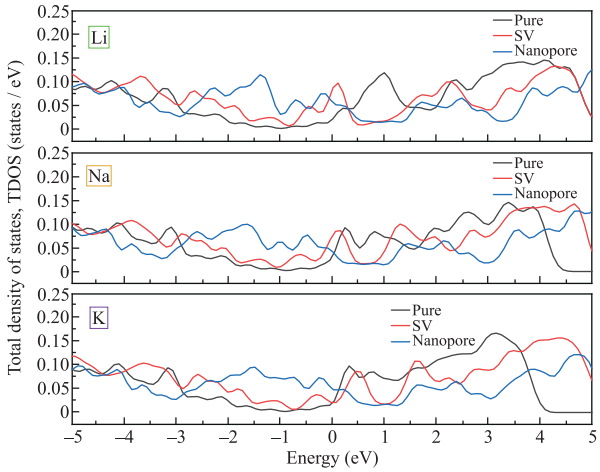

Рис. 6. (Цветной онлайн) Полная плотность состояний (TDOS) для атомов Li, Na и K, адсорбированных на чистом графене, графене с вакансией и графене с нанопорой

значение среди рассмотренных систем и составляет около 0.167 сост./эВ, однако при введении одноатомной вакансии и нанопоры она уменьшается. При этом нанопора приводит к заметному увеличению плотности состояний непосредственно вблизи уровня Ферми – до 0.048 сост./эВ против 0.015 сост./эВ для K-HH. Это указывает на существенное влияние геометрии дефекта на электронные состояния калия и в случае нанопоры приводит к увеличению электронной проводимости.

В целом результаты TDOS свидетельствуют о том, что нанопористость графена существенно влияет на электронную структуру систем Li-, Na- и K-графен. Наличие дефектов приводит не только к изменению максимальной плотности состояний, но и к перераспределению электронных состояний вблизи уровня Ферми. Для K заметный вклад в область уровня Ферми вносит нанопористая структура. Сохранение ненулевой плотности состояний вблизи уровня Ферми во всех исследованных системах указывает на возможность участия соответствующих электронных состояний в процессах переноса заряда. Полученные результаты подтверждают, что характер влияния дефектов определяется как типом дефекта, так и природой адсорбированного щелочного металла, что имеет значение для понимания электронных свойств углеродных материалов, применяемых в Li-, Na- и K-ионных аккумуляторах.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. C. S. Bongu, S. Tasleem, M. R. Krishnan, and E. H. Alsharaeh, "Graphene-based 2D materials for rechargeable batteries and hydrogen production and storage: a critical review", Sustainable Energy Fuels **8**, 4039 (2024).
2. P. K. Sahoo, N. Kumar, A. Jena, S. Mishra, C.-P. Lee, S.-Y. Lee, and S.-J. Park, "Recent progress in graphene and its derived hybrid materials for high-performance supercapacitor electrode applications", RSC Adv. **14**, 1284 (2024).
3. M. Mazloum-Ardakani, H. Mohammadian-Sarcheshmeh, H. Naderi, F. Farbod, and F. Sabaghian, "Fabrication of a high-performance hybrid supercapacitor using a modified graphene aerogel/cerium oxide nanoparticle composite", J. Energy Storage **26**, 100998 (2019).
4. V. D. Nithya, "A review on holey graphene electrode for supercapacitor", J. Energy Storage **44**, 103380 (2021).
5. L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, and Y. Chen, "Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors", Sci. Rep. **3**, 1408 (2013).
6. N. Dimakis, I. Salas, L. Gonzalez, O. Vadodaria, K. Ruiz, and M. I. Bhatti, "Li and Na adsorption on graphene and graphene oxide examined by density functional theory, quantum theory of atoms in molecules, and electron localization function", Molecules **24**, 754 (2019).
7. J. Cottom, Q. Cai, and E. Olsson, "Vacancy enhanced Li, Na, and K clustering on graphene", Sustainable Energy Fuels **9**, 2813 (2025).
8. E. Olsson, G. Chai, M. Dove, and Q. Cai, "Adsorption and migration of alkali metals (Li, Na, and K) on pristine and defective graphene surfaces", Nanoscale **11**, 5274 (2019).
9. S. Woo, S. Hemmatiyan, T. D. Morrison, K. D. D. Rathnayaka, I. F. Lyuksyutov, and D. G. Naugle, "Temperature-dependent transport properties of graphene decorated by alkali metal adatoms (Li, K)", Appl. Phys. Lett. **111**, 263502 (2017).
10. S. C. O'Hern, M. S. H. Boutilier, J.-C. Idrobo, Y. Song, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, and R. Karnik, "Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes", Nano Lett. **14**, 1234 (2014).
11. E. Griffin, L. Mogg, G.-P. Hao et al. (Collaboration), "Proton and Li-ion permeation through graphene with eight-atom-ring defects", ACS Nano **14**, 7280 (2020).
12. P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
13. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
14. G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
15. G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
16. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths", J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
18. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
19. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
20. L. Si, Y. Yang, Y. Wang, Q. Wu, R. Huang, H. Yan, M. Mu, F. Liu, and S. Zhang, "A first-principles study of lithium adsorption and diffusion on graphene and defective-graphene as anodes of Li-ion batteries", Coatings **16**, 52 (2026).
21. A. Beda, C. Vaulot, F. Rabuel, M. Morcrette, and C. M. Ghimbeu, "The role of specific and active surface areas in optimizing hard carbon irreversible capacity loss in sodium ion batteries", Energy Adv. **1**, 185 (2022).
22. I. A. Pašti, A. Jovanović, A. S. Dobrota, S. V. Mentus, B. Johansson, and N. V. Skorodumova, "Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements – From PBE to non-local functionals", Appl. Surf. Sci. **436**, 433 (2018).
23. T. Wang, Q. Li, Q. Feng, Y. Miao, T. Li, J. Qi, F. Wei, Q. Meng, Y. Ren, B. Xiao, X. Xue, Y. Sui, and Z. Sun, "Carbon defects applied to potassium-ion batteries: a density functional theory investigation", Nanoscale **13**, 13719 (2021).
24. Y. Li, G. Zhou, J. Li, J. Wu, B.-L. Gu, and W. Duan, "Lithium intercalation induced decoupling of epitaxial graphene on SiC(0001): electronic property and dynamic process", J. Phys. Chem. C **115**, 23992 (2011).
25. A. A. Farajian, K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Maruyama, and Y. Kawazoe, "Ab initio study of dopant insertion into carbon nanotubes", J. Chem. Phys. **111**, 2164 (1999).
26. F. Yao, F. Güneş, H. Q. Ta, S. M. Lee, S. J. Chae, K. Y. Sheem, C. S. Cojocaru, S. S. Xie, and Y. H. Lee, "Diffusion mechanism of lithium ion through basal plane

of layered graphene", J. Am. Chem. Soc. **134**, 8646 (2012).

27. W. Wan and H. Wang, "First-principles investigation of adsorption and diffusion of ions on pristine, defective and B-doped graphene", Materials **8**, 6163 (2015).
28. A. Vasileiadis, Y. Li, Y. Lu, Y.-S. Hu, and M. Wagemaker, "Role of defects, pores, and interfaces in deciphering the alkali metal storage mechanism in hard carbon", ACS Appl. Energy Mater. **6**, 127 (2023).
29. K. Zhao, W.-C. Lee, M. Rezaei, H.-Y. Chi, S. Li, L. F. Villalobos, K.-J. Hsu, Y. Zhang, F.-C. Wang, and K. V. Agrawal, "Tuning pore size in graphene in the angstrom regime for highly selective ion–ion separation", ACS Nano **18**, 5571 (2024).